

本認証標準物質の使い方

ISO/IEC 17025:2005 (JIS Q 17025:2005)¹⁾では、認証標準物質を用いて試験所の日常の内部品質管理又は試験所が開発した試験方法の妥当性確認を実施することが推奨されている。ここで、認証標準物質を用いた試験成績の真度評価の一例として、当センターにおいて採用している内部品質管理方法 (I) 及び ERM アプリケーションノート⁴⁾で示されている方法 (II) を紹介する。

なお、試験所が開発した試験方法 (粉末肥料中及び固形肥料中の有効態成分の抽出方法を除く、測定方法に関する開発のみに限定) の妥当性確認にあつては肥料等試験法における試験法の妥当性確認の手順⁵⁾を参考にされたい。

I 警戒線及び処置線による妥当性確認

内部品質管理のために実施した併行試験の繰返し数 (n)、認証値 (μ)、共同試験の結果より得られた室内標準偏差 (s_W) 及び室間再現標準偏差 (s_R) を用いて (a) 式、(b1) 式及び (c1) 式により、技能評価のための標準偏差、警戒線及び処置線を求める²⁾。なお、併行試験のそれぞれの試験値 (又は管理値) を用いる場合は、繰返し数 (n) を $n=1$ とし、警戒線 ((b2) 式) 及び処置線 ((c2) 式) を算出する。

品質管理成績が処置線の範囲を超えた場合は、その一連の試験を不適合とし、再試験を実施することが望まれる。2回連続してその品質管理成績が警戒線の範囲を超えた場合は、2回目の試験を不適合とし、再試験を実施することが望まれる³⁾。

$$\text{技能評価のための標準偏差 } (\sigma) = \sqrt{(s_R^2 - s_W^2) + \frac{s_W^2}{n}} \quad \dots (a)$$

$$\text{平均値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times \sigma \quad \dots (b1)$$

$$\text{単一の試験値に対する警戒線} = \mu \pm 2 \times s_R \quad \dots (b2)$$

$$\text{平均値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times \sigma \quad \dots (c1)$$

$$\text{単一の試験値に対する処置線} = \mu \pm 3 \times s_R \quad \dots (c2)$$

表 肥料認証標準物質B (FAMIC-B-14)の警戒線、処置線

成分	認証値 (μ)	拡張不確かさ ($U_{95\%}$)	室内標準偏差 S_W	室間再現標準偏差 S_R	単一試験 ($n=1$)				併行試験 (平均値: $n=2$)			
					下方処置線	下方警戒線	上方警戒線	上方処置線	下方処置線	下方警戒線	上方警戒線	上方処置線
	(%) ¹⁾	(%) ¹⁾	(%) ¹⁾	(%) ¹⁾	(%) ¹⁾	(%) ¹⁾	(%) ¹⁾	(%) ¹⁾	(%) ¹⁾	(%) ¹⁾	(%) ¹⁾	(%) ¹⁾
A-N	8.06	± 0.03	0.04	0.07	7.84	7.91	8.21	8.28	7.85	7.92	8.20	8.26
S-P ₂ O ₅	9.18	± 0.04	0.04	0.09	8.91	9.00	9.36	9.45	8.92	9.01	9.36	9.44
W-P ₂ O ₅	6.70	± 0.03	0.03	0.06	6.51	6.57	6.83	6.89	6.52	6.58	6.82	6.88
W-K ₂ O	8.32	± 0.06	0.06	0.13	7.93	8.06	8.58	8.71	7.95	8.08	8.57	8.69
水分(参考)	0.69	± 0.04	0.03	0.08	0.45	0.53	0.85	0.93	0.45	0.53	0.85	0.92
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
As	2.87	± 0.11	0.15	0.24	2.14	2.39	3.35	3.59	2.22	2.43	3.30	3.52
Cd	4.23	± 0.14	0.09	0.28	3.41	3.68	4.78	5.06	3.43	3.70	4.77	5.03
Ni	37.9	± 1.7	0.8	3.0	28.9	31.9	43.9	46.9	29.0	32.0	43.8	46.7

1) 質量分率

II 測定値と認証値の比較による妥当性確認

内部品質管理のために実施した併行試験の繰返し数 (n) 並びに認証値 (μ)、拡張不確かさ ($U_{95\%}$) を用いて (d) 式が成り立てば、平均測定値と認証値に有意差はないとされる。

$$|\mu - X_{\text{meas}}| \leq 2 \sqrt{\left(\frac{U_{95\%}}{2}\right)^2 + u_{\text{meas}}^2} \quad \dots (d)$$

X_{meas} : 測定の平均値

u_{meas} : 測定の不確かさ = 測定の標準偏差 / \sqrt{n}

測定の不確かさ (u_{meas}) を推定するために、測定の標準偏差について以下のような近似方法がある。

- ① 試験室内再現性の標準偏差をおおよその推定値とすることができる。
- ② 共同試験の結果より得られた室内標準偏差 (s_W) を用いることができる。この場合、試験室が本認証標準物質における共同試験に参加した試験室と同程度の能力を有すると確認された後に使用できる。
- ③ 長期間にわたる測定より求めた標準偏差をおおよその推定値とすることが出来る。ただしこの推定値は測定の不確かさを過小評価することとなり、常に一方方向に偏りがある試験成績の場合には厳しい確認方法となってしまうので注意が必要である。

【参考規格及び文献】

- 1) ISO/IEC 17025 (2005): “General requirements for the competence of testing and calibration laboratories” (JIS Q 17025 :2005, 「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」)
- 2) ISO 13528 (2005): “Statistical method for use in proficiency testing by inter laboratory comparisons” (JIS Z 8405 : 2008, 「試験所間比較による技能試験のための統計的方法」)
- 3) Thompson, M. Wood, R.: Harmonized Guidelines for Internal Quality Control in Analytical Chemistry Laboratories, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (4), 649~666 (1995)

- 4) Thomas Linsinger : “Comparison of a measurement result with the certified value”, European Reference Materials' application note 1 , European Commission - Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
- 5) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2014)
<http://www.famic.go.jp/ffis/obj/shikenho_2014.pdf>