

日本分析化学会が頒布する標準物質の有効保存期間と有効保存期限について

日本分析化学会では、以下に述べる考え方で有効保存期間と有効保存期限を導き出している。

標準物質の寿命 (life time) は、JIS Q 0035:2008 (ISO Guide 35:2006) の 3.12 に規定されているように、「標準物質の特性の安定性を持続できる期間」である。寿命は、標準物質の種類により主に次の①～③に分類することができる。

- ① 標準ガスや標準液などのように一定期間を経過すると濃度が変化し、不確かさの範囲を超えてしまう標準物質は、頻繁に繰り返し生産されるため、予め確認されたデータをもとに寿命が決められる。
- ② 金属材料などの標準物質は、材料の変質が極めて少ないため、研磨・洗浄などにより標準物質の表面汚染を除去処理すれば半永久的に使用できるので、寿命を設定する必要がない。
- ③ 上記以外で新しく開発された標準物質は、寿命が判明していないため、仮の寿命を設定しながら順次寿命を延長していく。

また、同規格の 3.13 には標準物質の保管期限 (shelf life) が規定され、「標準物質生産者がその安定性を保証する期間」となっている。この寿命と保管期限を決定するために、認証を行う前に行うべき安定性試験については、JIS Q 0035:2008 (ISO Guide 35:2006) の 8.1 項から 8.3 項で説明されており、実験計画に基づき安定性試験を行い、保管期限を設定し、標準物質の寿命を決定することになっている。

一方、日本分析化学会が開発した標準物質については、③のケースが多く、いつまで安定なのかが事前にわからないため、安定性のモニタリングを行いながら頒布している。モニタリング期間中にその安定性が確認できた場合は、JIS Q 0035:2008 (ISO Guide 35:2006) 8.4 項の 図 4 半連続的安定性試験を参考にして標準物質の安定性が持続できると思われる期間を決定しており、これを有効保存期間としている^(注1)。

- (1) 図 1 に安定性のモニタリングから有効保存期間を導き出す例を示す。すなわち、モニタリング期間中の安定性試験の結果、安定であることが確認できれば、それまでの期間を安定性確認期間とする。その期間と同等な期間を追加の保存期間とし、安定性確認期間と合わせて有効保存期間としている。言い換えれば、安定性確認期間の 2 倍の期間が有効保存期間である。ただし、追加の保存期間は、あまり長すぎないように最長 10 年間としている。
- (2) モニタリング開始からの経過年数は、標準物質の認証値を決定するために実施した共同実験 (技能試験によって認証値を決定することも含む) の開始年をゼロとして年単位で表したものである。なお、共同実験では数か月を要したり、共同実験終了後の統計計算や認証書発行までの手続きが 1 年を超えたりすることもあり、認証書に記載されている認証年とモニタリング開始年とは異なることがある。
- (3) モニタリング開始年に有効保存期間を加算した年が、有効保存期限である。
- (4) 第 1 回の安定性試験により有効保存期間が設定されたならば、その有効保存期限が来る前に、第 2 回の安定性試験を行い、第 1 回と同様に安定であることが確認されたならば、さらに有効保存期間を延長するようにし、(3) と同様に有効保存期限を設定している。例えば、図 1 では 6 回の安定性試験を行い、6 回目の追加の保存期間は最長期間の 10 年間とな

っている。

- (5) 安定性試験の結果、特性値に変化の傾向がみられた場合には、その傾向から一定の不確かさを超えると推定される時点の有効保存期限とすることがある。
- (6) 安定性試験は、全ての標準物質に対して実施するのではなく、組成あるいは対象成分等が類似した標準物質の中から代表的な標準物質を選択して実施する。なお、代表的な標準物質の選択は標準物質委員会あるいは当該標準物質作製委員会が行う。
- (7) 前のロットで標準物質の有効保存期間が確立されている場合は、新ロットは、その期間を有効保存期間とする。但し、新ロットの有効保存期間は最大 10 年とし、有効保存期限の前に安定性試験を行い、その後は (1) と同じ手順をとる。

(注 1) ISO Guide 30 シリーズでは shelf-life と life time を区別して使用している。日本分析化学会で使用する用語は、標記 ISO ガイドの意味を解釈して表現しているため、JIS に記載された翻訳用語と異なる場合がある。参考資料参照。

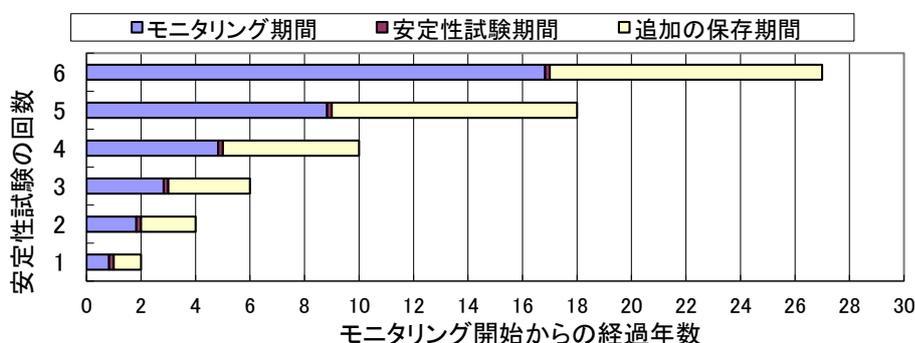


図 1 標準物質の安定性試験から有効保存期間が導き出される例

安定性が確認された場合、モニタリング期間と追加の保存期間の合算が有効保存期間である。

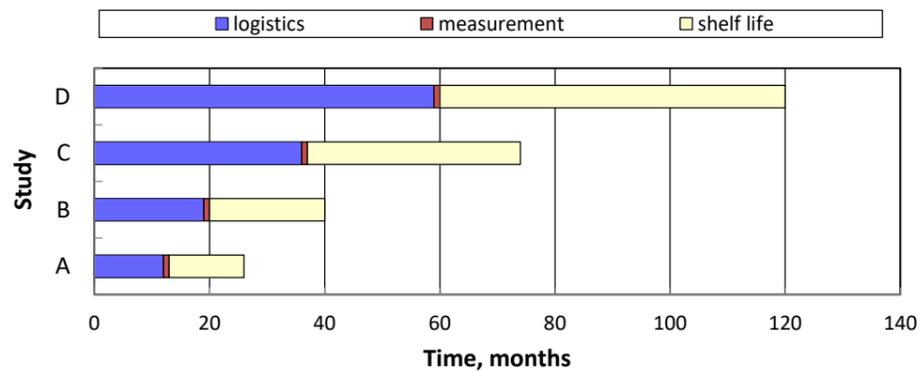
以上の考え方に従って安定性試験を実施した標準物質の種類と決定された有効保存期間及び有効保存期限を表に示す。なお、有効保存期間は、頒布された標準物質が未開封の状態、その認証書に示された条件下で保存された場合のときに有効である^(注 2)。

(注 2) 開封した後も同様の条件下で保存されれば安定性は保たれると推定されるが、試料の取り扱いの要素が寄与するので、開封後の保証をしない。

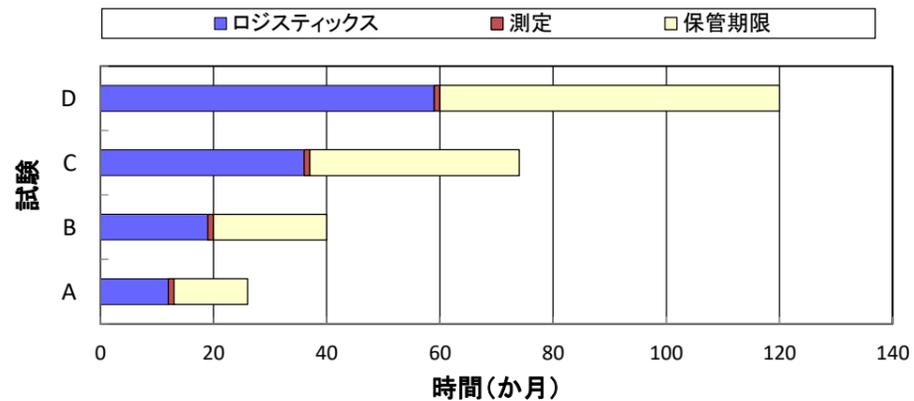
ISO Guide 35 用語		JIS Q 0035 用語	定義又は説明 (JIS Q 0035)	日本分析化学会での用語	日本分析化学会での解釈
3.12	life time	寿命	標準物質の安定性を持続できる期間	寿命	—
3.13	shelf life	保管期限	CRMの生産者が安定性を保証する期間 保管期限は、JIS Q 0031で説明するように、認証書の有効期間に等しい。	有効保存期間	標準物質の安定性が持続できると思われる期間。
				有効保存期限	標準物質の安定性が持続できると思われる期限。
3.11	long-term stability	長期安定性	CRM生産者の下で規定された保存条件下にある、標準物質の特性の安定性。	安定性	CRM生産者の下で規定された保存条件下にある、標準物質の特性の安定性。
8	Stability study	安定性試験	(説明) 認証の前(開発時)に、生産者の保管庫におけるRMの変化を評価するための試験。	安定性試験	日本分析化学会が開発した標準物質については、認証前の安定性試験を実施せずに安定性のモニタリングを行いながら頒布しているものが多い。したがって、認証後のモニタリング期間中に行う標準物質の安定性を確認のための試験についても安定性試験としている。リポートCRMの場合は、前ロットでのモニタリング安定性試験結果が安定性試験となる。
8.4	Stability monitoring	安定性のモニタリング	(説明) CRMの保存期間(寿命のある間)中に安定性の評価を行うこと。例として、8.4.1に半連続的安定性試験が述べられている。詳細は以下の図4の各項を参照。	安定性のモニタリング	CRMの保存期間(寿命のある間)中に安定性の評価を行うこと。日本分析化学会では、図4を参考にして、ミニ共同実験方式による安定性試験を採用している。詳細は以下図4各項の説明を参照。
8.4.1 Fig4	logistics	ロジスティックス	(説明) 安定性モニタリングの例としての 図4. 半連続的安定性試験で、選定した適切な温度で試料を保管する期間。	モニタリング期間	日本分析化学会で行う安定性モニタリングで、認証時からミニ共同実験を行うまでの期間。
8.4.1 Fig4	measurement	測定	(説明) 安定性モニタリングの例としての 図4. 半連続的安定性試験で、実施される測定	安定性試験期間(ミニ共同実験期間)	日本分析化学会で行う安定性モニタリングで、安定性を確認するミニ共同実験の期間。
8.4.1 Fig4	shelf life	保管期限	説明無し	追加の保存期間	日本分析化学会で行う安定性モニタリングでのミニ共同実験の後、別途文書:「日本分析化学会の標準物質の有効保存期間と有効保存期限について」によって決める保存期間。

【ISO/JIS 半連続的安定性試験による安定性のモニタリング例】

ISO Guide 35 Fig.4 Semi-continuous stability testing



JIS Q 0035 図4 半連続的安定性試験による安定性のモニタリング例



注 3: 蛍光 X 線分析を行った場合の Hg の安定性については、下記文献を参照してください。

ANALYTICAL SCIENCES SEPTEMBER 2006, VOL. 22

2006 © The Japan Society for Analytical Chemistry

Preparation and Certification of the New Reference Materials; Plastics (Disk Form, JSAC 0621 - 0625) for Determination of Mercury Using X-Ray Fluorescent Analysis

Durability of X-Ray Irradiation

It is well known that the most of the mercury compounds except for the sulfide (*i.e.*, HgS) are vaporized by exposure to the heating or the x-ray irradiation. Actually, we have confirmed that x-ray irradiation caused the decrease of Hg XRF intensity in the plastic disk including the organometallic mercury components.¹⁰ Fortunately, this serious problem can be overcome by reducing the power of x-ray irradiation beam. As shown in Fig. 1, when the prepared disk had been exposed to 4 kW (50 kV-80 mA) of x-ray irradiation, HgL α intensities of the prepared disk were decreased to less than 90% after 2 h. However, it was improved with the decreasing of the x-ray irradiation power. The vaporization ratio of mercury was dependent on the x-ray

irradiation power as shown in Fig. 2.

In the other approach, the vaporization of mercury can be also inhibited dramatically by applying the copper filter (Fig. 3). Moreover, if one compares the atmospheric condition with the vacuum, the helium gas and air gas, respectively, the vaporized ratio of mercury in the air gas condition was lower than it in the vacuum and helium gas conditions, as shown in Fig. 3. The reason was that the vaporization of mercury became lower with increasing molecular weight.¹¹ Based on these results, we therefore concluded that JSAC 0621 - 0625 are sufficiently durable for conditions for XRF measurement of lower than 0.1 kW for the vacuum or helium gas, lower than 0.25 kW for the air gas, and lower than 0.5 kW for applying the copper filter in vacuum.

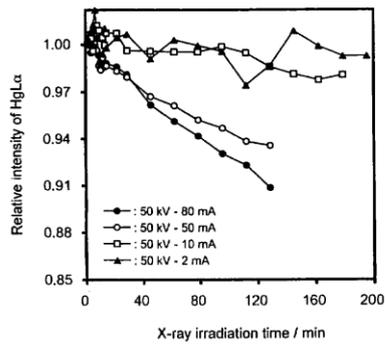


Fig. 1 Variations in the relative intensities of HgLa with several powers of the x-ray irradiation.

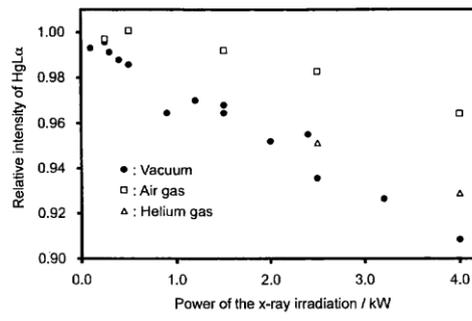


Fig. 2 Dependence of HgLa intensities on the power of x-ray irradiation after exposure for 2 h to the x-ray irradiation.

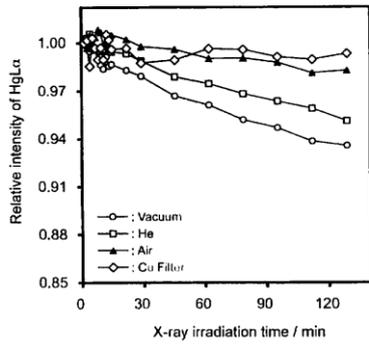


Fig. 3 Variations in the relative intensities of HgLa under several measurement conditions with the x-ray irradiation (50 kV-50 mA).