

分析方法の客観的な評価としての
ISO/IEC17025 試験所認定制度の活用

飯田 雅直

日本電気硝子(株) 技術統括部 評価技術部 化学分析課

(株)技術情報協会

微量金属分析とその前処理技術

第 2 節 分析方法の客観的な評価としての ISO/IEC17025 試験所認定制度の活用

はじめに

分析の依頼者は、信頼できる結果が得られることを前提とし、通常自らが分析値の信頼性を確認する術を持たない。試験所とその所員は信頼性の高い分析データを提供する責任があり、信頼性の高い分析には、分析者の技量や環境が充分であること、設備・機器が正当で校正されていることのみならず、最適な分析方法を選定することが重要である。JIS、ISO など標準化された分析方法は、その妥当性が検証されており、多くの試験所で使用されている。

これに対して、適切な公定法が存在しない場合がある。たとえば、RoHS 指令が施行された 2006 年 7 月当時は、対応する公定法は存在しなかった。その後、適切な分析方法の選定を巡るさまざまな混乱を経て、2008 年 12 月に金属、有機化合物、および、電子材料に対する分析方法として国際組織である IEC（国際電気標準会議）から国際標準「IEC62321（電気・電子機器－6 種類の規制物質の濃度定量）」が発行された。つまり、RoHS 指令施行から対応する公定法が発行されるまで 2 年以上を要した。

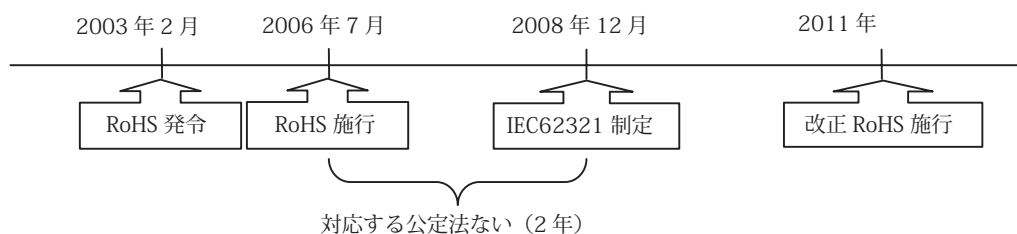


図 1 RoHS 指令と公定法の制定時期

法律の施行が先行し、それに対応する公定法が後から制定される場合、その間の分析方法の選定は個々の企業、試験所に委ねられる。その場合には、選定した分析方法が妥当であることを試験実施前に実証しなければならない。分析方法の客観的な評価には、第三者が基準に則った評価を行う必要があるが、そのような仕組みや制度は存在しない。

一方、試験所認定制度は、試験所が「特定の試験について自らが表明している水準で実施できる」ことを第三者が客観的に評価して認定する制度である。客観的な評価をするための基準として国際規格の ISO/IEC17025 が用いられる。この国際規格は、試験所が試験依頼の受託から、試験を実施し結果報告に至るまでを手順化した仕組み（システム）の構築と、妥当な結果を報告できる能力を持つために必要な項目が要求事項とされている。分析方法の妥当性確認も要求事項に含まれるため、試験所認定制度¹⁾の活用、すなわち ISO/IEC17025 認定審査を利用することで、分析方法の客観的な評価が行える。ISO/IEC17025 の認定審査を受ける際には、選定した分析方法が妥当であることを実証するデータを提示しなければならない。

本節では、まず、試験所認定制度を利用するために知っておくべき国際規格 ISO/IEC17025 の概要について紹介する。次に、試験所認定制度を利用する目的である分析方法の妥当性確認に関する各項目について述べる。最後に、信頼性の高い分析結果であることを実証するために必須となる内部品質管理、技能試験、トレーサビリティについて解説する。

1. ISO/IEC17025

1.1 ISO/IEC17025 とは

分析結果の信頼性を確保するには、それを裏付けるデータを揃える必要がある。では、その必要データ項目を漏れなく挙げられるだろうか。ISO/IEC17025 の表題は、「試験所及び校正機関の能力に関する一般的要求事項」である。試験所は試験を実施する機関であるので、試験所の能力とは、試験を実施し信頼性の高い結果を導き出す能力といえる。

すなわち、ISO/IEC17025 の要求事項は、分析者の技量、目的に適った方法の選択、分析所の環境、使用する装置の校正など、分析結果の信頼性を裏付けるデータを揃えるための必要事項が挙げられており、その必要事項を体系的にまとめた規格である。従って、この規格に記載される要求事項を全て満足するならば、分析結果の信頼性を実証できると考える。

この規格は、管理上の要求事項と、技術的要求事項に大別される。管理上の要求事項はマネジメントシステムの運営に関する内容であり、ISO9001 を引用している。すなわち、ISO/IEC17025 認定試験所は、ISO9001 に準拠したシステム運営を要求されると考えて良い。要求項目としては、組織、マネジメントシステム、文書管理、依頼、見積もり仕様書、および契約の内容の確認、試験の下請負契約、サービス、および供給品の購買、顧客へのサービス、苦情、不適合の試験業務管理、改善、是正処置、予防措置、記録、内部監査、マネジメントレビューがある。一方、技術的要求事項には、試験所員の技量、方法の妥当性、不確かさ、施設の環境条件、設備管理、測定の特リサビリティ、試験品目の取り扱い、結果の報告がある。たとえば、設備管理の項目では校正の適正な実施が要求されているが、必要な校正が出来ていない装置で測定を行ってもその結果を信用することはできない。このように要求事項には、依頼を受け、試験を実施し、信頼性のある分析結果を得るための必要項目が挙げられている。

ISO/IEC17025 認定取得にはこの規格を満足するシステム構築が必要である。まず始めに、分析方法、試験対象、適用範囲を決める。次に、依頼を受け、試験を実施し、信頼性のある分析結果を出す仕組み（システム）を要求事項に従って構築する。これは、解説書、手順書の作成が中心の作業となる。それらと併行して、技量を身に付けた分析者が試験を実施し、妥当な結果を出せることを実証できるようにする。これらがすべて揃えば認定申請に進む。申請時に必要書類を提出すると、審査員の書類審査を経て現地審査が行われる。現地審査では、分析依頼の受付から分析の実施、結果の報告まで一連の実施状況を記録から確認される。その際には、選定した分析方法による実技試験の実施も含まれる。

試験方法の妥当性についても要求事項を満足していることを、提出した書類に基づいて審査されるので、選定した分析方法について妥当性を実証するデータを取り、書類にまとめておく。不備があれば指摘を受けるので、是正処置として不備を補う。その後、認定取得に至れば、第三者である認定機関により分析方法の妥当性を客観的に判断されたと考えてよい。

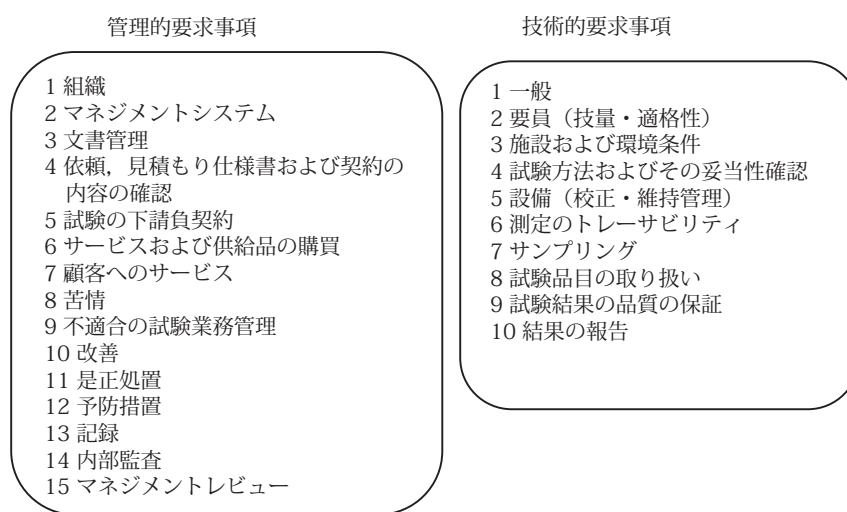


図2 ISO/IEC17025 要求事項一覧

1.2 ISO/IEC17025 試験所認定取得の利点

まず、国内外での認知度向上、試験品質の向上が挙げられる。次に、認定取得の際にマネジメントシステムを構築することで、分析過程で残すべき証拠を必要十分に文書化するシステムが構築できる。これは、認定範囲だけでなく、試験所内で行う他の試験にも適用することで、試験品質向上に利用できる。試験所認定の取得は、企業内試験所において

も可能であり、自社製品の客観的な評価を行うために利用することもできる。実際に認定機関が公開している認定試験所の一覧を確認すると多くの企業内試験所が登録されている。これらの試験所の中には、自社製品の客観的な評価を行うことが目的の試験所も少なくない。

また、基本的に各国の認定機関が締結する国際的な相互承認協定（MRA）²⁾により、加盟諸国間での試験データの受け入れが可能となっている。すなわち、ISO/IEC17025 認定試験所の報告書が海外でも通用する体制構築が世界的に進んでいる。協定に加盟している各国の認定機関では、試験報告書に認定機関の認定シンボルと、MRA マークを併記することを可能にしており、国際間の取引により試験報告書が他国へ出ても受け入れやすい環境の構築を進めている。

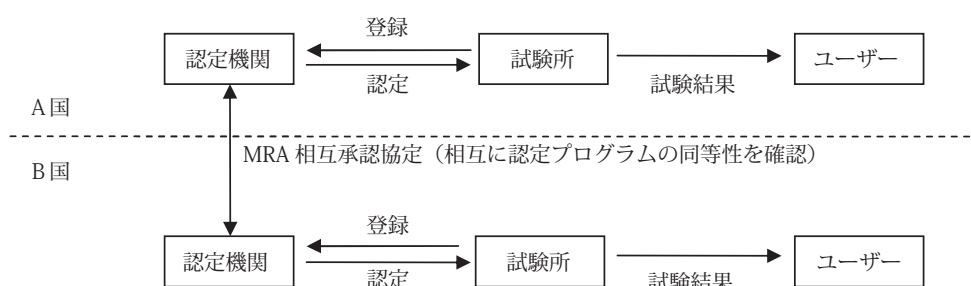


図3 MRA イメージ

2. 分析方法の選定と妥当性確認

試験所認定制度を利用するには、選定した分析方法について、妥当な結果が得られることを裏付けるデータを揃えなければならない。そのため、方法の選定、選定した方法の良否の確認、妥当性確認の各項目について行うべき内容について述べる。

2.1 方法の選定

試験を行う目的に対する適切な分析方法の選定において、ISO/IEC17025 の要求では、国際規格、国家規格として発行される方法、定評ある技術機関の出版物に記載される適切な方法などを優先使用する旨記載がある。また、試験所が開発した方法についても、意図する用途に適切であり、かつ、妥当性確認が行われているならば使用可能と記載されている。選定の際には、分析の目的に応じて、プラスチック、金属など、分析を行う対象範囲、定量範囲についても決定する。

2.2 方法の良否の確認

2.2.1 参照標準又は標準物質を用いた確認

方法を選定したらその方法で妥当な結果を出せることを確認する必要がある。標準物質の分析を行い、標準値と比較するが、統計的な比較が必要なため、通常は 10 回の繰返し分析³⁾を行い、得られた平均値と標準偏差について標準値と有意差がないことを確認する。平均値と標準値との有意差がなければ分析操作全般が妥当と判断できるが、有意差が確認されれば分析手法の再検討が必要である。

この確認のためには、標準物質を入手する必要があるが、最近では JIS Q 0034 「標準物質生産者の能力に関する一般要求事項」に基づいて作られた認証標準物質の種類が徐々に増えており、取扱商社から入手可能である。日本国内で入手できる標準物質および認証標準物質の情報は、産業技術総合研究所のウェブサイト⁴⁾：標準物質総合情報システム (RMinfo)、海外および国内の認証標準物質情報は、国際標準物質データベース (COMAR) に記載がある。データベースに登録されていない標準物質については、標準物質取扱商社に問い合わせるのが良い。また、認証標準物質の使い方は、JIS Q 0033 「認証標準物質の使い方」に規定されている。

試験所内（社内）に標準物質がある場合は、ISO/IEC17025 認定試験所による分析結果を標準値として代用する方法や、認定取得の際に ISO/IEC17025 認定機関に働きかけ試験所間比較を実施する方法が選択される。万が一、標準物質が手に入らない場合は、一般的に添加回収試験を採用する。

2.2.2 他の方法で得られた結果との比較

選定した方法の妥当性の確認には、標準物質を使う以外にも、他の方法で得られた結果と比較することも可能である。たとえば、JIS 規格では重量法などの基準分析法による定量が定められているが、ICP 発光分析法などを採用する場合が該当する。標準物質を使用する場合と同様に、10 回の繰返し分析を行い、得られた平均値と標準偏差とを用いて有意差がないことを確認する。JIS などの規格に比較する分析法がない場合は、基準分析法を含め複数の方法で行うことが望ましい。

分析方法の分類として基準分析法と相対分析法がある。基準分析法は、試料中の定量成分を直接、または間接的に定量する方法であり、手間がかかり熟練を要するが、原理的に最良と考えられる方法である。重量法、滴定法、電量法、同位体希釈質量分析法、放射化分析法などが挙げられる。

相対分析法は、標準溶液による検量線を作成し、試料中の目的成分の質量を間接的に測定し分析値を求める分析法である。原子吸光法、吸光光度法、ICP 発光分析法などが挙げられる。

2.3 妥当性確認で要求される項目

妥当性確認に関するガイドに記載されている項目^{3,5)}と確認内容の概要を以下に示す。分析依頼の目的、分析の要件に応じて必要な項目には十分な検証結果を揃えることが求められる。

選択性・特異性、検量線の直線性、堅牢性、真度、精度、検出限界、定量下限、測定の不確かさ

なお、測定の不確かさについては、6 章 1 節にて解説されており、様々な文献、資料⁶⁻⁸⁾が発行されているため、本節では割愛する。

2.3.1 選択性・特異性

選択性・特異性とは、妨害成分が共存する中で、分析対象成分を正確に定量できる能力である。他の方法を用いて比較測定することで妨害の程度を評価する。妨害成分により対象成分の定量値が変化するならば、他の条件や測定法を検討する。

2.3.2 検量線の直線範囲

測定を行う濃度範囲について、通常は、ブランクと 6 点以上の検量線用標準を準備し、作成した検量線が直線であるかを確認する。マトリクスの影響で直線範囲が異なることがあるので注意が必要である。曲線である範囲を定量に使用することも可能であるが、多点の標準にて測定し、目的にかなう定量値が得られるかを確認する。

2.3.3 堅牢性

堅牢性とは、環境および作業条件の僅かな変化を生じさせた時に、分析結果が影響される度合いのことである。分析条件を故意に変えた時に、元の条件の結果と差が生じるかを確認する。

2.3.4 真度

真度とは、真値と分析結果との平均値の差である。認証標準物質の認証値を真値として評価する、あるいは別の方法を用いて結果を比較することが一般的である。通常、一連の繰返し試験を 10 回以上行い、平均値と標準偏差を標準物質の付与された値と比較する。一方、適切な標準物質が入手できない場合は、添加回収試験を行う。添加回収試験では、分析対象成分を含まないマトリクスに既知量の対象成分を添加し、試料とする。また、分析対象成分を含まないマトリクスをブランク試料として、両者の分析値の差から回収率を求める。

2.3.5 精度

一般的に併行精度と再現精度が尺度として用いられる。併行精度は、短時間に1つの機器を用いて一人の分析者が分析を実施するときを得られる値の一致の程度である。一方、再現精度は、異なった分析者、装置、試験所において長期間に渡り分析を実施するときを得られる値の一致の程度である。通常、繰り返し回数は10回以上行われる。1つの試験所内で、異なった分析者、装置にて長期間分析が行われる際の精度を室内再現精度として求めることが実際の分析において有用であることが多い。この条件で精度調査を実施する場合は、調査する条件を正確に述べる必要がある。真度および精度については、JIS Z 8402「測定方法及び測定結果の精確さ（真度及び精度）」に規定されている。

2.3.6 検出限界，定量下限

検出限界は、一般的に試料ブランクを10回以上測定し、得られた標準偏差 σ の3倍に相当する濃度とされる。

定量下限は、上記標準偏差 σ の10倍に相当する濃度とされる。通常、どちらもマトリクスに依存するため、試料ブランクから求めた検出限界、あるいは定量下限濃度について、測定対象成分とマトリクス成分とを添加し、十分な回収率と目的にかなう分析精度が得られることを確認する。

2.4 採用した方法ごとに必要な妥当性確認

分析方法はJISなどの規格に定められた方法から、試験所が開発した方法までさまざまである。方法ごとに必要な妥当性確認手法を以下に示す。

① 国際規格，国家規格（JIS，ISOなどの公定法）

国際規格などを採用する場合は、その方法で妥当な試験結果が出せることを実証すればよい。定量下限なども規定されていることが多い。

② JIS,ISOなどの公定法の一部が試験用件の適用範囲から外れる，または一部を変更した方法

公定法の適用範囲から外れる部分，または変更部分に対して必要な妥当性を確認する。この場合は、公定法においても妥当性確認が必要である。たとえば公定法に記載の分析装置は原子吸光装置だが採用したい分析装置がICP発光分析装置である場合は、両装置の妥当性確認を行い結果に違いがないことを実証する。また、装置ごと測定条件ごとに定量下限は異なるため、すべての測定条件について定量下限の確認が必要である。

③ 試験所が開発した方法

試験所が開発した方法について妥当性確認を行う場合には各種ガイド^{3,5,9-10)}が参考になる。さまざまな角度からの検証が必要になるため、一般的に国際的な手順に従った共同試験の実施が推奨される³⁾。一試験所で妥当性確認を行う場合のガイドとしては、「HARMONIZED GUIDELINES FOR SINGLE LABORATORY VALIDATION OF METHODS OF ANALYSIS」³⁾にまとめられている。

一般的に①②③の順に妥当性確認項目が増えるため、可能であれば公知の方法を一部でも採用し、妥当性確認を行う項目を減らすことが得策である。

3. 内部品質管理

ISO/IEC17025では、「請け負った試験の有効性の監視のため、品質管理手順を持つ」ことが要求されている。これは、規定どおりに試験が実施できていることを実証する手順を持つことである。たとえば、依頼された試料の分析を実施する際に認証標準物質などの管理用試料を併行分析する方法が一般的である。また、「品質管理データの分析」が要求されているため、管理用試料を分析し管理データがあらかじめ定めた基準範囲を推移するか監視するために、管理図を作成する。管理図の作り方、判定のガイドラインは、JIS Z 9021「シューハート管理図」に規定されている。

4. 技能試験

ISO/IEC17025 にもとづく認定試験所は、外部品質管理として定期的に ISO/IEC17043 にもとづく技能試験に参加することが求められる。技能試験は、参加試験所にて同じ試験試料を分析し、その結果を比較するものである。技能試験提供機関は集まった結果について統計解析を行い、参加試験所の Z スコアや En 値を報告するので、参加試験所は提出した結果を他試験所の結果と比較できる。統計解析方法については、ISO/IEC17043 に規定している。

技能試験は、認定取得を検討する段階でも参加可能であることが多いので、試験所内部の品質管理に加えて、他試験所との比較のために技能を確かめておくことも有用である。

近年では、(公社)日本分析化学会が技能試験委員会を組織し、化学分析分野における技能試験を実施している。また、ISO/IEC17025 認定機関（国内では、日本適合性認定協会、独立行政法人 製品評価技術基盤機構など）も実施している。ISO/IEC17043 に基づく技能試験は世界各国で行われており、国内で適当な試験が見つからない場合は、海外機関による技能試験参加にも価値がある。

5. 測定のトレーサビリティ

ISO/IEC17025 認定審査ではトレーサビリティ体系図を元に審査される。測定のトレーサビリティ¹¹⁾とは、測定結果が何を根拠に値付けされたのかを示す経路といえる。たとえば、秤を使うあるユーザーが校正機関の所有する分銅により定期的に校正された秤を使用しており、その校正機関が所有する分銅は国家標準にて校正されたものであるならば、校正を通じて国家標準まで繋がっているためトレーサビリティが成立していると言える。

化学分析においては、天秤や測定装置、体積計など使用する設備・機器についてのトレーサビリティを確保することが必要である。これらは分析値を左右する要因である。選定した分析方法についてトレーサビリティをまとめたものがトレーサビリティ体系図である。図4に化学分析のトレーサビリティ体系図の例をしめす。作成手順としては、まず、採用した分析方法において、分析値を左右する装置・器具として、天秤、分銅、ガラス体積計、温度計、標準溶液、標準物質、測定機器、試験法などを挙げ、記入する。その後、記入した各器具について校正を実施する校正機関、参照標準を特定する器物番号などを書き込み、体系図を完成させる。（参照標準の器物番号などは、校正証明書に記載されている。）最近では、インターネットの検索エンジンにて「トレーサビリティ体系図」を画像検索すると様々な体系図が表示されるので作成の参考にすると良い。体系図において、校正を行っておらず書き込めない箇所や、国家標準に繋がらない箇所は、トレーサビリティが成立していないため手順の変更や、JCSS¹²⁾登録事業者による校正の検討を行う。測定のトレーサビリティについての詳細は、ガイド¹¹⁾や認定機関から指針が発行されている。

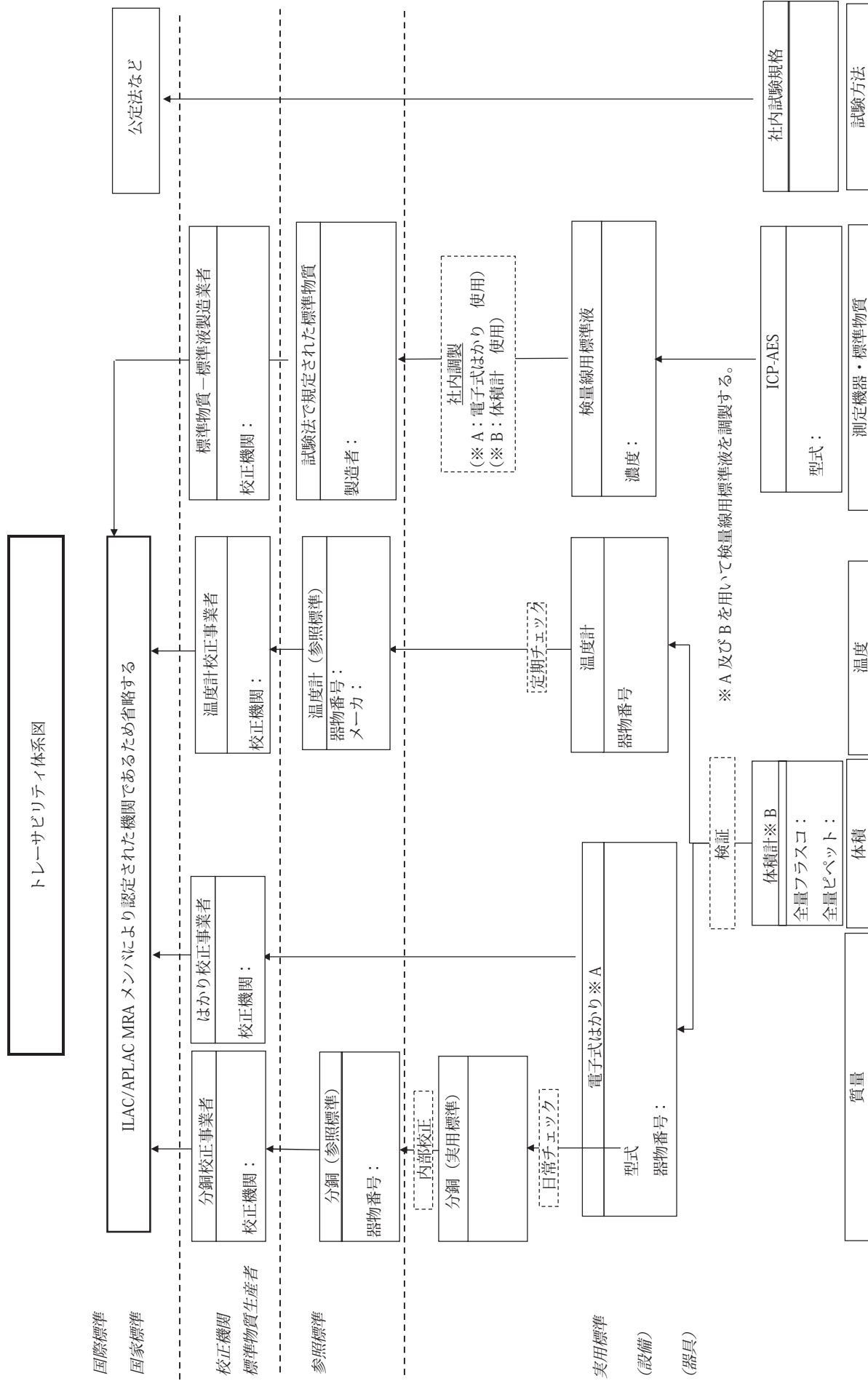


図 4 トレーサビリティ体系図例

おわりに

分析結果の信頼性を裏付けるデータの必要事項として、方法の妥当性確認を中心に解説したが、本節で述べた内容は ISO/IEC17025 の要求事項の一部であり、ISO/IEC17025 認定取得には、相応の時間とコストを要する。しかし、RoHS 指令のように法令の中には遵守の検証をするための方法が明記されておらず、対応する適当な公定法がない場合がある。そのような場合には、分析値の信頼性を実証するための対応が必要となる。前述の IEC62321 のように要求の強い分析方法であっても RoHS 施行から公定法制定まで 2 年を要している。その間の対応として、選定した分析方法について自らが妥当性確認を実施し、第三者の客観的な評価を受けるために ISO/IEC17025 試験所認定制度を活用することが解決策の一つになり得る。

文 献

- 1) 製品評価技術基盤機構, 知ってる? 試験所認定制度
<http://www.iajapan.nite.go.jp/iajapan/shikenjo.html>
- 2) (公財) 日本適合性認定協会, 試験所認定等の相互承認
http://jab.or.jp/accreditation/international_accreditation/lab/
- 3) The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics
<http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides>
- 4) 標準物質総合情報システム RMinfo
<https://www.nmij.jp/rminfo/>
- 5) MICHAEL THOMPSON, Pure Appl. Chem., Vol. 74, No. 5, pp. 835-855 (2002)
- 6) 飯塚 幸三 (監修), 今井 秀孝 (翻訳), 計測における不確かさの表現のガイド, 日本規格協会
- 7) NMIJ 不確かさ WEB
<https://www.nmij.jp/~measure-sys/metinfo/uncertainty/uncertainty.php>
- 8) Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement
<http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides>
- 9) Guide to Quality in Analytical Chemistry : An Aid to Accreditation
<http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides>
- 10) 日本分析化学会, 実用 分析所認定ガイドブック, 丸善株式会社
- 11) Traceability in Chemical Measurement
<http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides>
- 12) JCSS
<http://www.iajapan.nite.go.jp/JCSS>