

## 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<sup>(注1)</sup>。

- (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ので、安定性確認期間を安定性評価結果報告書に明記する。
- (3) 認証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を有効保存期限とすることがある。その場合は、有効保存期間も安定性評価結果報告書に明記する。
- (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。

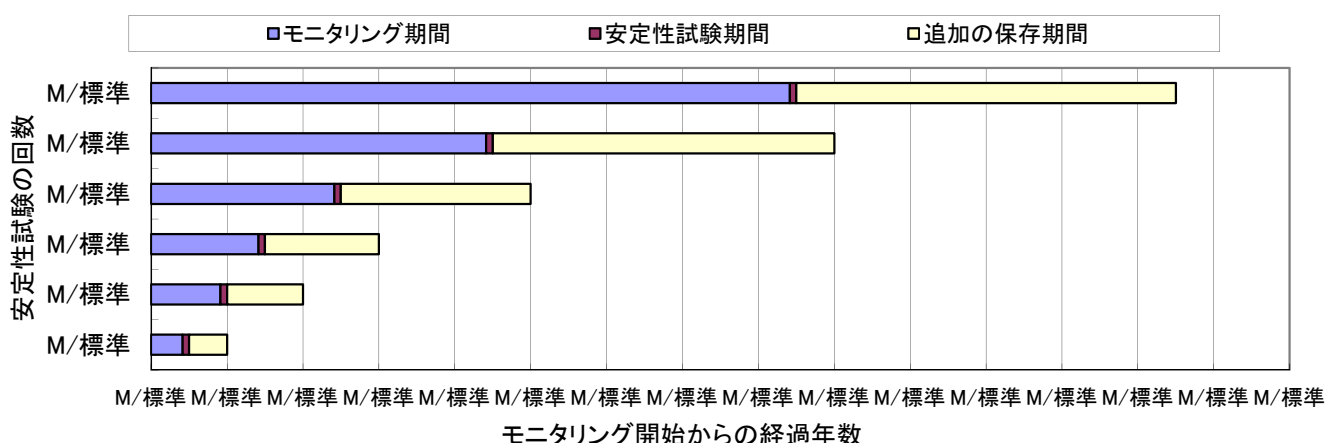


図 1 標準物質の安定性試験から有効保存期間が導き出される例

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。

以上のルールに従って実施した、標準物質の安定性モニタリング試験状況を表 1 に示す。また、表 1 の結果から求めた、標準物質の有効保存期間と有効保存期限を表 2 に示す。それぞれの表において、分類略号ごとに標準物質の名称（必要な場合は成分を記載）及び標準物質の製品番号を併記した。標準物質の製品番号は表 1 では安定性試験を行った標準物質のものであり、表 2 では現在頒布している標準物質のものである。現在頒布している標準物質における安定性をどのようにして求めたかについては、安定性の根拠とした安定性モニタリング試験とともに、備考として表 2 に記載した。

なお、有効保存期限は、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ときに有効である (注 2)。

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

表1 標準物質の安定性モニタリング試験状況

2018年7月31日現在

安定性試験分類略号	標準物質の名称	安定性試験を実施した標準物質の製品番号	モニタリング開始年	安定性試験実施年	安定性確認期間(年)
安環1-1	有害金属成分化学分析用 プラスチック認証標準物質(Pb,Cd,Cr,Hg.)	JSAC 0602-2	2005	2008	3
安環1-2	有害金属成分化学分析用 プラスチック認証標準物質(Pb,Cd,Cr,Hg.)	JSAC 0602-3	2008	2018	10
安環3-1	水銀成分蛍光X線分析用 プラスチック認証標準物質(Hg専用)	JSAC 0625	2005	2011	6
安環3-2	水銀成分蛍光X線分析用 プラスチック認証標準物質(Hg専用)	JSAC 0624	2005	2016	11
安環4	有害金属成分蛍光X線分析用 プラスチック認証標準物質(Pb, Cd, Cr, Hg)	JSAC 0632	2006	2011	5
安環5	臭素同族体成分分析用 プラスチック認証標準物質(PBDEs)	JSAC 0641 JSAC 0642	2008	2015	7
安環6-1	臭素成分蛍光X線分析用 プラスチック認証標準物質(Br専用)	JSAC 0652 JSAC 0655	2007	2011	4
安環6-2	臭素成分蛍光X線分析用 プラスチック認証標準物質(Br専用)	JSAC 0653 JSAC 0654	2007	2015	8
安環7-1	金属成分分析用 土壌認証標準物質	JSAC 0401	2000	2007	7
安環7-2	金属成分分析用 土壌認証標準物質	JSAC 0401	2000	2015	15
安環9	有害金属成分分析用 汚染土壌認証標準物質	JSAC 0461 JSAC 0462	2007	2016	9
安環10-1	無機成分分析用 河川水認証標準物質	JSAC 0302	2003	2007	4
安環10-2	無機成分分析用 河川水認証標準物質	JSAC 0302-3c	2012	2017	5
安環11	農薬成分分析用 土壌認証標準物質	JSAC 0441 JSAC 0442	1999	2008	9
安環12	無機成分分析用 石炭灰認証標準物質	JSAC 0521 JSAC 0522	2009	2015	6
安環13-1	ダイオキシン類分析用 フライアッシュ認証標準物質	JSAC 0501	1999	2007	8
安環13-2	ダイオキシン類分析用 フライアッシュ認証標準物質	JSAC 0501	2000	2016	16
安環15	ダイオキシン類分析用 土壌認証標準物質	JSAC 0422	2000	2017	17
安環18	ダイオキシン類分析用 排水認証標準物質	JSAC 0311	2004	2005	1
安環19	ダイオキシン類分析用 模擬排水認証標準物質	JSAC 0321-2	2011	2016	5
安環20	プラスチック中の塩素化学分析用 管理試料(Cl専用)	JSAC PT 0661-1	2012	2015	3
安材3	金属成分蛍光X線分析用 鉛フリーはんだ認証標準物質	JSAC 0131 JSAC 0132 JSAC 0133 JSAC 0134	2009	2015	6
安食1-1	栄養成分等分析用 粉乳標準物質	JSAC PT0711	2005	2010	5
安食1-2	栄養成分等分析用 粉乳標準物質	JSAC PT0711-3	2013	2015	2
安食2	栄養成分等分析用 魚肉ソーセージ標準物質	JSAC PT0721	2006	2008	2
安放1-1	放射能分析用 土壌認証標準物質	JSAC 0471	2012	2014	2
安放1-2	放射能分析用 土壌認証標準物質	JSAC 0471	2012	2016	4
安放2-1	放射能分析用 玄米認証標準物質	JSAC 0731	2012	2014	2
安放2-2	放射能分析用 玄米認証標準物質	JSAC 0731	2012	2016	4
安放3	放射能分析用 牛肉認証標準物質	JSAC 0751	2013	2014	1
安放6	放射能分析用 大豆認証標準物質	JSAC 0764	2013	2014	1

表2 標準物質の有効保存期間と有効保存期限

2019年12月8日現在

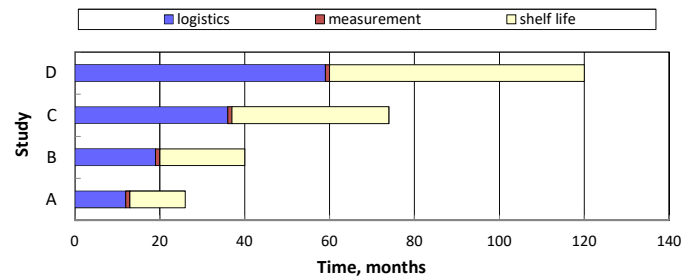
製品分類略号	標準物質の名称	標準物質の製品番号	認証年	安定性の根拠とした安定性モニタリング試験	安定性確認期間(年)	有効保存期間(年)	有効保存期限(西暦年)	備考
環1	有害金属成分化学分析用 プラスチック認証標準物質(Pb, Cd, Cr, Hg)	JSAC 0601-3 JSAC 0602-3	2008	安環1-2 (安環1-1, 安環3-2, 安環4)	10	20	2028	当該製品分類である安環1-2による。
環2	有害金属成分蛍光X線分析用 プラスチック認証標準物質(Pb, Cd, Cr)	JSAC 0611-2 JSAC 0612-2 JSAC 0613-2 JSAC 0614-2 JSAC 0615-2	2011	安環1-2 (安環4)	10	20	2031	類似の製品分類である安環1-2による。
環3	水銀成分蛍光X線分析用 プラスチック認証標準物質(Hg専用)	JSAC 0621 JSAC 0622 JSAC 0623 JSAC 0624 JSAC 0625	2005	安環3-2, 安環1-2	10	20	2025	当該製品分類である安環3-2による。Hgは類似の製品分類である安環1-2による。
環4	有害金属成分蛍光X線分析用 プラスチック管理試料(Pb, Cd, Cr, Hg, Br)	JSAC PT0631 JSAC PT0632	2015	安環4 (安環6-2)	5	10	2025	当該製品分類である安環4による。なお、安定性試験を実施した標準物質では認証されていないBrに関しては類似の製品分類である安環6-2により8年の安定性を確認。
環5	臭素同族体成分分析用 プラスチック認証標準物質(PBDEs)	JSAC 0641 JSAC 0642	2008	安環5	7	14	2022	当該製品分類である安環5による。
環6	臭素成分蛍光X線分析用 プラスチック認証標準物質(Br専用)	JSAC 0651 JSAC 0652 JSAC 0653 JSAC 0654 JSAC 0655	2007	安環6-2	8	16	2023	当該製品分類である安環6-2による。
環7	金属成分分析用 土壌認証標準物質	JSAC 0401 JSAC 0411	2000	安環7-2	15	25	2025	当該製品分類である安環7-2による。
環8	無機成分分析用 土壌認証標準物質(1モル塩酸含有量試験対応)	JSAC 0402-2	2019	安環9 (安環7-2)	9	18	2037	類似の製品分類である安環7-2により15年の安定性を確認。ただし、Hgに関しては類似の製品分類である安環9により安定性が確認されているのが9年であることから、安定性確認期間を9年とした。なお、BとFは安定性試験を実施した標準物質では認証されていないため、安定性は未確認。
		JSAC 0403	2005		9	18	2023	
環9	有害金属成分分析用 汚染土壌認証標準物質	JSAC 0461 JSAC 0462 JSAC 0463 JSAC 0464 JSAC 0465 JSAC 0466	2007	安環9	9	18	2025	当該製品分類である安環9による。
環10	無機成分分析用 河川水認証標準物質	JSAC 0301-4a	2019	安環10-2	5	10	2029	当該製品分類である安環10-2による。
環11	農薬成分分析用 土壌認証標準物質	JSAC 0441 JSAC 0442	2001	安環11	9	18	2019	当該製品分類である安環11による。
環12	無機成分分析用 石炭灰認証標準物質	JSAC 0521 JSAC 0522	2009	安環12	6	12	2021	当該製品分類である安環12による。
環13	ダイオキシン類分析用 フライアッシュ認証標準物質	JSAC 0501 JSAC 0502	2000	安環13-2	16	26	2026	当該製品分類である安環13-2による。
環14	ダイオキシン類分析用 焼却炉ばいじん認証標準物質	JSAC 0511 JSAC 0512	2004	安環13-2	16	26	2030	類似の製品分類である安環13-2による。
環15	ダイオキシン類分析用 土壌認証標準物質	JSAC 0421 JSAC 0422	2000	安環15	17	27	2027	当該製品分類である安環15による。
環16	ダイオキシン類・PCB同族体分析用 河川底質認証標準物質	JSAC 0431 JSAC 0432	2001	安環13-2	16	26	2027	類似の製品分類である安環13-2による。
環17	ダイオキシン類・PCB同族体分析用 海域底質認証標準物質	JSAC 0451 JSAC 0452	2002	安環13-2	16	26	2028	類似の製品分類である安環13-2による。
環18	ダイオキシン類分析用 排水認証標準物質	JSAC 0311	2005	安環19 (安環18)	5	5	品切	当該製品分類である安環18は安定性確認期間が1年であるが、類似の製品分類である安環19により5年の安定性を確認。ただし、特性値に変化の傾向がみられるため、安定性確認期間と同じ期間を有効保存期間とした。
環19	ダイオキシン類分析用 模擬排水認証標準物質	JSAC 0321-3	2016	安環19	5	5	2021	当該製品分類である安環19による。ただし、特性値に変化の傾向がみられるため、安定性確認期間と同じ期間を有効保存期間とした。
環20	プラスチック中の塩素化学分析用 管理試料(Cl専用)	JSAC PT0661-1b	2015	安環20	3	6	2021	当該製品分類である安環20による。
		JSAC PT0661-2	2013		3	6	2019	
		JSAC PT0661-3	2014		3	6	2020	
材1	微量酸素分析用 鉄鋼認証標準物質	JSAC 0111	2004	—	—	期間表示なし	期限表示なし	
材2	微量金属成分分析用 アルミニウム認証標準物質	JSAC 0121-B JSAC 0121-C	2004	—	—	期間表示なし	期限表示なし	
材3	金属成分蛍光X線分析用 鉛フリーはんだ認証標準物質	JSAC 0131 JSAC 0132 JSAC 0133 JSAC 0134	2009	安材3	6	12	2021	当該製品分類である安材3による。

材4	LSI用 二酸化ケイ素認証標準物質	JSAC 0011 JSAC 0012 JSAC 0013	1993	—	—	期間表示なし	期限表示なし	
材5	LSI用 高純度アルミニウム認証標準物質	JSAC 0021 JSAC 0022 JSAC 0023	1995	—	—	期間表示なし	期限表示なし	
食1	栄養成分等分析用 粉乳管理試料	JSAC PT0711-4	2017	安食1-1	5	5	2022	当該製品分類である安食1-1による。ただし、特性値に変化の傾向がみられるため、安定性確認期間と同じ期間を有効保存期間とした。
食2	栄養成分等分析用 魚肉ソーセージ管理試料	JSAC PT0721-4	2015	安食2	2	4	2019	当該製品分類である安食2による。
放1	放射能分析用 土壌認証標準物質	JSAC 0471 JSAC 0472 JSAC 0473	2012	安放1-2	4	8	2020	当該製品分類である安放1-2による。
放2	放射能分析用 玄米認証標準物質	JSAC 0731 JSAC 0732	2012	安放2-2	4	8	2020	当該製品分類である安放2-2による。
放3	放射能分析用 牛肉認証標準物質(低濃度)	JSAC 0753 JSAC 0754	2013	安放1-2, 安放2-2, (安放3)	4	8	2021	当該製品分類である安放3は安定性確認期間が1年9ヶ月であるが、類似の製品分類である安放1-2と安放2-2により4年の安定性を確認。
放4	放射能分析用 牛肉認証標準物質(高濃度)	JSAC 0751 JSAC 0752	2013	安放1-2, 安放2-2, (安放3)	4	8	2021	当該製品分類と同種の製品分類である安放3は安定性確認期間が1年9ヶ月であるが、類似の製品分類である安放1-2と安放2-2により4年の安定性を確認。
放5	放射能分析用 大豆認証標準物質(低濃度)	JSAC 0761 JSAC 0762 JSAC 0763	2013	安放1-2, 安放2-2 (安放6)	4	8	2021	当該製品分類と同種の製品分類である安放6は安定性確認期間が1年4ヶ月であるが、類似の製品分類である安放1-2と安放2-2により4年の安定性を確認。
放6	放射能分析用 大豆認証標準物質(高濃度)	JSAC 0764 JSAC 0765 JSAC 0766	2013	安放1-2, 安放2-2 (安放6)	4	8	2021	当該製品分類である安放6は安定性確認期間が1年4ヶ月であるが、類似の製品分類である安放1-2と安放2-2により4年の安定性を確認。
放7	放射能分析用 しいたけ認証標準物質(低濃度)	JSAC 0771 JSAC 0772 JSAC 0773	2013	安放1-2, 安放2-2	4	8	2021	類似の製品分類である安放1-2と安放2-2による。
放8	放射能分析用 しいたけ認証標準物質(高濃度)	JSAC 0774 JSAC 0775 JSAC 0776	2013	安放1-2, 安放2-2	4	8	2021	類似の製品分類である安放1-2と安放2-2による。
放9	放射能分析用 魚類認証標準物質(魚肉)	JSAC 0781 JSAC 0782 JSAC 0783	2014	安放1-2, 安放2-2	4	8	2022	類似の製品分類である安放1-2と安放2-2による。
	放射能分析用 魚類認証標準物質(魚骨) Sr-90を含む	JSAC 0784 JSAC 0785	2014	安放1-2, 安放2-2	4	8	2022	類似の製品分類である安放1-2と安放2-2による。

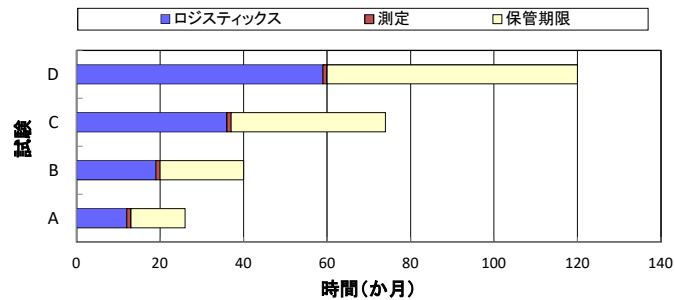
ISO Guide 35 用語	JIS Q 0035 用語	定義又は説明 (JIS Q 0035)	日本分析化学会での用語	日本分析化学会での解釈
3.12 life time	寿命	標準物質の安定性を持続できる期間	寿命	—
3.13 shelf life	保管期限	CRMの生産者が安定性を保証する期間 保管期限は、JIS Q 0031で説明するように、認証書の有効期間に等しい。	有効保存期間	標準物質の安定性が持続できると思われる期間。
			有効保存期限	標準物質の安定性が持続できると思われる期限。
3.11 long-term stability	長期安定性	CRM生産者の下で規定され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	開発時には、日本分析化学会では安定性試験を実施していないCRMが多い。認証後の安定性のモニタリング(Guide 35 8.4)にも安定性試験の用語を用いる。リビート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 Fig 4 shelf life	保管期限	説明無し	追加の有効保存期間	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、上記本文の方法によって決定される期間。

## 【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1: 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.<sup>10</sup> 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 $\alpha$  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.<sup>11</sup> 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.

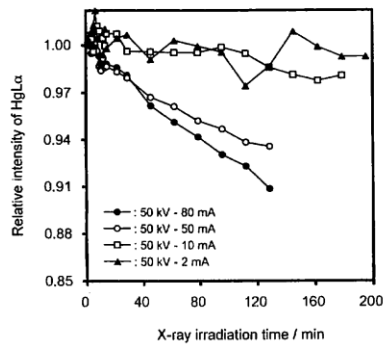


Fig. 1 Variations in the relative intensities of HgLa with several powers of the x-ray irradiation.

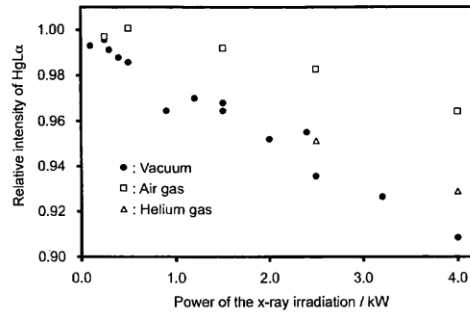


Fig. 2 Dependence of HgLa intensities on the power of x-ray irradiation after exposure for 2 h to the x-ray irradiation.

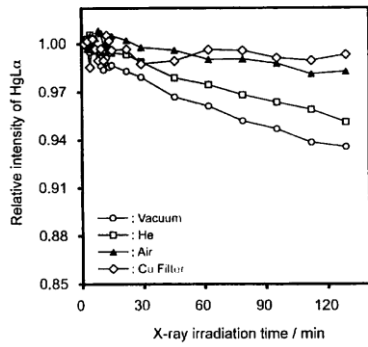


Fig. 3 Variations in the relative intensities of HgLa under several measurement conditions with the x-ray irradiation (50 kV-50 mA).