

放射能分析用大豆認証標準物質の 技能試験結果を用いた安定性評価

2021-07-20

1. 安定性評価の方法

(1) 概要

技能試験の配付試料の濃度が、該当する認証標準物質の混合による調製値から評価できる場合、その調製値と技能試験の付与値と比較することによって安定性の評価を行うことが可能と考えられる。

比較の手順は、JIS Z 8405 5.7 項において規定される、合意値を付与値とする場合の、付与された値と参照値の比較の手順を参考にする。

また、技能試験参加者が用いた装置校正用の参照標準を確認し、付与値の SI へのトレーサビリティの確実性を評価する。

調製値が、SI トレーサビリティが確保された値と一致することを確認することにより、認証日と技能試験の基準日の間で認証値が変化していないこと、すなわち、その間において対象とする認証標準物質は安定であったことが確認される。

ここでは、最新（第 6 回）の技能試験結果を基に、測定不確かさが小さい ^{137}Cs 濃度を用いて安定性の評価を行った。

(2) 技能試験の概略

- ・ 報告書名：ISO/IEC 17043 に基づく技能試験報告書 第 6 回放射能分析（大豆）
- ・ 配付試料：認証標準物質 JSAC 0763（粉末状、低濃度、1L 容器）と JSAC 0766（粉末状、高濃度、1L 容器）を 2:5 の割合で混合して作製
- ・ 実施期間：2020 年 10 月～2020 年 12 月
- ・ 結果報告の基準日：2020-11-01 JST 00:00:00
- ・ 標準物質の認証日：2013 年 5 月 27 日（JSAC 0763）、2013 年 9 月 13 日（JSAC 0766）
- ・ 標準物質認証値の基準日：2013-02-01 JST 00:00:00

(3) 比較のための評価式

$$q = \frac{x - x_{\text{pt}}}{\sqrt{u^2(x) + u^2(x_{\text{pt}})}}$$

ここで、

- x ： 技能試験試料の ^{137}Cs 調製値
- x_{pt} ： 技能試験の ^{137}Cs 付与値
- $u(x)$ ： 調製値 x の標準不確かさ
- $u(x_{\text{pt}})$ ： 付与値 x_{pt} の標準不確かさ

この評価式は、技能試験の判定に利用されるとスコアと同じで、評価値 q によって下記の様に安定性を判定する。

$$\begin{array}{ll} |q| \leq 2 & \text{安定} \\ |q| > 2 & \text{不安定} \end{array}$$

標準不確かさ $u(x)$ 及び $u(x_{\text{pt}})$ の評価については、それぞれ、下記の（4）及び（5）を参照のこと。

(4) 調製値及びその標準不確かさの評価

従って、例えば、¹³⁷Cs について、認証値を基に、配付試料の調製値は下記の様に評価できる。下記の放射能濃度は技能試験において指定した基準日に対して減衰補正された値である。

¹³⁷Cs の認証値 JSAC 0763: 68.16 Bq/kg、 JSAC 0766: 345.09 Bq/kg

認証値の基準日、及び技能試験において指定した基準日に基づく減衰補正後
JSAC 0763: 57.04 Bq/kg、 JSAC 0766: 288.8 Bq/kg

混合試料の調製値 = $(57.04 \times 2 + 288.8 \times 5) / (2 + 5) = 222.6$ Bq/kg

標準不確かさの計算は、減衰補正のような変化は考慮せず、同じ値を保つものと仮定するが、分散に変換してから混合比に対して評価を行う。

例えば、¹³⁷Cs については次のように行う。

試料は、2種類の認証標準物質、低濃度 L 及び高濃度 H をそれぞれ 2 対 5 の割合で混合して作製したもので、それぞれの拡張不確かさを U_L 及び U_H とすると、分散値 V はそれぞれ $V_L = (\frac{U_L}{2})^2 = (\frac{4.57}{2})^2 = 5.22$ 及び $V_H = (\frac{U_H}{2})^2 = (\frac{19.09}{2})^2 = 91.11$ と計算できる。混合した試料において、これらの分散の割合が保たれると考え、調製した試料の不確かさの分散 V_S を次のように計算する。

$$V_S = (V_L \times 2 + V_H \times 5) / (2 + 5) = 66.57$$

これから、混合調製試料の ¹³⁷Cs の合成標準不確かさ u_x は、次式の分散の平方根として求めることができる。

$$u_x = \sqrt{V_S} = 8.16 \text{ Bq/kg}$$

表 1 混合した認証標準物質の情報

	核種	基準日 (認証書)	基準日 (技能試験)	認証値 (Bq/kg)	減衰補正值 (Bq/kg)	拡張不確かさ (Bq/kg)	混合比
JSAC 0763 (低濃度)	Cs-134	2013/2/1	2020/11/1	37.06	2.74	2.55	2
	Cs-137	2013/2/1	2020/11/1	68.16	57.04	4.57	
	K-40	2013/2/1	2020/11/1	619.17	619.17	59.77	
JSAC 0766 (高濃度)	Cs-134	2013/2/1	2020/11/1	190.34	14.10	10.81	5
	Cs-137	2013/2/1	2020/11/1	345.09	288.79	19.09	
	K-40	2013/2/1	2020/11/1	612.74	612.74	40.32	

表 2 調製値及びその標準不確かさ

	調製値 (Bq/kg)	標準不確かさ (Bq/kg)
Cs-134	10.85	4.62
Cs-137	222.6	8.16
K-40	614.6	23.36

(5) 付与値のトレーサビリティ及び不確かさ

第 6 回技能試験においては、すべての参加試験所が、日本アイソトープ協会が供給する放射能標準ガンマ体積線源、または標準溶液をもとに調製した社内標準を用いて装置校正を行っており、それらの報告値から求められた技能試験の付与値は SI にトレーサブルであることが担保される。

付与値の標準不確かさ $u(x_{pt})$ は JIS Z 8405 7.7.3 から次式で計算される。s* は技能試験のパフォー

マンス評価に用いた標準偏差であり、 p は技能試験の参加者数である。

$$u(x_{pt}) = 1.25 \times \frac{s^*}{\sqrt{p}} = 1.25 \times \frac{4.556}{\sqrt{45}} = 0.85 \text{ Bq/kg}$$

なお、この数値は大半の試験所が用いる参照標準の不確かさの $1/n$ であり、大豆試料技能試験のばらつきの多くは国家標準のばらつきを反映していることが想定されている。すなわち、技能試験の不確かさは供給される個々の国家標準の不確かさよりもかなり小さい。

2. 比較

表 3 評価値の計算

核種	^{137}Cs	^{134}Cs	^{40}K
調製値 (x) Bq/kg	222.6	10.9	614.6
調製値の標準不確かさ (u_x) Bq/kg	8.16	4.62	23.36
技能試験の付与値 (x_{xp}) Bq/kg	218.6	10.7	611.4
技能試験の標準偏差 (σ_{xp}) Bq/kg	4.556	0.451	18.0
技能試験の参加者数 (p)	45	43	32
付与値の不確かさ Bq/kg	0.85	0.09	3.97
安定性評価式 q	0.48	0.036	0.134

表 3 の比較結果から、 ^{137}Cs に対する評価値 q は 0.48 で、その絶対値は 2 以下で、調製値と技能試験付与値は一致していることが確認でき、標準物質は安定であると結論できる。

3. 安定性評価

認証日と技能試験実施日の期間から、安定性モニタリングの手順に定める保存安定性期間については 7 年であり、有効保存期間は 2 倍の 14 年とする。

この規則は、保管環境をほぼ同じとする他の放射能認証標準物質にも当てはまるので、すべての放射能認証標準物質について有効保存期間は 14 年とした。