MLG504-02

MLAP における
測定の不確かさの見積もりに関する指針

（第 2 版）

2026 年 4 月 1 日

独立行政法人製品評価技術基盤機構

適合性評価推進センター

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

目 次

1. 目的.....3

2. 認定事業者等に求められる不確かさの推定.....3
2.1 方法①:十分な数のコントロールサンプルを用いる方法
2.2 方法②:不確かさの主な構成要素の確認及び測定の不確かさの合理的な推定による方法
2.3 合理的な不確かさの推定手順について

3. 試料採取における代表性確保のための配慮について.....5

4. 参考文献.....6

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

1. 目的

この文書は、(独)製品評価技術基盤機構 適合性評価推進センターが特定計量証明事業者認定制度(MLAP)申請事業者及び MLAP 認定事業者(以下「認定事業者等」という。)が、認定基準である経済産業省告示第77号(平成14年2月18日制定)において要求されている「測定の不確かさの推定」を行う際の指針を定めたものである。

2. 認定事業者等に求められる不確かさの推定

認定事業者等に対する不確かさの推定に関する要求事項として、経済産業省告示第77号 第2項関係 四. 三に「計量の実施に当たって、計量を行う際に生じる不確かさの要因を特定し、不確かさが影響を与える程度の考慮を行うこと。」と規定されている。MLAP においては、試験方法として国家規格である JIS(排ガス、水質)[1,2]及び環境省が発行する測定マニュアル(環境大気、土壌、底質)[3-5](これらを以下「公定法」と総称する。)を引用することとされているが、これら公定法には不確かさに関する記述はなく、実際の評価(手順、評価基準等)は各認定事業者等の裁量に任されている。認定基準からは、少なくとも①不確かさ要因の抽出、及び②各要因の不確かさが測定全般の不確かさに及ぼす寄与の程度の評価、を行っていればよい、と解釈できるが、各要因の不確かさを数値化し合成不確かさを算出することにより、あるいは反復測定により実際の測定不確かさ(標準偏差)を算出することにより、自身の測定不確かさをより具体的に評価することができる。各要因の具体的な寄与の程度(寄与率)は、測定精度の向上のために有用な情報となろう。

公定法はJNLAの試験における測定不確かさの適用に関する方針[6]によれば、第Ⅲ類「定量試験B」(試験における測定の結果が数値で表される JIS の試験方法であって、JIS Q 17025[7] 7.6.3 の注記 1 に該当しないもの)に分類される。認定試験所等は当方針に従えば、以下の方法のうち一つ以上の方法によって不確かさを評価することができる。

(a) 十分な数のコントロールサンプルを用いる方法
(b) 不確かさの主な構成要素の確認及び測定の不確かさの合理的な推定による方法
(c) 不確かさの要素を全て特定しており、ISO「測定の不確かさの表現の指針」に従って計算された、詳細な測定の不確かさの評価方法
(d) その他、適切と認められる方法

環境測定においては、正確な不確かさの評価が難しい、あるいは不可能な工程が存在するため、(c)による評価は困難である。ここでは、(a) 及び(b)によるダイオキシン類測定における不確かさ推定手順の例を挙げる。

2.1 方法①:十分な数のコントロールサンプルを用いる方法

コントロールサンプルとして、市販されている認証標準物質(飛灰、土壌等)、或いは試験所で独自に調製した試料を用い、多重測定(5点以上)を行う。これにより得られる標準偏差を標準不確かさとする。多重測定の各測定点は、それぞれ異なる日に前処理を行い、異なる GC-MS 測定バッチから得られたものであることが望ましい。同一の GC-MS 測定バッチ(同一日)にて全試料の測定を行う場合には、GC-MS 感度(RRcs)の日間変動に関する不確かさの評価が別途必要である。加えて、各試験所の通常業務形態により、要員及び/又は測定装置を変えて行うことが望ましい(例えば、複数の要員が複数の装置類を用いてルーチン測定を行う場合)。

同一の試料を長期に渡り定期的に測定し、複数のデータを保持している場合には、それらから得ら

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

れる標準偏差を標準不確かさとする。可能な限り多数のデータを用いて評価することが望ましい。

試験所で独自に調製した試料を用いる場合は標準偏差（測定値のばらつき）のみを評価することになるが、認証標準試料を用いる場合には、標準偏差に加え認証値との差（測定値のかたより）をも同時に評価することができる。

2.2 方法②：不確かさの主な構成要素の確認及び測定の不確かさの合理的な推定による方法

不確かさの評価は、まず不確かさ要因の抽出から始まる。具体的には、経験的に考えられる不確かさに影響すると思われる全ての要因を一覧表上に書き出す。それと同時に、特性要因図（フィッシュボーンダイアグラム）を作成し、評価の過程や特性と要因の関係を明確化する場合が多い（図1）。ダイオキシン類測定を含めた化学分析における不確かさ要因の抽出手順については、CITAC（Co-operation on International Traceability in Analytical Chemistry）のガイド[8]に詳細に記述されている。以下にダイオキシン類測定における典型的な不確かさ要因を挙げるが、これらに限定されない。

- サンプリング： 試料ガス吸引速度（排ガス）、試料ガス採取量（環境大気、排ガス）、汚染混入
- 試料の保存条件： 損失（揮散、分解）、汚染混入
- 前処理（抽出）： 抽出効率（ソックスレー抽出、液－液抽出）、損失（揮散、分解、エマルジョン形成、吸着）、汚染混入
- 前処理（クリンアップ）： 損失（エマルジョン形成、分取エラー、濃縮時の揮散、等）、汚染混入
- GC-MS 測定： 検液注入量、感度変動（絶対感度、SN 比、相対感度係数）、ピーク測定、メモリー効果（装置の汚れ、前注入試料からのキャリーオーバー）
- 標準液（検量線用標準液、内標準溶液）： 濃度（購入時濃度、調製後濃度）、添加量

考えられる全ての不確かさ要因を抽出した後、各要因についての重要度（寄与の程度）を評価する。各要因の評価に当たっては、各評価の根拠（合理的な推定の根拠）が明確になっていることが必要である。根拠として、既知の情報（例：使用装置の校正証明書にある不確かさ情報、使用器具類の精度、標準溶液の保証書にある濃度不確かさ情報、等）を基にした工程の不確かさ推定レベル、公定法に規定されている変動許容幅（等速吸引流量変動許容幅、RRcs 変動）が挙げられる。重要性が高い（合成標準不確かさへの寄与が大きい）と判断された要因については可能な限り不確かさを数値化し、合成標準不確かさを算出することが望ましい。具体的な算出手順については、既報（例えば参考文献(9)、(10)）を参照されたい。

2.3 合理的な不確かさの推定手順について

方法①及び②の利点及び欠点を以下に挙げる。

方法①：前処理（試料からの抽出、クリーンアップ）及び GC-MS 測定を合わせた合成標準不確かさを合理的に評価することができるが、サンプリング工程の不確かさは評価されない。

方法②：サンプリング工程の不確かさ評価も可能であるが、一部測定工程について不確かさの数値化評価が困難または不可能である。

ダイオキシン類測定においては、不確かさを正確に評価することが難しい、又は不可能な工程が存在する。試料からのダイオキシン類の抽出効率がその一例で、たとえ抽出前に内標準物質（クリーンアップスパイク）が試料に添加されていたとしても、その抽出効率（回収率）をもって測定対象ダイオキ

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

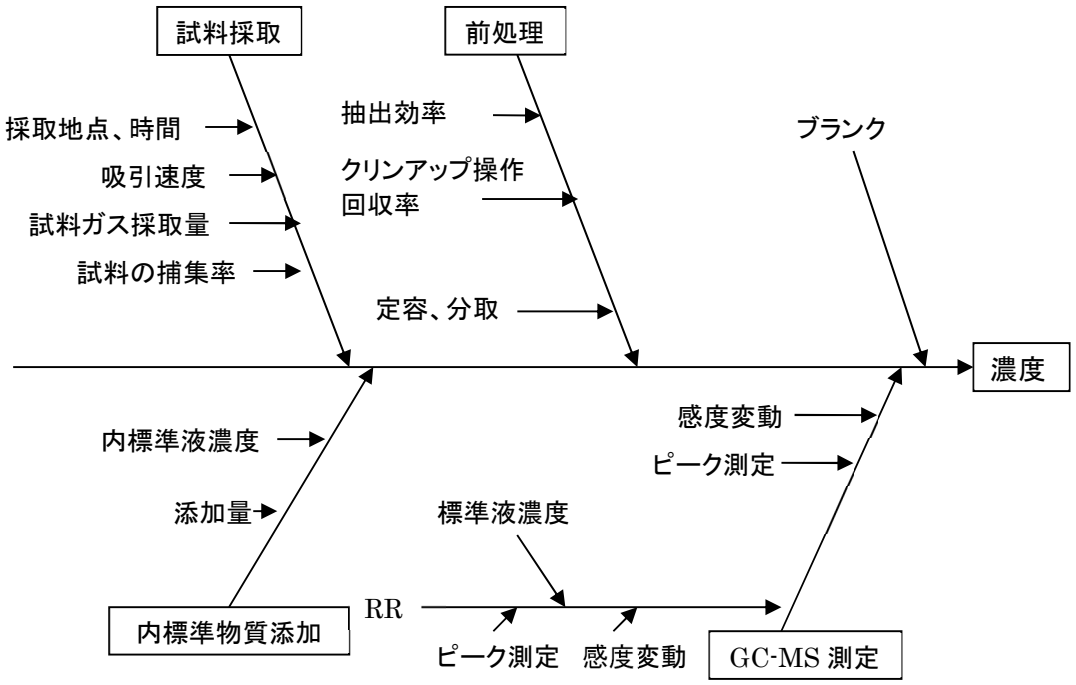


図1　排ガス測定における特性要因図（例）

シン類の抽出効率とすることが適切ではない場合が多い（添加した内標準物質と試料に内在する測定対象成分は、明らかに試料における存在形態が異なるからである）。このような工程の不確かさを方法②によって評価することは難しいが、方法①により、それらの要素を含んだ合成標準不確かさを推定することができる。しかしながら、方法①は試料の抽出以降の工程を評価するものであり、特にサンプリング工程の不確かさ要因が含まれていない。

認定事業者等はこれらを考慮し、合理的な不確かさ推定手順を選択、採用する必要がある。方法①のみ、または②のみによって評価してもよいが、例えば、試料採取工程を方法②により、また抽出～GC-MS 測定の工程を方法①により評価し、両者を合成して測定全般の合成不確かさとすることもひとつの合理的な方法である。参考として、両方法を合成（抽出～GC-MS 測定の全工程：方法①、試料採取工程＋標準液濃度不確かさ＋RR 変動：方法②）した環境大気中ダイオキシン類測定の不確かさ推定例を表1に示す。ここに挙げた推定例はあくまでも一例であり、各認定事業者等は自身の測定手順に応じた合理的な要因の抽出及び不確かさ値の推定を行う必要がある。

3. 試料採取における代表性確保のための配慮について

ダイオキシン類測定分析においては、試料採取（サンプリング）、前処理（試料からの抽出、クリンアップ）、GC-MS 測定の各工程における試験方法の不確かさに加え、試料自体の不確かさ（母集団におけるダイオキシン類の分布のばらつき）が存在する。APLAC TC005[(11)]では、「サンプリングが試験の一部分とされる場合には、試験所はサンプリングに起因する不確かさを考慮すべきである。採取試料の代表性を評価するためには、母集団の均質性に関する理解が必要である。」と述べられている。環境媒体中のダイオキシン類の分布（均質性）を厳密に評価することはできないが、試料におけるダイオキシン類の存在形態（粒子吸着態、ガス態、粒度分布との関連、等）を基にした均質性に関する考察を行うことは可能である。各媒体におけるダイオキシン類の均質性に関する考察を行い、それを基に

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

表 1 環境大気中ダイオキシン類測定における不確かさ推定(例)

主な不確かさ要因※1	根拠	分布	相対標準不確かさ(%)
ハイボリウムエアサンプラー積算流量計※2	±5%(メーカー保証精度)	矩形	2.9
抽出+クリンアップ+GC-MS 測定	土壌標準物質 5回測定(同一日に GC-MS 測定) 2,3,7,8-TeCDD ネイティブ/^{13}C ピーク面積比変動係数 7%	正規	7.0※3
市販クリンアップスパイク溶液濃度※4	±2%(保証書記載)	矩形	1.2
市販検量線用標準液中ネイティブ濃度※4	±2%(保証書記載)	矩形	1.2
市販検量線用標準液中内標準濃度※4	±2%(保証書記載)	矩形	1.2
RRcs 変動(検量線 15 データ)	±10%(公定法要求最大許容値)	矩形	5.8
RRcs 日間変動	±10%(公定法要求最大許容値)	矩形	5.8
相対合成標準不確かさ			11
相対拡張不確かさ(k=2)			22

※1:操作ブランク試験及びトラベルブランク試験において、測定対象成分の検出量は無視できるレベルとしている

※2:試料採取中の気温、気圧変動による変動は無視できるレベルとしている

※3:標準試料の多重測定により得られる不確かさには、試料秤量(電子天秤)、クリンアップスパイク添加量(マイクロシリンジ精度)、抽出効率変動、粗抽出液分取率(メスフラスコ、ホールピペット等)、GC-MS ピーク面積(ネイティブ体、^{13}C)変動、等の要因が含まれる

※4:検量線用標準液及びクリンアップスパイクは、市販品を希釈調製せず用いている

して全媒体試料のサンプリング、及び土壌、底質のサブサンプリング(風乾試料からの供試用試料のサンプリング)における採取試料の代表性確保のための留意事項を文書化することが望ましい。以下に、各媒体に関する代表性確保のための留意点の一例を挙げる。これらは各公定法マニュアル、及び関連規格[12,13]に詳細が記述されているので参考にされたい。

・排ガス : 適切な採取点の決定、等速吸引の確保、採取中の二次生成の防止
・環境大気 : エアーサンプラー設置場(位置、高さ)、採取時の地表土埃の巻き上がり防止
・水質(環境水) : 混合試料の採取(河川水本流と支流の十分な合流、等)、濁りの影響、採取時の底質の巻き上げ防止、間接採取における懸濁成分の均等採取
・水質(排水) : 施設の稼働状況、混合試料の採取、残留塩素による合成の防止
・土壌、底質 : 測定目的に応じた適切な採取地点の選定

4. 参考文献

(1) JIS K 0311 「排ガス中のダイオキシン類の測定方法」
(2) JIS K 0312 「工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法」
(3) 環境省水・大気環境局 「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」
(4) 環境省水・大気環境局 「ダイオキシン類に係る土壌環境測定マニュアル」
(5) 環境省水・大気環境局 「ダイオキシン類に係る底質環境測定マニュアル」

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。

(6) IAJapan 公開文書「JNLA の試験における測定の不確かさの適用に関する方針」(JNPR24)
(7) JIS Q 17025(2018) 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項
(8) EURACHEM/CITAC Guide CG4 (2012) "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" (Third ed.)
(9) 本橋勝紀、「ダイオキシン類の測定における不確かさの評価方法について」
計量管理、Vol.52、No.2、7-19 (2002)
(10) IAJapan 公開文書「不確かさの入門ガイド」(ASG104)
(11) APLAC TC005, Interpretation and Guidance on the Estimation of Uncertainty of Measurement in Testing (Issue No.3)
(12) JIS Z 8808 排ガス中のダスト濃度の測定方法
(13) JIS K 0094 工業用水・工場排水の試料採取方法

（本規程の管理部署）
この規程を管理する担当部署は適合性評価推進センター 計画課 法令業務管理室とする。

附 則
1. この細則は、2026年4月1日から適用する。

このファイルを複写したファイルや、このファイルから印刷した紙媒体は非管理文書です。