３章

品質保証

1. はじめに

この章の意図は、海洋の炭酸系パラメーターの測定に適した分析品質保証の一般的な原理をいくつか示すことである。個々のパラメーターの測定に特有な分析品質管理については、標準作業手順書の中で詳しく述べる（４章)。

品質保証は、分析を行う研究室が、彼らが得た結果が検証された既知の品質であることを、外部のデータ利用者に対して保証するシステムから成り立つ(Dux, 1990)。かつては、海洋のほとんどの炭酸系データの品質は、個々の分析作業者の技量と献身に依存していた。グローバルな海洋炭素のデータセットを発展させるためには、さまざまな研究室で長い期間にわたって実施される測定の一貫性に基づく、正式な品質保証プログラムが必要である。このマニュアルの初版(1994)で述べたように、そのようなプログラムは、World Ocean Circulation Experiment (WOCE)とJoint Global Ocean Flux Study (JGOFS)の期間に始まった。品質保証プログラムは、品質管理と品質評価という、別々だが関連する二つの活動から成り立っている(Tayler, 1987)。

品質管理　—　利用者のニーズに適う測定の品質管理を目的とした活動のシステム全体。その目的は、取得したデータが、ある宣言された定量的な確率の度合いの正確さを有し、それによって満足で信頼でき、合理的な品質を提供することを保証することである。

品質評価　—　品質管理が効果的に行われていることを保証することを目的とする活動のシステム全体。これによって分析の品質と分析システムの性能が、連続的に評価される。

[1] 分析を行う研究室の正式な品質保証プログラムの設立の仕方は、Dux(1990)に概略が記されている。そのほかの有用な情報は、Tayler (1987) の本の中で述べられている。

2. 品質管理

品質管理のねらいは、その性質を統計的に扱うことができる安定した測定を供すること、すなわち測定が「管理下にある」ことである。再現性の高い測定を行えるように、測定のプロセスに影響することは何であっても、必要で実現できる限界まで最適化され、安定化されなければならない。測定の品質は、さまざまな因子に影響を受ける。それらは、管理業務、要員訓練、技術的作業といった３つのカテゴリーに分類される(Tayler and Oppermann, 1986)。

高品質のデータを得る上で、研究室管理による質の良さに重点を置くことは、分析に従事する者の適性やトレーニングとともに重要だが (Taylor and Oppermann, 1986; Taylor, 1987; Vijverberg and Cofino, 1987; Dux, 1990)、これらの見地については、ここではこれ以上議論しない。このガイドでは、すべての技術操作が信頼でき一貫性のある方法で実行されるように、さまざまな標準操作について詳しく記すことに重点を置く。

品質管理において、まず初めに必要なことは、適切な装置や設備を適切に維持管理することである。これらのことは、文書化された優良実験室規範(Good Laboratory Practices: GLPs)、優良測定規範(Good Measurement Practices: GMPs)と標準操作手順書(Standard Operating Procedures: SOPs)を使用することで補完される。

GLPは、装置や設備の維持管理、記録、サンプル管理と操作、試薬管理と保管、実験器具の洗浄など、研究室で行われる多くの測定に関わる一般的な実践についての規範である。GMPは、基本的には技術に特有のものである。GLPもGMPも、データのばらつきやかたよりを生じさせる重大な操作を見極めるように、個々の研究室で発展させ、文書化されるべきものである。

SOPには、特定の操作や分析方法を実行する方法が記してある。SOPは、分析作業者が、要求される結果を得るために採用すべき手順を完全に明確にした取扱い説明書から成る。良く書かれたSOPには、指定された確からしさで結果を得るために測定されなければならないすべての重要なパラメーターについて、許容誤差が記されている。このガイドには、そのようなSOPが多く含まれている。それらの多くは、1990年代の初めから使われており、経験の蓄積と技術の進歩によって改訂されてきたものである。

3. 品質評価

どんな品質保証プログラムにおいても重要なことは、出力データの品質を統計的に評価することである(SOP22と23参照)。品質評価には、内部法と外部法の両方がある（表１）。それらのほとんどは自明である。ここではそのいくつかについて、より詳しく述べる。

表 1　品質評価法 (Tayler, 1987 による)

内部法
繰返し測定
内部テストサンプル
管理図
操作者の交換
機器の交換
独立な測定
基準法による測定
監査
外部法
共同研究によるテスト
サンプルの交換
外部標準物質
認証標準物質
監査

3.1　内部法

適切なサンプル数の測定を繰返し行うことで、航海前の準備を最少に抑えながら必要な精度評価ができ、サンプルの妥当性に関する疑問をすべて排除することができる。妥当なレベルの信頼性で標準偏差を評価するには、航海の各のレグで、レグの時空間スケール全体にわたって分布する少なくとも12のペアのサンプルの繰返し測定する必要がある。できることなら、理想的にはサンプルの取得場所・深度のおよそ10%から、2本ずつサンプルを採取して分析するとよいだろう（例えば36本掛けロゼット採水システムで各層採水するなら、3層から2本ずつサンプルを採取する）。サンプルの処理能力を上げるために複数の機器を使っている場合は、サンプルをそれぞれの機器で繰り返し測定することで、機器の相互比較を行うことにもなる。

相応に安定した内部テスト溶液は、精度監視にも（そして、テスト溶液の値が十分な正確さで分かっていればバイアスの監視にも）使うことができる。たとえば、全アルカリ度測定の再現性を監視するために、深層海水を大きな容器に汲んでおき、そこから採取したサンプルを分析することがしばしばある。研究室が保有するテスト溶液の歴史的データは、管理図を発展させ、それによって測定精度を監視し、評価するために使うことができる[2]。

[2] *精度*(precision)と*精確さ*(accuracy)の用語の使い方には、かなりの混乱がある。精度は、ある特定の実験手順がどれほど*再現できるか*を表す尺度である。それは手順の特定の段階、例えば最後の分析の再現性を指すことも、サンプリングやサンプル処理を含む手順全体での再現性を指すこともできる。精度は、測定を繰り返し行い、得られた結果の平均値と標準偏差を計算することで推定できる。これに対して精確さは、測定値と「真」の値との一致の度合いを表す尺度である。精確な方法は、かたより（バイアス）のない結果をもたらす。精確さは、推定がはるかに難しい量で、系統誤差を生む可能性がある原因に十分な注意を払うことでのみ推測できる量である。

研究室では、定期的に監査を行い、品質保証プログラムが本当に適切に実行されていて、必要な文書が維持されていることを確認すべきである。

3.2　外部法

測定プロセスの質について外部的な証拠を持つことは、いくつかの理由から重要である。第一に、それによって他の研究室で行われた測定との互換性を、最も直接的に保証することができる。第二に、内部評価では検出できない誤差が、時間とともに生じることがある。しかし、外部的な品質評価法は、研究室で実施している内部的な品質評価プログラムを補うべきものであって、置き換えるべきものではない。

研究室間の共同作業による相互比較実験は、個々の研究室の測定能力を他の研究室の測定能力と比較する機会となる。テストサンプルの測定結果が精確に分かれば、バイアスを評価することができる。そうした比較実験は、WOCE/JGOFS CO_2調査の一環として催され、全体的なデータ品質の評価に有益な手段となった(Dickson, 2001; Feely *et al.*, 2001)。サンプルもしくは内部のテスト溶液を他の研究室と交換することで、参加した研究室間の測定結果の一致の度合いや起こりうるバイアスについて、同じような証拠を得ることができる。

適切な標準物質(reference materials)が手に入るなら、測定能力を評価するために標準物質を使うこともできる。標準物質は安定な物質で、ひとつまたはそれより多くの性質が十分なレベルで確立されており、化学分析器の較正や測定手順の確認に利用できる(Taylor, 1987)。理想的には、標準物質の媒体には、測定サンプルの媒体（この場合は海水）と似たもの使う。もっとも役に立つ標準物質は、なるべくなら二人以上の熟練した分析者の手で、ひとつかそれ以上の性質が基準法によって精確と*認証*(*certified*)されたものである。標準物質によって、（サンプリング以外の）測定プロセス全体をテストすることができる。

アメリカ国立科学財団は、海水の炭酸系パラメーター測定の認証標準物質(Certified Reference Materials: CRMs)の開発に研究資金を出資した(Dickson, 2001)。アメリカエネルギー省は、アメリカの国内・国外を問わず、WOCE/JGOFS CO_2調査やハワイとバミューダの時系列観測、そしてその他のJGOFS研究の参加者に、CRMsを提供することで、その広汎な利用を促進した(Feely *et al.*, 2001)。スクリプス海洋学研究所のCRMsは、過去10年間にわたって貴重な品質評価の手段であることが立証され、今も国際的な海洋の炭素観測のコミュニティに広く利用されている[3]。私たちは、個々のSOPsの中でCRMsの利用を推奨する（認証状況については表２を参照）。理想的には、分析装置それぞれについて、システムの構成を変えたとき (例えば、全炭酸濃度の測定では、電量滴定装置のセルを新しくしたときなど)には、または少なくとも1日に1回は、CRMsを分析すべきである。数に限りがあるなら、観測期間内に、平均値を相応の信頼度で求められるように、均等な間隔で少なくとも12本のCRMsを測定すべきである。

[3] Dr. Andrew G. Dickson, Marine Physical Laboratory, Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, 9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093-0244, U.S.A. (fax: 1-858-822-2919; e-mail:co2crms@ucsd.edu; http://andrew.ucsd.edu/co2qc/) から入手できる。

表2　海洋二酸化炭素測定の品質管理のための認証標準物質の現状(2007)

測定	望ましい精確さ[a]	認証
全炭酸濃度	±1 μmol kg^{-1}	1991年から
全アルカリ度	±1 μmol kg^{-1}	1996年から[b]
pH	±0.002	—[c]
$f(CO_2)$	±0.05 Pa　(0.5 μatm)	—[d]

[a] 海洋研究科学委員会 作業部会75 (SCOR, 1985)の報告書に概説された検討結果による。これらの数値は、化石燃料燃焼による増加の観測が可能な海水のCO_2含有量の変化を測定する上での要求を反映するものである。

[b] 初期のバッチの代表的なサンプルは、その時点でアルカリ度も認証されていた。

[c] 標準物質のpHは、全炭酸濃度と全アルカリ度の測定値から計算できる。

[d] 空気中のCO_2濃度の標準物質には、現在、さまざまな供給源がある。しかし、採水サンプルの$f(CO_2)$測定の標準物質には、殺菌した海水サンプルを使用することが望ましい。CRMsはC_T, A_TとpHに関して安定なことが証明されているので、海水系の熱力学によればCRMsは$f(CO_2)$に関しても安定なはずである。だが、正確に$f(CO_2)$を認証できるような独立で信頼に足る$f(CO_2)$の定量法は、まだ発達していない。

4.　温度測定の較正

温度を精確に測定することは、このガイドに含まれるSOPsの多くで重要な位置を占める。しかし、多くの場合、使用されているさまざまな温度プローブの較正には、受けるべき注意が払われていないことは明白である。正確に言えば、すべての温度センサーは、既知の標準に対して検定されていなければならない。しかし、検定作業では、短期的な安定性がチェックされているだけである。ユーザーは、定期的により高い精確さをもった標準温度計と比較することで、長期的な安定性についても監視し、判定すべきである。そうしたチェックの頻度は、プローブの脆さの可能性を認識し、経験に基づいて決めるべきだろう。

今、公式に使用されている温度スケールは、国際温度スケール1990 (International Temperature Scale of 1990: ITS-1990)である[4]．このスケールは、広い温度範囲にわたって、*熱力学的温度*をよく表現するように意図されているが、まず何よりも実践面で認識することができる温度スケールである。そのことは、標準白金抵抗温度計の性質に基づいて適切な内挿式を（海洋学の温度領域について）定義するとともに、水の三重点：273.16 K　(0.01℃)　あるいはガリウムの三重点：302.9146 K (29.7646℃)といった特定の固定点の温度を定義することで達成される。

典型的には、観測で使用する温度計プローブを、それらを安定した温度環境下（例えば恒温水槽）に置き、それらの温度表示をITS-90トレーサブルに検定された標準温度計の表示温度と比較することで、検定する。経験則では、この標準温度計の不

[4] 追加情報は、http://www.its-90.comを参照のこと。

[5] 典型的に必要とされることが、温度プローブの単なる検定なのではなく、温度測定システム全体（プローブと表示装置）の検定であることを認識することが、高品質の測定には適切である。

確かさは、検定する温度計に望まれる不確かさのおよそ1/4である。ふつう、標準温度計は、それ自体が認定された検定設備で毎年検定される。温度プローブの安定性は、ある単一の温度の性能を監視することで確かめることができる。（次のセクションで言及するように—品質保証の諸目的のためには—このガイドで記述する測定に使用される温度計は、どれも較正の結果を詳細に記載しておくことが重要である。）

5.　文書化

強調しておくに値する品質保証のひとつの側面は、文書化することである。すべてのデータは技術的な根拠がしっかりしていて、疑問をはさむ余地がないほど信頼できる証拠に支えられていなければならない。４章で述べるような、吟味され信頼できる手順書を正しく利用することは、疑いなく品質管理の最も重要な部分だが、文書が不適切だと、技術的な長所や得られた結果に疑いをかけられかねない。したがって、以下の各項について、適切で正確な記録を取っておかなければならないのである。

- いつ測定したか（サンプルを採取した日時やサンプルを処理した日時、特別なケースではサンプルの地質年代）；
- どこで測定したか（公式の観測点一覧からのサンプリング緯度と経度）；
- 何を測定したか（変数/パラメーター、単位）；
- どのように測定したか（機器、較正、方法など。もしあれば引用文献）；
- 誰が測定したか（研究責任者の名前と所属機関）；
- 関連する出版物（執筆中または投稿中）；
- 得られたデータ；
- 計算；
- 品質保証支援；
- 関連するデータ報告書。

良い分析者たちは歴史的にそのような文書を、たいていは製本された研究ノートに残してきた。しかし、各国や世界のデータセンターにおけるデータ共有と保管の現行の実践の場では、この文書（メタデータ）をデータとともに電子フォーマットで残すことが求められている。方法やQA/QCの手順を文書にしたメタデータの電子版がなかったなら、保管されたデータの利用は限られたものになる。地球システムの変化を詳しく記録する挑戦は、さまざまな測定が始まる前から始まっている。そのためには、異なる時間や場所で収集されたデータが相互に比較できることや、保管されたデータが何十年あるいはそれ以上の長い年月にわたって使用し続けられるようにメタデータもよく記録されていることが、特に重要になっている。

6. 文献

Dickson, A.G. 2001. Reference materials for oceanic CO_2 measurements. *Oceanography* **14**: 21–22.

Dickson, A.G., Afghan, J.D. and Anderson, G.C. 2003. Reference materials for oceanic CO_2 analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Mar. Chem.* **80**: 185–197.

Dux, J.P. 1990. Handbook of Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory, 2nd edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 203 pp.

Feely, R.A., Sabine, C.L., Takahashi, T. and Wanninkhof, R. 2001. Uptake and storage of carbon dioxide in the ocean: The global CO_2 survey. *Oceanography* **14**: 18–32.

SCOR. 1985. Oceanic CO_2 measurements. Report of the third meeting of the Working Group 75, Les Houches, France, October 1985.

Taylor, J.K. (1987) Quality Assurance of Chemical Measurements. Lewis Publishers, Chelsea, 328pp.

Chelsea, 328 pp.

Taylor J.K. and Oppermann, H.V. 1986. Handbook for the quality assurance of metrological measurements. National Bureau of Standards Handbook 145.

UNESCO. 1991. Reference materials for oceanic carbon dioxide measurements. UNESCO Tech. Papers Mar. Sci. No. 60.

Vijverberg F.A.J.M. and Cofino, W.P. 1987. Control procedures: good laboratory practice and quality assurance. ICES Techniques in Marine Science No. 6.