

第2節 精度保証及び精度管理

本手引き書が対象とする湿性沈着は、地球規模の問題として国際的な関心も高い。試料の捕集や広域的な手法の統一等、国際的な比較に耐えうる必要がある。したがって、このような湿性沈着の測定において一定の精度を確保するためには、試料採取から、分析、結果の評価まで厳密な精度管理を行う必要がある。

湿性沈着の精度管理は、以下に示す「責任体制の明確化」、「標準作業手順書の作成」、「器具、装置の性能の評価と維持管理」、「測定の信頼性の評価」および「測定データの評価」の基本事項について実施する。これらの事項の具体的対応等については本文中に記す。なお、これらの基本的事項は、実際のモニタリングに先立ってその妥当性について検証しておくことが望まれる。

1 責任体制の明確化

サンプリング担当機関及び試料の化学分析担当機関においては、データの管理及び報告に関する担当者名及び責任者名を明確にする。

2 標準作業手順書(SOP: Standard Operating Procedures)の作成

試験機関においては以下の項目について作業手順を設定し文書化しておく。この作業手順書は、担当者が変わることによる作業内容の変化を小さくするためのものであり、具体的に分かりやすいこと、および関係者に周知徹底しておくことが重要である。

- (1) 測定方法の概要と適用範囲(目的の概略、試料捕集や分析方法の概略)
- (2) 分析用試薬、標準物質等の準備、標準溶液や分析用試薬、溶液の調製、保管および取り扱い方法
- (3) 試料捕集地点の選定、捕集方法等について
- (4) 試料捕集装置の組み立や、機器、器具の校正方法や操作方法および性能の評価方法
- (5) 捕集試料の保存や運搬方法
- (6) 試料の前処理方法
- (7) 分析機器の測定条件の設定、調整、操作手順および性能の評価方法
- (8) 測定結果の計算、確定、統計的処理等
- (9) 精度管理に関する点検および管理
- (10) 測定の信頼性の評価方法
- (11) 測定操作の全工程の記録(使用するコンピュータのハードおよびソフトを含む)

3 器具・装置の性能の評価と維持管理

3.1 試料捕集

(1) 捕集地点および捕集装置設置地点の確認

試料捕集地点は調査目的に適した区域内にあり、その区域を正しく代表する地点であるかどうか、および局地的な気象条件に支配されないか、大規模な人工的あるいは自然発生源がないことを確認する。また、降水時開放型捕集装置を連続的に安定して運転できる電力の供給体制を確保する。

(2) 捕集装置

試料捕集用の装置は雨量計、降水捕集装置、感雨器から成っているが、試料捕集に先立

って、以下の点についてチェックする。

a) 使用する純水の電気伝導率が 0.15mS/m ($1.5\mu\text{S/cm}$) 以下であること。

b) 自動降水捕集装置の作動の確認。

- ・ 感雨器の雨の検知の確認とふたの開動作の確認
- ・ 感雨器の加熱の確認
- ・ 感雨器乾燥後のふたの閉動作の確認
- ・ 捕集ロートおよび捕集容器の清浄度の確認

c) 標準雨量計の動作確認

降雪と降雨の両者を測定する標準雨量計については、通常、内部ロートと風避けの取り付け、取り外しなど各雨量計毎に定められている保守を定期的に行うことが必要である。

(3) 測定地点の監査

降水モニタリングネットワークの測定地点の監査は、少なくとも毎年1回実施する。この監査では、現地研修と情報交換が行われる。

a) 降水時開放型捕集装置の作動の点検

捕集時の作動を点検するために、監査担当者は1～2滴の純水を感雨器の感知部に滴下する。湿性側バケツを覆うふたが2～3秒以内に外に動いたなら、捕集装置は正常に作動していると判定される。湿性側バケツが開いたなら、バケツの清浄度を点検する。湿性側バケツが開いてから数分間経過した後、監査担当者はセンサー・プレートに触れ、加熱されていることを点検する。加熱されていれば、柔らかい紙もしくは布などでセンサー・プレートから水滴を取り除く。センサー・プレートの乾燥が速まり、ふたが再びバケツを覆わなければならない。

b) 容器洗浄手順の点検

監査担当者は、現地の担当者によって実施される容器洗浄手順と、現場で容器が利用できる状態にあることを点検する。また、現場の純水の質を点検し、電気伝導率 0.15mS/m ($1.5\mu\text{S/cm}$) 以下であることを確認する。

c) 現場での手順とデータ文書記録の点検

監査担当者は、現地職員による現場での全ての日常業務の実施を観察する。これには、試料の操作、装置に関する手順およびデータの報告についての監査を含める。試料の操作を観察した後、監査担当者は現地職員への聞き取り、捕集装置の運転、試料の処理、洗浄水の補給、データの記録について、詳細な情報を集める。また、この聞き取りにより、現地からの問題点の指摘、提案を積極的に収集するとともに、必要な助言、指導を行う。これらの情報はネットワーク全体で整理、保管しておき、技術的改良、手引書の改定などの具体的対応のため基礎資料とする。

3.2 機器測定

測定に用いる器具類、材料および試薬等については、あらかじめ測定対象物質に妨害を及ぼす物質がないことを確認するとともに、測定対象物質のブランク値についても可能な限り低減する必要がある。

測定に当たっては、常に同一の品質を維持するために、器具類、材料および試薬の管理

方法について規格化しておく。

(1) 標準物質および標準試料

測定値は、捕集試料と標準物質の測定結果の比較に基づいて求められるため、測定値の信頼性を確保するためには、可能な限りトレーサビリティの保証された標準溶液、標準物質を用いる。

現在わが国においては、計量標準供給制度（トレーサビリティ制度）に基づいた計量標準供給体制が整備されている。本手引き書における測定対象物質について、現在供給されている標準液を表I-7、表I-8に示す。なお各標準液には使用有効期限が示されている。

表I-7 トレーサビリティ制度に基づく標準物質（pH標準液の種類および精度）

種 類	pH値および精度（25℃）		備考
	第1種	第2種	
しゅう酸塩pH標準液	1.679±0.005	1.68±0.015	
フタル酸塩pH標準液	4.008±0.005	4.01±0.015	*
中性りん酸塩pH標準液	6.865±0.005	6.86±0.015	*
りん酸塩pH標準液	7.413±0.005	7.41±0.015	
ほう酸塩pH標準液	—	9.18±0.015	**
炭酸塩pH標準液	—	10.01±0.015	

*: 通常の降水試料の際に使用する標準液である。

** : pH計指示値の直線性を確認するために使用する標準液である。

表I-8 トレーサビリティ制度に基づく標準物質
（pH標準液以外の標準液の種類、濃度範囲および精度）

種 類	濃度範囲 *	不確かさ(%)	
		100mg/L	1000mg/L
塩化物イオン標準液 硝酸イオン標準液 硫酸イオン標準液 アンモニウムイオン標準液 ナトリウム標準液 カリウム標準液 カルシウム標準液 マグネシウム標準液	100mg/L および 1000mg/L	±1.0	±0.6

* 市販の標準液の単位は mg/Lであるが、本手引き書の使用に際してはモル単位（ $\mu\text{mol/L}$ ）を用いる。（換算は $\mu\text{mol/L} = (\text{mg/L}) \times 1000 / \text{分子量}$ によって行う）。

また分析機器の管理に使用する濃度の保証された標準参照試料 (CRM: Certified Reference Material)として NIST SRM 2694-I, -II などがある。

しかし、日常の機器の管理のためには、CRMは高価なため、模擬雨水を調製し、所内標準物質 (ワーキングスタンダード) として用いるのが便利である。(注1)

NISTの降水試料の濃度レベル (設定値と保証値) は表 I-9 の通りである。

表 I-9 米国NISTの酸性雨標準試料の設定値と保証値 (イオンの単位: mg/L)

成分	2694-I		2694-II	
	設定値	保証値	設定値	保証値
pH (25°C)	4.3	4.3 ± 0.03	3.6	3.59 ± 0.02
EC (μS/cm, 25°C)	26	26 ± 2	130	130 ± 2
酸度 (m当量/L)	0.05	0.050 ± 0.002	0.3	0.284 ± 0.005
F ⁻	0.05	0.054 ± 0.002	0.1	0.098 ± 0.007
Cl ⁻	(0.02)	(0.24)	(1.0)	(1.0)
NO ₃ ⁻	0.5	—	7	7.06 ± 0.15
SO ₄ ²⁻	2.7	2.75 ± 0.05	11	10.9 ± 0.2
Na ⁺	0.2	0.205 ± 0.009	0.4	0.419 ± 0.015
K ⁺	0.05	0.052 ± 0.007	0.1	0.106 ± 0.008
NH ₄ ⁺	—	—	(1.0)	(1.0)
Ca ²⁺	0.01	0.014 ± 0.003	0.05	0.049 ± 0.011
Mg ²⁺	0.025	0.024 ± 0.002	0.05	0.051 ± 0.003

(2) 前処理

pH及び電気伝導率の測定には湿性沈着試料の前処理は行わない。しかし、試料の保管及びイオン種の分析にはあらかじめ清浄なメンブランフィルター (孔径0.45μm) でろ過をする。試料量が極めて少ないか、試料が高濃度で、通常の測定範囲を超えると判断される場合には、純水で希釈してイオン成分の測定を行っても良い。この場合希釈水の純度を事前に確認する。ただし、pHおよび電気伝導率の測定には希釈した試料を用いてはならない。

(3) 分析機器の調整

第1章1節3に示されている精度管理目標値を達成するため、使用する分析機器を良好な状態で使用できるよう日常から整備点検調整に努めるものとする。

a) pH計

使用するpH計はJIS Z 8802に規定される (表I-3参照) 形式0または形式Iあるいはこれと同等の性能を有するものを用い、25±0.5°Cで測定する。恒温槽 (25°C) 中にpH標準液を浸し、pH計の校正、繰り返し再現性および直線性試験を行い、信頼できる測定値 (表I-1b) に示される値) が得られることを確認する。

付属している温度計についても、標準温度計と比較し信頼できる測定値が得られることを確認しておく。また校正中の温度変動が規格内 (形式0では±0.2°C、形式Iでは±0.5°C) に入るよう恒温槽の温度制御ができることを確認する。

なお、可能であれば、月に1回程度の頻度でpH4.0~5.0の範囲となるよう調製した塩酸溶液濃度系列を用いた測定を行い、各測定値が所定の範囲内にあることを確認する。

b) 電気伝導率計(EC計)

電気伝導率の測定は25℃で行うので、恒温水槽(25℃)中でEC計の校正、繰り返し再現性および直線性試験を行い、信頼できる測定値(表I-1 b)に示される値)が得られることを確認しておく。付属している温度計についても、標準温度計と比較し信頼できる測定値が得られることを確認しておく。

c) イオンクロマトグラフ

溶離液の組成、流速の条件を設定し、測定対象イオンが相互に十分に分離できるよう調整し、応答が安定していること、所定の感度(表I-1 b)に示される検出下限値、定量下限値)が得られることを確認する。

d) 原子吸光光度計

中空陰極ランプの電流値、バーナーの高さ、燃料ガスおよび助燃ガスの流量、測定波長、スリット幅等の条件を設定し、応答が安定していること、所定の感度(表I-1 b)に示される検出下限値、定量下限値)が得られることを確認する。干渉の可能性がある場合には、光学的バックグラウンド補正や添加剤による補正等が適切に行われ、信頼できる測定値が得られることを確認する。

(注1) 過去のクロスチェックで用いられた酸性雨用標準試料濃度と日本における降水の平均的な濃度を表I-10に例示する。

表I-10 過去のクロスチェック用に用いられた酸性雨標準試料の濃度と日本における降水の平均的な濃度例

	pH	EC	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
(クロスチェック用標準試料の濃度)										
第1次調査*	2.86	830	46.8	95.3	13.5	21.2	2.92	0.31	0.74	0.74
関東フック**		73.5	20	20	4	2	10	1	4	4
近畿フック等***	3.74	105	9.56	5.19	2.98	1.0	1.5	0.12	0.13	0.40
(日本における降水の平均濃度)										
ろ過式29地点*	4.7	—	2.64	0.96	3.82	0.39	0.52	0.26	1.97	0.18
自動式5地点*	4.7	—	2.14	1.12	1.68	0.44	0.48	0.13	0.74	0.07
東京都江東区*	4.9	—	2.70	2.14	2.06	0.75	1.18	0.18	0.69	0.07
WMO・綾里	4.6	—	2.34	1.18	4.07	0.13	0.75	0.28	1.74	0.19
神戸・須磨	4.4	26.2	2.55	1.17	1.68	0.32	0.47	0.14	0.77	0.08

単位:EC(μS/cm); イオンの濃度(mg/L); * 環境庁(1次調査:人工雨); **自治体の共同調査(標準); ***同左(雨)

また、環境庁が酸性雨測定分析統一精度管理調査に用いた標準試料の調製方法の一例として表I-11に示す。

表 I -11 模擬雨水標準試料の調製法の一例

a) 原液

試薬	濃度	試薬	濃度
NaCl	0.5(g/L)	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5(g/L)
KNO ₃	0.1(g/L)	HNO ₃	0.005N(0.005mol/L)
CaSO ₄	0.5(g/L)	HCl	0.003N(0.003mol/L)
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0.3(g/L)		

b) 標準試料(原液を100倍に希釈したもの)の測定濃度範囲 (イオン濃度:mg/L)

測定項目	測定濃度範囲	測定項目	測定濃度範囲
pH	3.5 ~ 4.5	NH ₄ ⁺	1.0 ~ 2.0
EC	50 ~ 150(μS/cm)	Ca ²⁺	1.0 ~ 2.0
SO ₄ ²⁻	5.0 ~ 15.0	Mg ²⁺	0.1 ~ 0.5
NO ₃ ⁻	1.0 ~ 10.0	Na ⁺	1.0 ~ 3.0
Cl ⁻	1.0 ~ 15.0	K ⁺	0.1 ~ 0.5

3.3 実験室の監査

湿性モニタリング試料の測定・分析を実施している機関の実験室に対して、監査が実施されることが望ましい。この監査は測定地点の監査と同時に、もしくは別途に年1回実施されるべきである。監査においては、サンプルの取り扱い、使用機器の状況(使用純水の電気伝導率の確認を含む)、SOPの準備及び実施状況、その他の精度管理活動とそれらの記録について研修と意見交換が行われる。このときの指摘、提案を含む問題点は3.1(3)に準じ基礎資料として整備しておく。

4 測定の信頼性の評価

4.1 分析機器の感度の変動

a) pH計

試料20検体に1回以上、RM(模擬雨水として調製したワーキングスタンダード等)を3回繰り返し測定し、±0.05以内で一致することを確認する。この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料の再測定を行う。

b) 電気伝導率計

試料20検体に1回以上、RM(模擬酸性雨として調製したワーキングスタンダード等)を3回繰り返し測定し、その感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±0.2mS/m(2μS/cm)以内であることを確認する。この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料の再測定を行う。

c) イオンクロマトグラフ

試料30検体毎に新しい検量線を作成する。検量線を描く毎にRMを測定し RMの規定値の±

15%以内であることを確認する。また、RM測定値を管理図に描き、それまでに得られている標準偏差の3倍(3 σ)以内であることを確認する。この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料の再測定を行う。

さらに、保持時間については、分離カラムの劣化等の場合のように徐々に保持時間が変動する場合には、必要に応じて対応をとればよい。比較的短い間に変動(通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上)する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

d) 原子吸光光度計

試料30検体毎に新しい検量線を作成する。検量線を描く毎にRMを測定し、RMの保証値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する。また、RM測定値をコントロールチャートに描き、それまでに得られている標準偏差の3倍(3 σ)以内であることを確認する。この範囲を超えて変動する場合には、その原因を取り除きそれ以前の試料の再測定を行う。

4.2 検出下限値、定量下限値の測定

降水中のイオン種の濃度の測定に用いる測定方法(イオンクロマトグラフ法、吸光光度法、AA法)について、検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近、1~10 $\mu\text{mol/L}$)の標準溶液について、所定の操作により5回以上繰り返し測定を行い、その時の標準偏差(s)を算出し、次式のようにその3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とする。(sの単位はイオン濃度と同じく $\mu\text{mol/L}$ とする)

$$\text{検出下限値} = 3s (\mu\text{mol/L})$$

$$\text{定量下限値} = 10s (\mu\text{mol/L})$$

定量下限値は使用する測定機器や条件によって一般に異なる。機器の分析条件を設定したり、変更した場合等、必要に応じて測定し、得られた定量下限値が表I-1に示した管理目標値以下であることを確認する。

4.3 フィールドブランクの測定

フィールドブランク試験は、試料捕集装置の汚染の程度を評価し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するため月1回以上実施する。フィールドブランク試験は、試料を捕集した後、まず、ロート部と導管部を洗浄する。その後、捕集装置に純水100mLを加え、通常の試料保存瓶にそれを採取したものについて、通常の降水試料と同様に全測定項目を分析し、測定値を報告する。このとき使用した残りの純水も同様に全項目を分析しフィールドブランク値と比較する。フィールドブランク値は極力低減を図り、測定値の信頼性を図る。通常のフィールドブランク値に比べ高い値が出た場合にはロート部及び導管部を洗浄する。それでもフィールドブランクが高い値である場合にはロート部をさらに洗浄するとともに導管部を交換する。少なくとも、次回のフィールドブランク試験のときにフィールドブランク値が低くなっていることを確認する。

4.4 並行捕集測定

試料捕集の妥当性をみるために、同一の測定地点に設置した同一型式の降水捕集装置

2台を用いた並行試験（同一の捕集、操作、保存の適用）により得られた試料を分析する。本試験により、試料の捕集から分析までの全ての過程について総合的なチェックを行える。

本試験は、捕集装置の性能評価を行うものであり、試料を捕集する前にあらかじめ実施されるべきである。また、既設の測定局にあつては、オーバーオールの評価を行うために重要であり、2つの測定値が30%以内で一致する必要がある。

しかし、本試験は一般の測定局では困難なことも予想され、今後、国内センター等で実施することが望ましい。

4.5 繰り返し測定

化学分析の過程で生じる種々の変動の寄与を評価するため、日常的に分析される試料の約5%（10-20試料に1試料）について、試料の再分析を実施する。量の多い降水試料を2分割し、半分については日常的な分析の直後に分析を行い、他の半分は約4℃で冷蔵保存した後、1週間以内に分析する。

分析の精密さとして、次式による2つの分析値の間の標準偏差(S_i)から求められる相対標準偏差がDQ0の15%より小さいことを確認する。これよりも大きい時には、その原因を調査するとともに再度分析し、より近いものを報告値として採用する。

$$S_i = (\sum d_i^2 / 2N_i)^{1/2}$$

ここに d_i は、2つの分析値の差であり、 N_i は報告に含まれる期間中に検討した試料対の数である。分母の係数2は、両方の測定に関する確率誤差を考慮したものである。

4.6 イオンバランスの検定

電気的中性の原理により、降水中の陰イオン当量濃度の和は、陽イオン当量濃度の和と等しい。したがって、溶存する全てのイオン種を十分な精度で測定できた場合は、両者は等しくなることが期待される。

イオンバランスは次式により計算する（注2）。

$$R_i = \{(C-A)/(C+A)\} \times 100$$

ここで、A、Cはそれぞれ測定した陰イオンおよび陽イオンの当量濃度($\mu\text{eq/L}$)の和であり、次の式によって与えられる。

$$A = \sum n C_{A_i}$$

$$C = 10^{(3-\text{pH})} + \sum n C_{C_i}$$

この式の C_{A_i} 、 C_{C_i} は、それぞれ*i*番目の陰イオンおよび陽イオンの濃度($\mu\text{mol/L}$)であり（注3）、*n*はイオンの価数である。

降水のイオンバランスの計算(R_i)において、基準を満たすことが必要であるが、基準は、(C+A)が $50\mu\text{eq/L}$ 未満では $\pm 30\%$ 、 $50\sim 100\mu\text{eq/L}$ では $\pm 15\%$ 、 $100\mu\text{eq/L}$ 以上では $\pm 8\%$ と濃度によって異なっている（表II-4参照）。

基準が満たされない場合には、分析を繰り返すか、または結果が基準を満たされなかったことを示すフラッグをデータベースに記入する。

4.7 電気伝導率の計算値と測定値の比較

10⁻³mol/L以下の濃度レベルなどの希薄な溶液では、個々のイオンのモル濃度と（無限大希釈における）モルイオン導電率または当量イオン導電率から、全体の電気伝導率（または比伝導率:Λ）を次式によって計算することができる。

$$\Lambda_{\text{calc}}(\text{mS/m}) = \sum n C_i \Lambda_i^{\circ}$$

ここでΛ_{calc}は、計算によって求められる溶液の電気伝導率である。n はイオンの価数、C_iは i 番目のイオンの濃度(mmol/m³=μmol/L)であり（注3）、Λ_i[°]は、無限大希釈における25°Cでの当量導電率（表II-5 参照）である。

しかし、一般に当量イオン導電率は、S·cm²/eq で表されていることが多く、その時はΛ_{calc}(μS/cm)を求め、1/10を乗じてΛ_{calc}(mS/m)を算出する。

計算によって求めた電気伝導率を次の関係によって降水試料の電気伝導率測定値(Λ_{meas})と比較する（注2）。

$$R_2 = \{(\Lambda_{\text{calc}} - \Lambda_{\text{meas}})/(\Lambda_{\text{calc}} + \Lambda_{\text{meas}})\} \times 100$$

電気伝導率の測定値と計算値との比較（R₂）において、基準を満たすことが必要であるが、基準はR₁と同様に濃度によって異なる（表II-6 参照）。基準が満たされない場合には、分析を繰り返すか、または結果が基準を満たさなかったことを示すフラッグをデータベースに記入する。

（注2）pHが6より大きく、R₁が著しく0より大きい場合は、炭酸水素イオン(HCO₃⁻)濃度の評価を行い、炭酸水素イオンの寄与を含めてR₁とR₂を計算する。ぎ酸、酢酸、または両者が測定される場合には、R₁とR₂の評価にHCOO⁻およびCH₃COO⁻を考慮する。これらの弱酸の濃度(μeq/L)は、解離定数K_aとpHから、以下のように計算される。

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] &= P_{\text{CO}_2} \cdot H_{\text{CO}_2} \cdot K_{a1} / [\text{H}^+] = (360 \times 10^{-6}) (3.4 \times 10^{-2}) \times 10^{\text{pH} - 6.35 + 6} \\ &= 1.24 \times 10^{\text{pH} - 5.35} \end{aligned}$$

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{HCOOH}] K_a / [\text{H}^+] = [\text{HCOOH}] \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_a} = [\text{HCOOH}] \times 10^{\text{pH} - 3.55}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] K_a / [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COOH}] \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_a} = [\text{CH}_3\text{COOH}] \times 10^{\text{pH} - 4.56}$$

空気中の二酸化炭素濃度は360 ppmであると仮定する。pK_aで表した炭酸、ぎ酸、酢酸の解離定数は、それぞれ、6.35、3.55、4.56である。

調査地点によっては、フッ化物イオン(F⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、亜硝酸イオン(NO₂⁻)が、主要な陰イオンに比してかなりの寄与を与える。その場合にはそれらのイオン種を測定するなどしてR₁とR₂の計算にこれらの陰イオンを含める必要がある。

（注3）イオンの濃度が(mg/L)表示のときは、次式によりモル濃度(μmol/L)に変換する。

$$\mu\text{mol/L} = \text{mg/L} \times (1000/\text{モル数})$$

5 測定データの評価

5.1 有効試料の判定

個々の測定値は、4.6、4.7のR₁、R₂等によりイオンバランスのチェック等を受け、必要ならば再分析等を行って確認される。しかし、一定期間のイオンの濃度の測定値分布を見るとき各イオンの濃度が分布から大きく外れていたり、その時の標準偏差(σ)に対して、測定値が3σないし4σ以上のものについてその原因を調べる必要がある。

5.2 測定期間の完全度の評価

データの完全度とは、一定のモニタリング期間における有効なデータの比率を言う。湿性試料のデータ完全度として以下の4つの評価方法がある。

- (1) % P C L (% Precipitation Coverage Length) : ある一定期間内で降水量の測定が行われた期間の割合。
- (2) % T P (% Total Precipitation) : ある一定期間の降水量の総量の内、有効な分析値を持つ降水量の割合。
- (3) % V S L (% Valid Sample Length) : ある一定期間内で有効試料を持つ期間の割合。
- (4) % V S M P (% Valid Sample with Measured Precipitation) : 有効な分析値を持つ湿性沈着試料の数の割合。

一般にデータの完全度は、一定期間の降水量の総量の内、有効な試料量（即ち、有効な分析値を得られた降水量）の割合によって評価する場合が多い。データの完全度の目標値は、対象期間が年か季節かで異なるが、本マニュアルではDQ0から80%以上とする。

6 データの管理

6.1 異常値、欠測値の取り扱い

分析機器の感度の変動が大きい場合、繰り返し測定の結果が大きく異なる場合、イオンバランスや電気伝導率の測定値と計算値の比が基準値から大きく外れる場合等には、測定値の信頼性に問題があるため、再測定を行い、それでも外れる場合にはフラグを立てる。

このような問題が起こると、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく、異常値や欠測値が多くなると、調査結果全体の評価に影響するため、事前のチェックを十分に行って、異常値や欠測値を出さないように注意する。また、異常値や欠測値が出た場合には、出た経緯を十分に検討し、記録に残して、以後の再発防止に役立てることが重要である。

6.2 測定操作の記録および結果の報告

以下の情報を記録し、整理・保管しておく。測定の記録及び結果の報告に関する書式例を資料2に示した。

1) サイトに関する情報

- (1) 捕集地点（所在地・地点分類・測定項目等）
- (2) オンサイトスケール（150m以内）の周辺状況（建造物、樹木、駐車場、道路、捕集地点の状況、周辺の土地利用状況等）
- (3) ローカルスケール（150m～10km）の周辺状況（主要な道路、交通量、航空、航路、農耕、主要な固定発生源、周辺都市、人口等）
- (4) リージョナルスケール（10km～50km）の周辺状況（大規模な固定発生源、主要道路、都市、人口等）

2) 試料捕集に関する事項

- (1) 試料捕集に使用する装置や器具の調整（装置の写真と設計図、型式と製造元等）
- (2) 試料捕集条件（捕集地点、捕集日時、温度、風向、風速等調査地点に関する詳細な各種情報）

- (3)現場での測定記録（フィールドブランク値、試料重量（体積）、降水量等）
- (4)試料の種別（雪、雨、氷雨等）と汚染（顕著な懸濁物質、鳥糞、昆虫等）
- (5)試料の履歴（輸送の頻度と梱包方法等）

3) 分析操作に関する事項

- (1)分析装置の校正および操作
- (2)測定値を得るまでの各種の数値

4) 結果の報告

7 精度管理に関する報告

精度管理に関する以下の情報を記録しデータと共に保管する。精度管理に関する報告書式例を資料3に示した。

- (1) SOPに規定されていること
- (2) 日常的点検、調整の記録（装置の校正等）
- (3) 標準物質等のメーカー名及び分析機器の測定条件の設定と結果
- (4) 検出下限値および定量下限値の測定結果
- (5) 分析機器の感度変動
- (6) 繰り返し測定結果
- (7) イオンバランスおよび電気伝導率チェックの評価
- (8) 監査結果

8 精度管理のための活動

8.1 監査

1) 測定地点の監査

降水モニタリングネットワークの測定地点の監査は、少なくとも毎年1回実施する。この監査では、下記の事項についての点検と現場研修及び情報交換が行われる。詳細は本章第2節3.1(3)参照。

- a) 降水時開放型捕集装置のふたなどの作動点検
- b) 容器洗浄手順の点検
- c) 現場での手順とデータ文書記録の点検

2) 実験室の監査

湿性モニタリング試料の測定・分析を実施している機関の実験室に対しては、監査が実施されることが望ましい。この監査は測定地点の監査と同時に、もしくは別途に年1回実施されるべきである。監査においては、サンプルの取り扱い、使用機器の状況（使用純水の電気伝導率の確認を含む）、SOPの準備及び実施状況、その他の精度管理活動とそれらの記録について監査担当者からの指導、助言、現地担当者からの問題点の指摘、技術的提言などの意見交換が行われる。

8.2 ラウンドロビン分析

精度保証/精度管理活動の一環として、毎年、1つの基準分析機関が作成し配布する精度

管理試料を全ての分析機関に送付し、分析結果を統計解析する。これをラウンドロビン (Round robin)分析という。これらの相互較正の結果は、分析機関に存在する問題点の検討と解決法の発見のため、そして分析精度の向上のために利用する。

8.3 外部による精度管理プログラム

東アジア酸性雨モニタリングネットワークが稼動している間、以下のことを目的とする外部による精度保証プログラムを継続する。

- (1) 測定が期待された通りの精密さと正確さで実施され、報告されていること、また、全ての測定活動が正確に文書として記録されていることを確認する。
- (2) 変動の原因を特定し、測定の正確さ、精密さ、完全さを改善するための変更や管理を勧告する。
- (3) 測定受託者による精密さと正確さの評価を証明する。
- (4) このネットワークと他の国際的・国内的ネットワークとの間で、測定方法や精度保証データの評価と比較を行う。

8.4 研修

技術研修を実施する。