

2．分析精度管理

2.1 分析精度管理のあり方

精度管理を広義に解釈し、化学物質の環境中濃度の変化傾向を把握するために適切な情報を提示することとすると、精度管理には以下のことを考慮する必要があるが、これらの項目は、本マニュアルのすべての項目に関連するため、本節では、精度管理を計測手法に限定して(4)を中心に述べることにする。

- (1) 観測目的の代表として観測地点や媒体は適切か
- (2) 測定法は適切か
- (3) 目的とする精度は適切か
- (4) 測定法の精度は維持されているか
- (5) サンプルング方法と回数は適切か

精度管理とは、検査のデータが常に一定の正確度と精密度を保持した測定結果が報告されるように、統計学的解析を含めた様々な手法を利用して、分析操作を管理することをいう。その内容は、分析における誤差の種類とその大きさを知り、許容できるものであるかを判断すること、許容できないものであるならば、その原因を解明し、その要因を分析操作の中から除去して精度を改善するか、さらに精度の高い技術を導入するなどの改善策を検討すること、日常的に、その信頼度を維持する手順を文書として作成するといった一連の作業の連続である。正確度(確度)とは、分析値が真の値にどれだけ近いかが、また、精密度(精度)とは、繰り返し測定が行われたときの、バラツキの度合いをいい、両者は明確に区別して用いられる。所定の正確度と精密度が、将来にわたって保証されたときに、その分析方法は、信頼性を持つと考えられる。モニタリング調査では、環境水や底質という極めて複雑な媒体中のごく微量な成分を、長期にわたり信頼度を維持して分析する必要がある。長期のモニタリングにおいては、分析機器の更新や分析者の交代のような、さまざまな要因の変化によって正確度と精密度に変動を生じる可能性が高い。モニタリング結果の科学的な評価は、このような誤差を含んだ分析データをもとに行われるため、精度管理を適切に行うことは、モニタリングの成否にかかわる根本的な問題であるといえる。

2.1.1 精密度の管理

(1) 平均値と標準偏差

繰り返し測定が行われた時のバラツキの程度を精密度(精度、precision)というが、これは、平均値と標準偏差で表すことができる。一般に、繰り返し測定値の分布は、平均値を中心として正規分布をすると考えられる。正規分布集団では、平均値から両側の変曲点までの範囲に、全測定値の約3分の2が分布する。平均値(mean、average)から変曲点までの距離を標準偏差(standard deviation、SD)といい、標準偏差が小さいほど精密度が高い測定といえる。濃度は検体によってまちまちな値を示すから、平均値と、標準偏差を精密度の指標として用いることは実用的でない場合が多い。一般には平均値に対する標準偏差の比、すなわち変動係数(coefficient of variation、CV%)が用いられることが多い。

(2) 精度管理用試料

環境分析では、試料の重複測定をして CV 値を求めて精密度を管理する場合がある。しかし、その結果はその日の分析値の精度の指標になるのであって、長期的なモニタリングに必要な測定値（平均値）の継続的な変動を保証するものではない。また、標準液を測定して、その平均値や標準偏差を管理する場合もあるが、これでは標準液と検体とのマトリックス組成の相違からくる誤差を評価することができない。したがって、理想的には検体と同じ性質を持つ精度管理用の試料を同時測定することが望ましい。モニタリングの開始に先立って、モニタリング地点から得た試料を精度管理用試料として均質化したものを一定量作成し、それを小分けして保存しておくが良い。

(3) x - R 管理図法

x - R 管理図は一連の検体の測定と同時に、まったく同様な操作で 2 回分析した精度管理用試料の測定値の平均値とその差を時系列的にプロットとしたものである。平均値（ \bar{x} ）の変動は、標準液の変化、器具や試薬の汚染、測定器の感度の変化、測定技術の更新などの因子を反映し、差（R）の変動はその日のピペッティングなど分析操作の精密さや分析装置の安定度などを反映している。この管理図で、 \bar{x} と R が一定の範囲に落ち着いた時これを安定状態と呼ぶ。管理図上に平均値（ \bar{x} ）の平均値を中心として標準偏差の 3 倍の位置（99%以上の試料が含まれる）に 2 本の管理検体線を引き、この安定状態を管理する。限界線内に測定値が得られる限り、この測定系はある種の安定状態にあると考え、この範囲から逸脱した数値が得られた場合、測定系に何らかの異常があったと考え、対策をとる必要が生じる。

(4) 精度の許容限界

上記の許容限界は、測定結果から計算により求められたもので、測定値の精度を保証するが、データの有用性に関する要求とは無関係である。微量汚染物質の長期モニタリングにおける許容誤差は、汚染物質の環境中での長期的変動を把握するという目的に応じて定められるべきであり、不必要に高精度の測定や許容幅より広い精度での分析は避けるべきである。

2.1.2 正確度の管理

水質や底質中の化学物質の濃度を測定するとき、測定しようとする量に一定の真値があるものとして、その真値を見出そうとするわけであるが、いくら注意深く測定しても完全に正しく真値を見出すことはできない。正確度（確度：accuracy）とは、目的物質の真の濃度に対する、測定値の偏りの度合いをいう。真値と測定値の差を誤差と呼ぶ。誤差はその原因によって、次の 3 つに分類できる。

1. 定誤差

系統的誤差：測定器の不完全さや、分析法の不完全さから生ずる誤差である。

個人的誤差：分析者のくせによって、面積を過大に読みすぎるとか、不足に読みすぎるなどの原因から生じる誤差である。

これらの定誤差は、測定中一定の大きさや比率を保っており、その原因を探求できれば補正できる場合がある。しかし、共存物質の干渉により測定値が正あるいは負の影響を受

ける場合は、単純な関係式では補正できないことも多い。

2．過失誤差

単位の違い、数値の書き誤りなど不注意から生じる誤差で、この誤差は、前後の関係や計算の結果などから発見できる。

3．偶然誤差

定誤差や過失誤差を除いても、なお偶然的に入ってくると考えられる、多くの原因不明な事柄によって生ずる誤差で、どんなに測定器が精巧でもまた、分析者がどんなに注意深くしても到底避けることができない誤差であり、統計学的な解析の対象となる。

(1) 添加回収試験

添加回収試験とは、検体に、目的成分の純品を一定量加え、添加した量が正確に定量されるかどうかを検査する方法である。例えば、HCBの濃度（測定値）が、10ng/gの底質に10ng/gのHCBを添加した試料を実際に測定して19ng/gの結果が得られたとすると、その回収率は90%になる。正しい回収率を得るためには、成分が純品として入手でき、その物質が実際に存在している状態で添加されなければならない。この試験により、一定の比率で存在している誤差（相乗誤差）を、確認することができる。相乗誤差は検量線の直線性をあらかじめ確認しておけば、標準添加法によっても補正することができる。

(2) 操作ブランク試験

目的成分により使用する機器、器具、試験や溶媒が汚染している場合には、正の誤差を生ずる。この場合、分析操作が適切に行われているならば、一定のゲタをはいた測定値（相加誤差）となる場合が多い。これは、ブランク試料を測定することによって補正することができる。共存成分が目的成分と分析操作に対して同一の挙動をするため測定を妨害するときは、共存成分の濃度に応じた正または負の誤差を与え、妨害の程度によりその誤差の大きさは異なる。このような場合には、一般的な解決方法はなく、どのような試料であっても正確な値が得られるような特異性の高い分析方法を、新たに開発する必要が生じる。相加誤差は、標準添加法によっては補正することはできない。

(3) 環境標準試料

各成分濃度が確定した標準試料があれば、この標準試料を分析し、保証値と実測値とを比較することによって、用いた分析法の正確度を知ることができる。現在、このような目的で、保証値が示された、環境標準試料がいくつか市販されるようになっている。環境標準試料は、環境から採取してきた試料を固体ならば粉碎したのち均一に混合し小分けしたものである。成分濃度の絶対値は不明であるから、正統的な標準測定法、権威ある研究機関での測定、あるいは施設や多数の信用できる検査室での並行測定の平均値などを、総合的に活用して決定される。しかし、環境試料を対象とするとき、絶対定量できる方法があるかどうかは疑わしく、保証値に幅を持たせてある場合が多い。環境試料は、水、土壌、大気、粉じん、生物、生体など多岐にわたるため、種々の媒体に関する環境標準物質が必要とされる。しかし、底質のように砂質

からヘドロに至るまで様々な形態があり、検体と全く同一の性質（マトリックス）を持つ環境標準試料を得ることは事実上不可能である。このため、環境標準試料で機器の校正を行うことはできないと考えた方がよい。環境標準試料は万能ではなく、測定法を変更するとき、実験担当者が変わり、初めて試験を実施する際の正確度の確認、あるいは精度管理用試料の正確度の管理に用いるとよい。例えば、 $\bar{x} - R$ 図で成分濃度が徐々に変化した場合、その変化が分析操作に由来するものか、精度管理試料の変質によるものかの区別がつかない。環境標準試料を用いれば、両者の区別を容易につけることができる。国立環境研究所では 1980 年から環境標準試料の名称で、標準物質の作成、頒布を行っている。

表 - 2.1 入手可能な「化学形態（化学種）」分析用標準試料の例

番号	名称	内容	対象物質	作成機関
No.11	魚肉（スズキ）粉末	20g	TBT、TPT	国立環境研究所
No.12	海底質	30g	TBT、TPT	国立環境研究所
1939a	Polychlorinated Biphenyls in River Sediment A	50g	PCB	米国連邦標準・技術局
1941a	Organics in Marine Sediment	50g	PCB、PAH、有機塩素系農薬	米国連邦標準・技術局
1944	New York - New Jersey Waterway Sediment	50g	PCB、PAH	米国連邦標準・技術局
1974a	Organics in Mussel Tissue (Frozen)	3本	PCB、PAH、有機塩素系農薬	米国連邦標準・技術局
JSAC 0421、JSAC 0422	ダイオキシン類分析用土壌標準物質	60g	DBD、DBF、co-PCB	日本分析化学会
JSAC 0501、JSAC 0502	ダイオキシン類分析用フライアッシュ標準物質	50g	DBD、DBF、co-PCB	日本分析化学会
JSAC 0441、JSAC 0442	農薬成分分析用土壌標準物質	60g	シマジン、ディルドリン	日本分析化学会
JSAC 0431、JSAC 0432	ダイオキシン類・PCB 同族体分析用河川底質標準物質	60g	DBD、DBF、co-PCB	日本分析化学会
JSAC 0451、JSAC 0452	ダイオキシン類・PCB 同族体分析用海域底質標準物質	60g	DBD、DBF、co-PCB	日本分析化学会

2.1.3 検出下限の管理

環境汚染物質の長期モニタリングで用いられる分析法は、所定の精密度と正確度をもった測定値を得ることを目的としており、分析法の検出下限値は十分に小さいことを前提としている。しかしながら、極微量成分を対象とするため、ときとして対象成分が検出できないことがある。検出下限値は、統計処理をする際に、数字として取り扱われることがあり、検出下限値の変動がモニタリング結果の評価（正確度）に影響を与えるおそれがある。このため、次節に述べるような方法で、モニタリング期間を通じて統一した検出下限値を管理する必要がある。

2.1.4 精度管理調査

統一試料を、多くの検査機関に配布し、得られた結果を集計して、統計処理等の解析をすることを、精度管理調査と呼ぶ。各分析機関の測定値は、平均値を中心として正規分布すること

や、分析法別の平均値の差よりも、同一分析方法内でのバラツキの方が大きいということが知られている。また、正確度に関しては多数の分析機関の平均値の方が、特定の機関の値よりもより安定であると考えられるようになった。ただし、精度管理調査の平均値は誤差が少ないことの保証はなく、自己のデータがその平均値に一致することは、自己のデータの正確度の保証にはならない。逆に、自己のデータが、常に正規分布の一定の位置に分布していれば、正確度が保証されていると考えられる。さらに、自己のデータが分布する位置がしばしば変動するようであれば、測定の精密度に何らかの問題がある結果と推定される。いくつかの機関で、分担して測定を行う場合には、精度管理調査により、分析室間の正確度をある程度管理することができる。

2.1.5 過失誤差の管理

検体の取り違いや記録や計算の誤りなど主として、事務手続きの不正確さに起因する誤りがかなりの頻度で起こる。そのほとんどは不注意に起因しているが、注意力を強調することは無益であり、なるべく少ない労力で自動的に防止されるようなシステムを構築することが重要である。転記の間違いを減らすためには、転記をしなくてもすむような工夫が必要であり、計算間違いを防止するためには、計算式を分かりやすく示しておくなどの工夫が必要である。検査報告書の様式も、間違いを誘発しないような、きめ細かい対策が必要である。

2.2 分析装置の性能評価と維持管理

2.2.1 機器の調整

使用する機器は、各分析方法が要求する感度で試料の分析が可能となるように調整する。この際、感度、選択性、直線性、安定性などのほか、分析誤差の原因となる干渉やマトリックス効果などの有無を確認し、補正または回避が可能かどうか、またその信頼性についても確認しておく。

2.2.2 装置検出下限値 (IDL : Instrument Detection Limit)

分析に用いる測定装置が、分析方法に記載されている検出下限値や定量下限値を満足するかどうかは、装置検出下限値 (IDL) を算出することで判断する。

IDL は標準溶液の繰り返しによる分析値のバラツキに基づき算出する。検量線作成用標準溶液の最低濃度 (定量下限値付近)、もしくはシグナル/ノイズ (S/N) 比が 5~15 程度に相当する標準溶液を通常 7 回、可能であればそれ以上繰り返し測定し、得られた分析値から標準偏差 (s) を求め、次式より装置検出下限値を求める。

$$IDL = t(n-1, 0.01) \times s$$

ここで、IDL は装置検出下限値、 $t(n-1, 0.01)$ は、危険率 1%、自由度 $n-1$ の t 値 (片側)、s は標準偏差である (表 2.2 参照)。

標準溶液の繰り返し分析の値は正規性を示していることが前提となるので、繰り返しの分析値の中にはずれ値など異常値と判定される値が得られた場合は、装置の再調整を行い、再測定しなければならない。

試料採取量、最終試験液量、分析装置への導入量等から、IDL の試料換算濃度を求め、この

値が各分析方法の目標検出下限値以下であることを確認する。もし、これを満足しなければ、装置の再調整などによって原因を解消しなければならない。また、装置の感度が改善しない場合は、試料の供試量を増やす、試料濃縮率を高めるなど分析法の変更を試みてもよいが、この場合は、変更を加えた分析手順が妥当であることを示す科学的データを提出しなければならない。

2.2.3 装置の維持管理

装置の性能が維持されていることを確認するため、装置性能の評価項目（PTRI、テーリング度、分離数、分解能、IDL 等）を定め、これを定期的に確認し、装置性能の変化を把握する。性能の低下が認められるならば調整を行う。特に、装置感度については $\pm 20\%$ 以内に維持する。一例として GC/MS における維持管理に関する注意点を例示する。

(1) GC 部

注入口インサートおよびその周辺の汚れ、接合部のリーク、セプタム・フェラルからの汚染などには特に注意する必要がある。注入口インサートは不活化処理品を用い、インサートおよび関連する部品等に汚れが認められた場合は、新品に交換する。セプタム・フェラルは使用最高温度以下の温度で一夜加熱（不活性ガス中での加熱が望ましい）して使用する。接合部のリークチェックは、アルゴン、ブタンガスあるいはエチルエーテルなどを吹きつけて質量分析計でイオンをモニターすることで行い、検出系を汚す可能性がある洗剤等は用いない。また、市販のリークチェッカーの利用も便利である。

(2) MS 部

イオン源、スリットの汚れ、マルチプライヤーの劣化、真空度などに注意する。イオン源やスリットの汚れはバックグラウンドレベル、シグナル形状、分解能で確認し、マルチプライヤーの劣化は感度維持に必要な電圧や S/N 比で判断する。真空度の低下はリークが原因となっていることが多いため、GC の接合部のリークを再確認するとともに、ロータリーポンプ、ターボポンプ、ディフュージョンポンプに異常がないか確認する。

汚れやリークがないことを確認した後、MS に質量校正用標準物質（PFK または PFTBA）を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能を、分析目的に応じて所定の値に校正する。あわせて、感度等の基本的なチェックを行い、これらの一連のチューニング結果は記録として保存し、維持管理の参考として活用する。

(3) GC/MS の性能評価

GC 部のカラム槽温度、注入口温度、キャリアーガス流量、スプリットレス時間、ページガス流量など、MS 部のイオン化法、イオン化電圧、分解能、イオン検出法などの分析条件を設定し、応答が安定していること、各対象物質の保持時間が適切な範囲にあり、かつピークが十分に分離されていることなどを確認する。

キャピラリーカラムの劣化により分離やピーク形状が不十分であれば、キャピラリーカラムの注入口端の 50~200cm を切断して改善を試みる。改善がみられなければ新品と交換する必要がある。保持時間、ピーク形状、分離を示す客観的な指標に、それぞれ PTRI、テーリング

度、分離数（TZ 値）があり（章末の用語解説を参照）、また分解能は質量校正用標準物質による相対感度で評価でき、これらの値は記録し保管しておくことが望ましい。

2.3 分析値の信頼性の管理

2.3.1 標準物質（溶液）

分析値は標準溶液の濃度に基づいて決定されるので、その信頼性の確保のために、可能な限りトレーサビリティの確保された標準物質、標準溶液を用いることが望ましい。入手できなければ、純度が98%以上の高純度分析用試薬や試薬特級等で代用する。これらの標準物質、標準溶液については、製造メーカー、ロット、供給元、調製方法と日時などの記録を適切に行う。標準溶液を保管する場合は、有効期限を明確にするとともに、使用前に濃度に変化がないことを確認する。

2.3.2 内標準物質、サロゲート物質

内標準法に用いる添加用標準物質であり、内標準物質は装置測定直前の試験液に添加して試料注入誤差や分析装置の変動を補正、サロゲート物質は試料採取または前処理段階の試料に添加して添加位置以降から測定に至る分析操作の変動を補正するために利用する。これらの標準物質の選定、添加の位置と量は、個々の分析方法に従うが、選定にあっては測定対象物質と区別できること、試料マトリックス中に存在しないこと、分析操作の過程で安定であり、可能な限り対象物質と似た挙動をとること、検出感度が高いことが条件となる。GC/MSの場合は、 ^2H または ^{13}C をラベルした安定同位体標識物質の利用が多いが、不純物となる非標識体の存在量が問題とならないよう、可能な限り純度の高い標準物質を用い、製造機関、ロット、供給元、調製方法と日時などの記録を適切に行い、調製した標準溶液の有効期限を明確にしておく。

2.3.3 検量線の作成と直線性の確認

IDLの2倍程度の濃度を検量線の最低濃度とし、直線性が成立する範囲において5段階以上の濃度をもつ標準液を調製し、それぞれに内標準（サロゲート）物質を添加する。これを検量線作成用の標準系列とし、個々の標準液を3回以上繰り返し分析して、使用する装置固有の相対感度係数（RRF：Relative Response Factor）を求める。RRFは対象物質とそれに対応させる内標準（またはサロゲート）物質の濃度比と応答比（ピーク面積比など）の関係から、次式により算出する。

$$\text{RRF} = (\text{Cis}/\text{Cs}) \times (\text{As}/\text{Ais})$$

ここで、Cis：標準溶液中の内標準物質の濃度、Cs：標準溶液中の測定対象物質の濃度、As：標準溶液中の測定対象物質の応答値、Ais：標準溶液中の内標準物質の応答値である。

標準系列の繰り返し分析で得られた個々のRRFの相対標準偏差が5%以内の変動であれば、平均値が使用する装置固有のRRFとなり、定量計算や実試料分析時の検量線確認の判断基準として使うことができる。個々のRRFの変動が5%を超える場合は、装置等の再調整を行い、再分析する必要がある。また、検量線データから最小二乗法により一次回帰直線を求め、その傾きを基準のRRFとすることができるが、切片は限りなく（ゼロ）に近いことが条件である。

なお、維持管理等による分析装置の動作状況の変化、あるいは新たな標準溶液の調製などがあつた場合には、同様の標準溶液の繰り返し分析によって基準となる RRF を新たに算出しなければならない。

実試料の分析開始時には、2～3 濃度の検量線作成用標準溶液を分析して RRF を求め、その値が基準の RRF に対して 20%以内の変動であることを確認する。これを超えて変動する場合は、原因を取り除き、再度標準溶液を分析して RRF を確認する。

実試料の分析開始後は、想定される試験溶液中の濃度と同程度の標準溶液を定期的に測定し、RRF が 20%以内の変動であることを確認する。また、内標準物質との保持比の変化は±0.5%以内であることを確認する。

基準 RRF を算出しない場合は、実試料の分析の都度、併行して 5 段階以上の検量線作成用標準溶液を分析し、濃度比と応答比の関係から検量線を作成する。この検量線の作成は、一連の分析の開始、中間および終了時に実施することが望ましく、一次回帰直線の傾きの変動が 20%以内であることを確認して、定量に用いる。

内標準物質またはサロゲート物質を用いない分析方法にあっては、実試料の分析の都度、上述と同様に標準溶液の分析を行い、対象物質の濃度と応答値の関係、すなわち絶対検量線法の検量線を作成する。作成頻度は、一連の試料分析に対して 3 回以上が望ましく、一次回帰直線の傾きの変動が 20%以内であることを確認する。

2.3.4 操作ブランク試験

操作ブランク試験は空試験ともいい、試験液の調製または分析装置への導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障がない測定環境に設定し、分析値の信頼性を確保するために行う。試験の手順は各分析法に記載のとおりであるが、試料マトリックスのみがない状態で調製した試験液について、測定対象成分が検出されるか否か、検出されればその濃度を、あわせて他の妨害成分の有無を十分把握しておき、必要に応じてその値を提示できるようにしておく。

操作ブランク値が大きいと検出下限・定量下限が高くなるばかりでなく、人為的な原因による異常値が出現する可能性が高くなり、分析値の信頼性が低下する。したがって、操作ブランク値は分析値に影響がないよう極力低減を図り、試料濃度への換算値が目標定量下限値以下になるよう管理する。試験頻度は、10 試料ごとに 1 回、または 1 日に 1 回（測定試料が 10 試料以下）が目安である。

2.3.5 分析方法の検出下限値（MDL：Method Detection Limit）の確認

定量下限値付近の濃度をもつ試料を用いて、所定の操作により分析し、得られた分析値を試料濃度に換算する。この操作を 7 回以上繰り返して、その時の標準偏差から次式により分析方法の検出下限値を求める。

$$MDL = t(n-1, 0.01) \times s$$

ここで、MDL は分析方法の検出下限値、 $t(n-1, 0.01)$ は表 - 2.2 に示すとおり、危険率 1%、自由度 $n-1$ の t 値（片側）、 s は標準偏差である。

表 - 2.2 Student の t 分布におけるパーセント点 (危険率 1%、片側)

繰り返し回数 (n)	自由度 (n-1)	t(0.01,n-1)、片側
7 回	6	3.143
8 回	7	2.998
9 回	8	2.896
10 回	9	2.821

ここで求めた MDL が各分析方法の目標検出下限値を満足していることを確認する。満足できない場合は、分析装置の再調整を行う。また、試料量を増やしたり、測定用試料液をより濃縮することなどで対応してもよいが、その手順を記録しておく。

MDL は、使用する GC/MS やその操作条件により異なるため、これらに変更があった時など必要に応じて、MDL を求め、目標検出下限値を満足していることを確認する。

また、試料中の含有濃度が高すぎたり、低すぎる場合は適切な MDL が算出できないので、試料の選定や試料調製は以下に従う。

(1) MDL 算出用試料の選定

MDL の算出に用いる試料は可能な限り対象物質や妨害物質を含まないものから選定する。含有量が不明の場合は、実試料と同量の試料を供試して、所定の前処理、試験液の調製を行い、GC/MS 測定で確認する。操作ブランク値も含め、含有濃度が目標検出下限値の 5 倍以内であり、妨害物質も不検出であれば、MDL 算出用の試料とすることができる。

(2) 試料の調製

操作ブランク試験および MDL 算出用試料の分析結果に応じ、次のいずれかで試料を調製する。

操作ブランク試験および MDL 算出用試料の分析の結果、対象物質が検出されない (目標検出下限値以下) 場合

選定した試料に対象物質を目標検出下限値の 5 倍程度の濃度となるよう添加し、あわせて所定量のサロゲート物質を添加して、十分に混合し均一化させ、所定の前処理、試験液の調製を行い、分析値を求める。MDL の算出は 7 回以上の繰り返し分析の結果が根拠となるので、調製試料の均一性が問題となり、一連の繰り返し分析に供試できる充分量を、一時期に調製することが望ましい。

操作ブランク試験または MDL 算出用試料に対象物質が検出され、その濃度が目標検出下限値の 5 倍を超えない場合

選定した試料に対象物質を添加するが、添加後の分析値が目標検出下限値の 5 倍程度の濃度となるよう添加量を調整する。添加後は上記のとおりとする。ただし、対象物質の添加により人為的なバイアスが生じる可能性が高いと判断される場合には、対象物質の添加は行わず、選定した試料をそのまま繰り返し分析に供してもよい。

なお、操作ブランク試験などにおいて対象物質が検出され、その濃度が目標検出下限値の

5 倍を超える場合は、MDL の算出は行わず、溶媒、試薬、器具類の見直し等により、その原因を取り除く。

(3) 調製試料の分析

調製試料は所定の方法で抽出から前処理、試料液調製、測定に至る全操作を行い、測定値を求める。1 回の分析に供試する調製試料の量は実試料と同じとし、繰り返しは最低 7 回行い、MDL 算出の基礎データとする。

2.3.6 分析方法の定量下限値 (MQL : Method Quantification Limit) の確認

MDL の 3 倍値を分析方法の定量下限値 (MQL) とする。

MDL 未満の数値は定性的、MDL 以上で MQL 未満の数値は半定量的とみなし、MQL 以上の数値を濃度の大小関係など定量的評価の対象とする。ただし、精度管理された測定値は、定性的あるいは半定量的とされる値であっても、有効な情報として取り扱える点に留意する必要がある。

2.3.7 添加回収率試験

基本的には、試験液中の濃度が定量下限値の 10 倍程度となるよう測定対象の標準物質および所定量のサロゲート物質を試料に添加して、分析方法と同じ前処理、試料液の調製、測定を行い、添加量と分析値から回収率を算出する。ここで、操作ブランク値が大きかったり、試料中に対象物質が含まれる場合は、その濃度が回収率の測定に影響しない程度に標準物質の添加量を増やして試験する。回収率の許容範囲の目安は 70 ~ 120% であり、同位体希釈法ではサロゲート標準物質の回収率は 50 ~ 120% の範囲を目標とする。

回収率が許容できる範囲を大きく逸脱する場合は、その原因を究明した後、試料の再採取または粗抽出液から測定をやり直す。

回収率の測定は実試料の測定に先立って行う。また、用いる器具・試薬類の製造メーカーあるいはロットを変更することにより、回収率が変化する可能性がある時には、添加回収率試験を行い回収率を確認する必要がある。

2.3.8 装置の安定性

1 日に 1 回以上、定期的に検量線の間程度濃度の標準溶液を測定して、各対象物質または内標準物質 (サロゲート物質) の感度が検量線作成時に比べ大きく変動していないことを確認する。測定対象物質と内標準物質との強度比である相対感度でみると、検量線作成時に比較して $\pm 20\%$ 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。GC/MS において、分離カラムの劣化等によって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が、比較的短い期間の変動 (通常、1 日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との保持比が $\pm 2\%$ 以上) に対しては、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。分離カラムの劣化等によって長期にわたり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。

また、高分解能 GC/MS 測定では、ロックマス強度と分解能の変動を常時監視するとともに、

異常が認められた場合には、スキャン測定により試料液の状態を確認するとともに、必要に応じて追加クリーンアップ処理、再分析等を実施する。

2.3.9 二重測定

試料採取、前処理操作および装置分析における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した2つ以上の試料について同様に分析する。頻度は10試料ごとに1回が目安であり、定量下限値以上の濃度の被検物質に対して2つ以上の測定値の差が平均値に比べて30%以下であることを確認する。測定値の差が大きい場合は、その原因を精査して取り除き、再測定する。

2.3.10 トラベルブランク試験

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料測定時までの汚染の有無を確認するためのものであり、採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものを測定し、トラベルブランク値とする。移送中に汚染が考えられる場合には、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上行う。

ただし、トラベルブランク試験を毎回行わなくてもよいが、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク値について十分検討しておき、必要に応じてそのデータが提示できるように管理しておく。

2.4 データの管理および評価

2.4.1 異常値、欠測値の取扱い

操作ブランク値が大きい、二重測定の結果が大きく異なる、トラベルブランク値が大きいなど、精度管理上の基準を満たさない場合は、測定値の信頼性に問題があると考えられるため、欠測扱いとして再測定を行う。再測定には、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく、試料の採取時期が異なることから解析上の支障も生じ、調査全体の評価に影響することになる。したがって、事前のチェックを十分に行い、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現し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。

2.4.2 操作の記録

試料採取・運搬から試料調製、抽出、測定に至る過程の操作に関し、以下のデータを記録し、整理・保管しておき、報告要請があれば提出できる準備をしておく。

(1) 試料採取、保管、運搬の方法

- ・装置や器具の特定、調整および操作の状況
- ・採取対象の条件および状況（採取方法、採取地点、採取日時など）
- ・気象条件
- ・容器等の取扱いおよび保管の状況
- ・運搬の方法

(2) 試料に関する付加情報

- ・水質：pH、有機物濃度、懸濁物質量など
- ・底質：外観、臭気、夾雑物、水分含量、強熱減量など
- ・生物：種、生物計測データ、生育段階、脂質含量など

(3) 試料調整の条件と方法

- ・水質：ろ過の有無とその方法など
- ・底質：間隙水除去とその方法、乾燥の有無とその方法など
- ・生物：試料採取部位とその方法など

(4) 試料の前処理法

- ・変更、改良、改善点とその検証結果
- ・その他特記事項

(5) 前処理・分析装置の操作条件と校正記録

- ・製造メーカー、製品番号、動作状況など
- ・維持管理記録

(6) 測定値を得るまでの各種の数値

- ・試料供給量、抽出液量、濃縮率など
- ・各装置の設定条件など

2.5 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、データと共に報告する。

- (1) 試料採取と運搬、保管の履歴
- (2) 分析操作の記録（前処理・分析に関する記録）
- (3) 装置の検出下限値および定量下限値
- (4) 分析方法の検出下限値および定量下限値
- (5) 試料測定時における検出下限値および定量下限値
- (6) 操作ブランク試験結果
- (7) 添加回収試験結果
- (8) 二重測定結果
- (9) トラベルブランク試験結果

【参考資料】

U.S. EPA (2003), Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants; Procedures for Detection and Quantitation. Federal Register, Vol.68, No.48, pp.11770-11790, Wed., Mar. 12, 2003 / Proposed Rules.

U.S. EPA (2003), Technical Support Document for the Assessment of Detection and Quantitation Concepts. Federal Register, Vol.68, No.48, pp.11791-11793, Wed., Mar. 12, 2003 / Proposed Rules.

U.S. EPA (2003), Technical Support Document for the Assessment of Detection and Quantitation Approaches. EPA-821-R-03-005, Feb. 2003, Engineering and Analysis Division, Office of Science and Technology, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC 20460.

【用語解説】

(1) PTRI (Programmed Temperature Retention Index)

昇温分析下での化学物質の保持指標であり、n-アルカンを基準物質として、次式により算出される。

$$PTRI = 100Z + 100(T_x - T_z) / (T_{z+1} - T_z)$$

ここで、Z は n-アルカン C_Z の炭素数、T_x は対象物質の保持時間、T_z は n-アルカン C_Z の保持時間、T_{z+1} は n-アルカン C_{Z+1} の保持時間であり、T_x は T_z ≤ T_x ≤ T_{z+1} の範囲にあるものとする。

(2) テーリング度 (TF : Tailing Factor)

ピークの前半分の幅が後半分よりも狭い非対称ピークの程度によって、不活性化の程度を知ることができ、テーリング度 (TF : Tailing Factor) は次式で定義される。

$$TF = 100 \frac{b}{a}$$

ここで、a はピーク高さ 10%における前半分の幅、b は後半分の幅である。

(3) 分離数 (separation number、TZ : Trennzahl)

基準となる二つのピーク (下図 Z および $Z+1$) の間に収容できるピークの数分離数 TZ、
“ タレンツァール ” といい、次式で与えられる。

$$TZ = \frac{(t_{R,Z+1} - t_{R,Z})}{W_{1/2,Z} + W_{1/2,Z+1}} - 1$$

ここで、 $t_{R,Z}$ と $t_{R,Z+1}$ は炭素数 Z と $Z+1$ をもつ物質の保持時間、 $W_{1/2,Z}$ と $W_{1/2,Z+1}$ はそれぞれのピークの半値幅である。

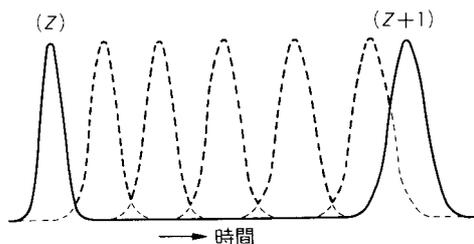


図 分離数の概念