

II. 分析精度管理

要調査項目は、水環境中での検出状況や複合影響等に関する知見を優先的に集積すべき物質（群）として設定されたものであり、水環境の汚染に起因する環境リスク対策を系統のかつ効率的に進めるうえで信頼性の高い環境測定データが不可欠となる。環境測定データの信頼性を確保するためには、適切な精度管理が必要となり、標準作業手順（SOP：Standard Operation Procedure）を作成するとともに、試料採取と分析操作に用いる器具・装置および測定値の評価と管理を適切に行わなければならない。

1 標準作業手順（SOP）

試験機関においては以下の項目等について作業手順を設定しておく。この作業手順は具体的で分かり易いこと、および関係者に周知徹底することが重要である。

- ① 試料採取・運搬用器具等の準備、メンテナンス、保管および取扱い方法。
- ② 前処理用試薬類の準備、精製、保管および取扱い方法。
- ③ 分析用試薬、標準物質等の準備、標準溶液の調製、保管および取扱い方法。
- ④ 水質、底質および生物試料における前処理操作の手順。
- ⑤ 分析機器の測定条件の設定、調整、操作手順。
- ⑥ 分析方法全工程の記録（使用するコンピュータのハードおよびソフトを含む）。

2 器具・装置の性能評価と維持管理

（1）試料採取と運搬

本調査マニュアルの「Ⅲ. 試料の採取、運搬、調製にかかわる一般事項」に従い、予め測定に妨害を及ぼすことがないことを確認するとともに、操作ブランク値を可能な限り低減させるよう配慮する。試料は調査目的に応じた代表性を有するものであって、品質を維持するために器具類、材料および試薬類等を適切に管理し、その方法について説明ができるようにしておく。

（2）前処理操作と機器測定

（ア）標準溶液

測定値は、採取試料と標準物質の分析結果を比較することによって得られるため、結果

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物質を用いる必要がある。

(イ) 前処理操作

試料を分析するに際して、適切な抽出、精製、濃縮といった前処理操作が必要であり、これらの操作の出来不出来が結果に大きく影響するので、予め、「IV. 分析法」のそれぞれの方法に記載された添加回収試験液を用いて試験を行い、回収率とその再現性を確認しておく。添加回収試験における回収率は 80～120%程度、サロゲート標準物質の回収率は 50～120%程度が望ましく、この範囲を大きく逸脱する場合はその原因を究明する。また、操作ブランクの有無と程度を確認し、その改善に努める。

(ウ) 分析装置の最適化

使用する分析装置は、試料の測定が可能になるよう測定条件を設定し、調整する。この際、感度とその直線性、安定性等の他、測定の誤差となる干渉の有無や大きさ、その補正機能等、十分信頼できる分析が可能かどうかを確認しておく。

感度は装置検出下限値 (IDL : Instrument Detection Limit) で評価する。最低濃度の検量線作成用標準液、もしくはシグナル/ノイズ (S/N) 比 5～15 程度の濃度の標準液を 5 回以上繰り返して測定し、得られた測定値から標準偏差を求め、その 2 倍 (t 検定片側、危険率 5%) を IDL とする。試料量、最終前処理液量、装置導入量等から、IDL の試料換算値を求め、この値が目標とする検出下限値以下であることを確認する。

(3) 測定値の品質管理と評価

(ア) 検出下限値 (MDL)

試料の分析に先立ち、次の試験を行って分析法の検出下限値 (MDL : Method Detection Limit) を求め、各分析法の目標とする MDL が達成できることを確認する。達成できない場合は、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、報告書にその手順を記載しておく。

① 空試験において対象物質が検出される場合

各分析法に示した空試験を 5 回以上繰り返す。個々の測定値を試料中濃度に換算し、標

標準偏差(s)から、次式により MDL を算出する。

$$MDL=t(n-1,0.05)\times s$$

ここで、 $t(n-1,0.05)$ は自由度 $n-1$ の危険率 5% (片側) の t 値であり、次表を与える。

繰り返し回数とその $t(n-1,0.05)$

繰り返し回数(n)	自由度(n-1)	$t(n-1,0.05)$ 、片側
5回	4	2.132
6回	5	2.015
7回	6	1.943

但し、空試験の測定値が高すぎたり、バラツキが大きければ、適切な MDL が算出できない。したがって、本法による MDL の算出は、次の事項の確認が前提となる。

- ・ 後述の「エ 操作ブランク試験」に示したように、汚染の原因を究明して操作ブランク値を可能な限り低減させておくこと。
- ・ 操作ブランク試験の繰り返し測定において、各測定値間のバラツキを十分に小さくし、安定化させておくこと。許容できるバラツキの目安は、“操作ブランク値の平均値±(目標 MDL の 1/2)” 以内である。

② 空試験において対象物質が検出されない場合

検量線の最低濃度の 2~5 倍 (又は IDL の 2~5 倍) になるように水質試料にあつては精製水に、底質および生物試料にあつては各分析法に記載の抽出溶媒に対象物質を添加して、所定の前処理、試料液の調製、測定の実行を行い、個々の測定値を求める。これらの値を試料中濃度に換算し、標準偏差(s)から、次式により MDL を算出する。

$$MDL=t(n-1,0.05)\times s$$

ここで、 $t(n-1,0.05)$ は自由度 $n-1$ の危険率 5% (片側) の t 値である。

(イ) 定量下限値

MDL の 3 倍値を測定方法の定量下限値とする。

(ウ) 装置の感度変動の日常チェック

1 日に 1 回以上、または 10 試料に 1 回以上、定期的に検量線の間程度程度の標準液を測定

して、装置感度が検量線作成時に比べて±20%以内であることを確認する。これを超えて変動する場合はその原因を精査して取り除いた後、それ以前の試料について再測定する。

(エ) 操作ブランク試験

操作ブランク試験は、試験液の調製または分析機器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するために行うものである。

操作ブランク値が大きいと測定感度が悪くなるばかりでなく、定量下限値が大きくなり測定値の信頼性が低下する。したがって、操作ブランク値は極力低減を図り、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。

(オ) 回収率測定

添加回収試験では、試料液中の濃度が定量下限値の 10 倍量程度となるよう測定対象の標準物質を試料マトリックスに添加して、所定の前処理、試料液の調製、測定の操作を行い、回収率が概ね 80～120%の範囲にあることを確認する。同位体希釈法を用いた方法では、サロゲート標準物質の回収率は 50～120%の範囲である。但し、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だてて行う。また、一連の試料の測定にあつて、前処理や試料液の調製に用いる試薬の製造メーカーあるいはロットが異なるなど、回収率が変化する可能性がある時には、回収率を再確認する必要がある。

(カ) 二重測定

試料採取、前処理操作および機器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。

(キ) トラベルブランク値の測定

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。

但し、トラベルブランク値を管理しておけば毎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しておく。

(ク) 異常値、欠測値の取扱い

分析装置の感度の変動が大きい場合、二重測定の結果が大きく異なる場合、トラベルブランク値が大きく試料の汚染の問題がある場合などは、測定値の信頼性に問題があるため、再測定を行ったり、欠測扱いとして再測定することなどを示した。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。

(ケ) 測定操作の記録

以下の情報を記録し、整理・保管しておく。

- ・ 試料採取に使用する装置や器具の調整、校正及び操作。
- ・ 容器等の取り扱い及び保管の状況。
- ・ 採取対象の条件及び状況（採取方法、採取地点、採取日時）
- ・ 試料に関する調査項目（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）。
- ・ 試料調製条件。
- ・ 分析装置の校正及び操作。
- ・ 測定値を得るまでの各種の数値。

(4) 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 SOPに規定されていること

- ・ 日常的点検、調整の記録（装置の校正等）。
- ・ 標準物質等のメーカー及びトレーサビリティ、分析機器の測定条件の設定と結果。

② 検出下限値及び定量下限値の測定結果。

③ 操作ブランク試験およびトラベルブランク試験の結果。

④ 試料採取、前処理操作等の回収試験の結果。

⑤ 分析装置の感度の変動。

⑥ 分析操作の記録（試料採取から前処理・分析に関する記録）。