

## 分析方法

### 1. 結果の表示

原則として、4.1 乾燥減量の操作を行って得られた乾燥試料当たりの濃度 (mg/kg、 $\mu$ g/kg または mg/g) で、有効数字を 2 桁とし、原則として 3 桁目以下を切り捨てる。ただし、乾燥試料当たりの計算に用いる乾燥減量は有効数字を 3 桁とする。

### 2. 精度管理

#### 2.1 精度管理の考え方

底質調査方法には、測定方法として重量法、容量法、吸光光度法、原子吸光光度法、ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法など種々の方法が採用されている。また、測定しようとする底質試料は、目的成分以外に多くの有機物、無機物を含んでおり、精度良い測定を行うには、最適な試験方法の選択とともに日常の分析精度管理が重要である。

分析精度管理は、内部精度管理と外部精度管理に分けることができる。内部精度管理は、  
標準作業手順書 (SOP)  
分析方法の妥当性評価 (バリデーション)  
測定値の信頼性の評価  
によって実施される。

測定分析機関においては、分析方法を、各機関の環境・装置の整備状況・分析者の技術力に応じて、具体的に分かりやすい SOP を作成し、周知徹底しておく。

底質調査方法の各分析項目の分析方法については、検証試験等によって確認したものを中心に提示している。実際の底質試料への適用に際し、測定分析機関においては、事前に SOP を作成すると同時にその妥当性 (自社の技術で正確な分析が可能であることの確認) についても検討しておく必要がある。

また、日常の測定値の信頼性を管理するためには、分析方法の前処理、測定操作においてチェックすべき項目を設定し、確認評価を行うことが必要である。

外部精度管理としては、外部機関が実施する精度管理試験に参加し、測定技術の確認評価を行う。

#### 2.2 内部精度管理 (共通事項)

底質調査方法は、重量法からガスクロマトグラフ質量分析法まで種々の測定方法が用いられるため、その精度管理方法は異なってくる。特徴的事項は個別に記載するが、共通な事項については下記に示す。

##### (1) 標準作業手順書 (SOP)

SOP は、器具の取扱い、標準溶液取扱い、試薬調製方法、試料分取方法、前処理方法、分析機器取扱い及び、各工程の記録方法など全分析作業に係る手順をテキスト化したものである。SOP の記述には、分析者が SOP に従って分析工程を進めれば、得られたデータの品質をぶれさせない程度の細かさが要求される。その機関の分析に従事する者の誰が行っても同じデータが得られるよう記述することが望ましい。特に、品質に影響を及ぼす操作については確実に記述する。

記述内容を以下に示す。

**a) 試料採取・運搬用器具等の準備、メンテナンス、保管及び取扱い方法**

対象物質に適した試料の採取方法、保冷等の保管方法、使用器具の洗浄方法、採取容器の種類・洗浄方法等

**b) 分析用試薬類の準備、保管及び取扱い方法**

測定に使用する試薬の純度（メーカーを含む）、調製方法、保管方法（保冷等）、使用期限等

**c) 標準物質等の準備、標準溶液の調製、保管及び取扱い方法**

検量線等に使用する標準溶液の保証（トレーサビリティの確保）

**d) 各前処理方法の操作の手順**

使用器具の種類・洗浄方法等

前処理操作の具体的な手順

**e) 分析装置の測定条件の設定、調整、操作手順**

計算方法、装置の維持管理

**f) 分析方法全工程の記録（使用するコンピュータのハード及びソフトを含む）**

測定記録の管理保管方法

**g) 安全管理**

高圧ポンペを使用する場合の保管方法、取扱方法

毒物、危険物の管理

前処理室・分析室の換気

廃棄物の管理

健康診断

**(2) 分析方法の妥当性評価（バリデーション）**

各分析項目を分析するにあたって、まず、適切な試料採取、分析室環境、使用する器具・機材、試薬類、分析装置を選定し、分析方法も含めた妥当性を評価することが必要である。

各分析方法は、検証試験等によって確認したものを中心に提示している。測定分析機関においては、認証標準物質や標準物質の添加回収試験等を実施して、実際に分析可能かを事前評価した後に、その分析方法を採用しなければならない。認証値あるいは回収率が想定した範囲に入っていない場合、前処理、測定・分析の各作業手順や分析室内環境、器具・機材、試薬類（標準物質含む）、分析装置を点検して原因を究明してから再度確認を行う。

**a) 試料採取、分析室内環境、器具・機材、試薬類及び機器管理**

**(ア) 試料採取**

試料の採取にあたっては、調査の目的に対して適切な精度を保ち、かつ代表性のある試料を採取し、試料間の相互の汚染（クロスコンタミネーション）に留意しながら、必要に応じ、混合、固定化、異物除去等の処理を行う。

運搬と保管に際しては、外部汚染や分解、吸着等に留意し、試料品質の維持に努めなければならない。

**(イ) 分析室内環境**

測定対象物質によっては、野外環境よりも室内の濃度が高い場合があり、測定に重大な影響を及ぼす可能性がある。器具・機材の洗浄、乾燥、保管、試料調製、前処理、計測等を行う室内については、事前に空気中の対象物質濃度の実測やブランク試験により、室内環境の汚染が試料の測定に影響を及ぼさないことを確認しておく。問題があればその原因を追究し、回避する対策を取る必要がある。

**(ウ) 器具・機材類**

器具、機材類は、破損しにくいもので、測定を妨害する成分の溶出がなく、揮散、付着・吸着、分解等による損失がない、もしくはそれが洗浄等によって回避できる材質・形状のものを選択する。たとえば、容器内壁に付着しやすい物質に対しては、有機溶媒や酸による洗浄で付着の回収が容易にできるよう、凹凸が少なく平滑な面を持つ材質・形状が望ましい。揮発性物質では蓋や接合部の気密性、光分解性物質では遮光性への配慮が不可欠である。また、洗浄後の保管にあたっては、測定対象物質に応じた適切な管理を行う。

計量に用いる器具特に体積計(メスフラスコ、メスシリンダー、ホールピペット、メスピペット等)は J I S に準拠したものをを用いて、常に正確に計量を行うことを心がける。また、使用目的に応じた精度の体積計を使用する。

マイクロピペットは、使用開始時に容量に差がないかを確認する。

**(エ) 試薬類**

試薬類は、適切な品質・純度をもつものを準備し、操作ブランク試験や添加回収試験を通して、妨害成分の有無を確認する。特に微量成分の測定においては共存する不純物、分解物、添加物等が測定を妨害する可能性が高く、製造ロットや使用履歴を管理簿に記録しておく。また、保管中、とりわけ開封後の品質の劣化に注意する必要がある。

標準物質については、その信頼性確保のために可能な限り計量法第 134 条に示されるトレーサビリティの保証された標準物質、標準溶液を用いることが望ましい。pH 標準溶液、金属等の標準溶液としては、国家標準にトレーサブルな標準溶液「計量標準供給精度に基づき供給されている JCSS (Japan Calibration Service System) のロゴ付証明書が添付されている標準溶液」(計量法第 144 条)を使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。

調製した試薬、標準溶液等は、変質、劣化が生じない期間を確認し、使用期限を設定し使用する。滴定に使用する標準溶液は、使用前に標定しファクターを確認する。

**(オ) 機器管理(性能確認)**

機器により管理すべき項目が異なるが、安定性、分解能、標準物質に対する応答性、感度等の性能の確認、及び維持管理が必要である。

装置ごとに機器管理の手順書を作成し、始業時点検、終業時点検の方法、定期的な機器メンテナンスの方法を記載する。

**b) 分析方法**

分析方法の妥当性評価は実試料を分析する前に実施すべきで、精度管理に必要不可欠な事項であり、以下の項目が挙げられる。

**(ア) 装置検出下限値確認**

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否かは、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測定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。

$$IDL = 2 \times s \times t(n-1, 0.05)$$

ここで、IDL は装置検出下限値、 $t(n-1, 0.05)$ は危険率5%、自由度n-1のt 値(片側)、sは標準偏差である(表 2.2-1参照)

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、測定し直さなければならない。

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分析の目的に応じた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、装置の再調整等などによって原因を解消する。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によって、分析の目的に応じた検出下限値の達成が可能か否かを検討する。

装置定量下限値 (IQL) は、IDL の算出に用いた標準偏差  $s$  の 10 倍値とする。

$$IQL = 10 \times s$$

#### (イ) 分析方法検出下限値確認

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。

$$MDL = 2 \times s \times t(n-1, 0.05)$$

ここで、MDLは分析方法の検出下限値、 $t(n-1, 0.05)$ は表 2.2-1に示す通り、危険率5%、自由度 $n-1$ の $t$ 値(片側)、 $s$ は標準偏差である。

表 2.2-1 Studentの $t$ 分布におけるパーセント点(危険率5%、片側)

繰り返し回数(n)	自由度(n-1)	$t(0.05, n-1)$ 、片側
7回	6	1.943
8回	7	1.895
9回	8	1.860
10回	9	1.833

ここで求めたMDLが各分析方法の分析の目的に応じた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、使用する分析装置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、分析の目的に応じた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。

#### 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、実測で確認する。操作ブランク値も含め、含有濃度が分析の目的に応じた検出下限値の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。

#### 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(分析の目的に応じた検出下限値以下)場合

## 2.精度管理

選定した試料に対象物質を分析の目的に応じた検出下限値の5倍程度の濃度となるよう添加し、必要に応じ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重要となり、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、その濃度が分析の目的に応じた検出下限値の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、添加後の分析値が分析の目的に応じた検出下限値の5倍程度の濃度となるよう添加量を調整する。添加後は上記の通りとする。但し、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、その濃度が分析の目的に応じた検出下限値の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。

### 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、分析値を求める。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回を行い、MDL算出の基礎データとする。

分析方法の定量下限値（MQL）はMDLの算出に用いた標準偏差sの10倍値とする。

$$MQL = 10 \times s$$

このMDL、MQLは、前処理や測定条件によって変動するため、ある一定の周期で確認し、常にMQLが目標定量下限以下であるよう管理しなければならない。また、試料濃縮率を考慮したMDL、MQLは、試料量、前処理操作（濃縮比）により異なるため、試料ごとに算出する必要がある。

### （ウ）検量線（直線性と範囲）

検量線は通常 5段階以上の濃度の標準溶液を分析し作成する。

#### 絶対検量線法

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つては、実試料の測定の都度、併行して5段階以上の検量線作成用標準溶液を測定し、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。実試料を分析する場合には、検量線作成用標準溶液の中間程度の濃度の標準溶液を、一連の分析の開始、中間および終了時の3回以上（連続測定数が多い場合には、10試料に1回程度）測定し、対象物質の応答値の変動が20%以内であることを確認する。

#### 内標準法で相対感度係数を用いない場合

内標準法による分析方法の場合で、使用する分析装置固有の相対感度係数（RRF：Relative Response Factor）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しなければならない。実試料を分析する場合には、検量線作成用標準溶液の中間程度の濃度の標準溶液を、一連の分析の開始、中間および終了時の3回以上（連続測定数が多い場合には、10試料に1回程度）測定し、対象物質の応答値の変動が20%以内であることを確認する。

#### 内標準法で相対感度係数を用いる場合

内標準法による分析方法の場合で、予め使用する分析装置固有のRRFを求める場合、各検量線作成用標準溶液を3回以上繰り返し分析し、対象物質とそれに対応させる内標準物

質（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RRFを算出する。

$$RRF = (C_{is}/C_s) \times (A_s/A_{is})$$

ここで、 $C_{is}$ ：標準溶液中の内標準物質の濃度、 $C_s$ ：標準溶液中の測定対象物質の濃度、 $A_s$ ：標準溶液中の測定対象物質の応答値、 $A_{is}$ ：標準溶液中の内標準物質の応答値である

各検量線作成用標準溶液の分析で得られたRRFの平均値が、実試料分析時の検量線確認の基準となるが、RRFの平均値を指標にして相対標準偏差が5%以内の変動におさまるよう装置等の設定条件をあらかじめ検討する必要がある。また、検量線データから最小自乗法で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、切片が限りなく0（ゼロ）に近いことを確認する。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った場合には、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、GC/MS やLC/MS の利用にあっては、内標準物質との保持比の変化が± 2%以内であることを確認する。

#### (エ) 認証標準物質の分析あるいは添加回収試験

認証標準物質がある分析項目については、5回以上の繰り返し分析を実施する。認証標準物質のない分析項目については、試料と同じあるいは類似の試料を用いて、対象物質について5回の添加回収試験を行い、添加回収率を求めておく。有機化合物類においては対象物質を水またはアセトンを用いて希釈した標準溶液を定量下限の10倍量程度を試料に添加して十分に混合した後、60分間以上放置してから添加回収試験を開始する。

#### (オ) 操作ブランク試験

操作ブランク試験は空試験ともいい、試験溶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、試料の分析に支障のない測定環境<sup>(1)</sup>を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、検出下限値が大きくなって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る。

注(1) 室内で使用する試薬、建材等に含まれる物質の放出等による汚染とともに、高濃度を含有する試料による汚染が考えられる。

### (3) 測定値の信頼性の評価

#### a) 前処理の信頼性

##### (ア) 操作ブランク

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。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。

## 2. 精度管理

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。

### (イ) 二重測定

試料採取、前処理操作及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 回程度の割合で実施する。測定対象物質に対して、2 つ以上の測定値の差が平均値に比べて 30%<sup>(2)</sup>以下  $\left| \frac{C_1 - C_2}{\frac{C_1 + C_2}{2}} \right| \times 100 < 30$  であることを確認する。測定値の差が大きいときは、その原因を精査、チェックし、再度測定する。

**注(2)** 定量下限値付近の GC/MS を用いた測定においては、30%を目安にするが、測定機器、測定方法、測定濃度により管理すべき幅が異なる。それぞれの項目において繰り返し測定を行い、管理幅を設定する。

### (ウ) 日常の精度管理用試料によるチェック ( $\bar{x}$ -R 管理図法)

日常の精度管理用試料として、各測定分析機関で均一化した試料を調製しておき、これを用いた測定結果を、 $\bar{x}$ -R 管理図で管理する。 $\bar{x}$ -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、標準溶液の変化、器具や試薬の汚染、測定装置の感度の変化、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ティングなど分析操作の精度や測定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、この測定結果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、測定結果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。

### (エ) 認証標準物質によるチェック

測定分析機関においては、分析方法を変更するときや分析担当者の変更で初めて分析を実施する際の精確さの確認、あるいは、日常の精度管理用試料の真度の管理に用いることができる。

日常の精度管理用試料の  $\bar{x}$ -R 管理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、精度管理用試料の変質によるものかの区別がつかない。認証標準物質を用いれば、両者の区別を容易につけることができる。

## b) 測定装置の信頼性

### (ア) 測定装置の維持管理

性能維持が分析担当者の役目として、測定装置の性能維持が重要である。

### (イ) 検量線の作成と直線性の確認

定量下限値付近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溶液を調製し測定する。

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の確認し、補正または回避の可能性、信頼性の確認を行う。特に、マトリックス効果により、標準溶液と感度が異なる場合が多いので、標準添加法などでチェックを行うことが望ましい。

#### (ウ) 装置の安定性

1日に1回以上、定期的に(10試料に1回程度)検量線の間程度濃度の標準溶液を測定して、測定対象物質または内標準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±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やLCを用いる分析装置において、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±5%以上、内標準物質との保持比が±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。

#### (エ) ストックサンプルによる確認

各測定分析機関で分析結果の分かっている前処理済みの試料(例えば、前のバッチで測定を行い値が判明している試料を変質しない様に保存しておいたもの)を測定することで、測定装置の信頼性のチェックを行う。

### (4) データの管理及び評価

#### a) 試料採取に関する記録

試料採取時の記録は、測定結果を判断する上で重要である。

4 「採取時に実施すべき事項」の事項に加え特に河川においては、天候(特に雨量)、流量のデータ、採取地点の近傍の状況、流入河川、排水の有無を記録、整理し測定データとともに管理する。

#### b) 測定操作の記録

測定時の記録は、測定結果の良否の判断に重要である。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)
- ・ 試料溶液調製条件
- ・ 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

#### c) 測定結果の確認

報告書等に取りまとめた報告値に対する複数者によるチェック(転記ミス、計算ミス、ケアレスミスのチェック)は、分析毎に実施する。

また、関連項目との相関等の関係、試料の性状、採取地点の状況等から測定結果の妥当性を判断し、測定結果とする。

#### d) 異常値、欠測値の取り扱い

測定時の精度管理において、分析機器の感度の変動が大きい場合、または二重測定の結果が大きく異なる場合等は、測定値の信頼性に問題があると判断される。これは、個々の測定値に関するだけでなく測定結果全体の評価に影響を及ぼす。

また、測定結果が試料採取地点の過年度の結果、近傍地点の結果と著しく値が異なる場合(例えば、過去5年間の平均値の標準偏差の3倍を超えるものなど)、試料採取、測定上で問題がなかったか試料採取の関する記録、測定操作の記録を点検し、測定結果の妥当性を判断する必要が生じ、測定結果に疑義がある場合は再分析を行い確認する必要がある。

試料採取時の状況、保管、測定操作において問題が生じ、異常値や欠測値が出た場合、その



経緯を十分に検討し、記録に残し、以後の再発防止に役立てることが重要である。(是正措置)

### 2.3 外部精度管理

#### (1) ISO/IEC17043 : 2010 に基づく技能試験への参加

#### (2) 国、自治体等公共機関が実施する精度管理調査への参加

外部機関が実施する精度管理試験に参加し、測定技術の確認を行う。外部精度管理において、平均値から差がある場合は、内部精度管理では見つからない誤差要因があることが考えられる。要因の検討を行い、保証値のついた標準試料等を用いて正しい測定ができるよう、分析技術の精度向上に努める。

### 2.4 その他精度管理に関する事項

その他精度管理<sup>(3)</sup>に関しては、次の事項を定めておくこととする。

#### (1) 教育訓練に関する事項

分析に従事する者の技術レベルの向上。環境測定分析士等の資格試験により分析技術レベルの確認を行うとよい。

#### (2) 不適合に関する事項

機器の不具合、汚染等による測定ミスへの対応(是正措置等)

#### (3) 予防処置

不適合事例が生じないよう事前処置を行なう。

#### (4) 内部監査

組織として測定部門とは別に、測定値の妥当性を評価する品質管理の部門を置くことが望ましい。また、定期的に内部の精度管理システムが十分機能しているか確認する。

#### (5) 外部委託精度管理

これらの測定を外部測定分析機関に依頼する場合、発注者責任として、信頼性の確保は重要な事項であり、依頼した機関における精度管理状況を確認する必要がある。外部委託時の精度管理の詳細は「環境測定分析を外部に委託する場合における精度管理に関するマニュアル」(平成22年7月環境省)に従う。底質調査に適合する事項の概要を示す。

##### a) 実施体制・精度管理についての事前調査

委託候補機関に依頼する環境測定分析を行う能力が十分あることの確認(文書の提出等により確認する)。確認内容の例を表 2.4-2 に示す。

##### b) 委託期間中における調査・確認

委託機関から提出された実施計画書等の確認内容の例を表 2.4-3 に、試料採取立会時の確認内容の例を表 2.4-4 に、試験室への立入等の確認内容の例を表 2.4-5 に示す。

##### c) 結果(測定値等)の確認

委託機関からの分析結果(測定値)に対して、その結果の妥当性の確認及び異常値への対応の確認内容の例を表 2.4-6 に示す。

注(3) ISO/IEC17025 の技術的要求事項においては、要員、施設及び環境条件、試験・校

## 2.精度管理

正方法及び方法の妥当性確認、設備、測定トレーサビリティ、サンプリング、試験・校正品目の取扱、試験・校正結果の品質保証、結果の報告を定めるよう求めている。測定業務においては、試料の採取から報告書を作成するまでが品質保証、精度管理の対象となる。分析を正確に行っても、試料の採取のミス、報告書での記載ミスがあってはその結果は間違いとなる。

表 2.4-2 事前調査時の確認内容(例)

	項目	確認内容
1	測定項目・測定方法・分析機器・検出下限値	<ul style="list-style-type: none"> <li>測定項目ごとに、測定方法、使用する分析機器の名称、測定時の検出下限値、定量下限値が整理されているか</li> <li>採用している測定方法や定量下限値が、委託元の要求と合致しているか</li> </ul>
2	組織機構図	<ul style="list-style-type: none"> <li>測定分析に係る組織図が明確になっているか</li> </ul>
3	従業員名簿	<ul style="list-style-type: none"> <li>「2」の組織図と整合し、以下の内容が記載されているか</li> <li>責任者、品質管理者、試料採取者、測定担当者</li> <li>担当する業務、経験年数</li> <li>資格(環境計量士(濃度関係)、技術士(環境部門)、環境測定分析士等)</li> </ul>
4	試験室と配置図	<ul style="list-style-type: none"> <li>下記の内容等が記載されているか</li> <li>前処理室と機器分析室等は区分されているか</li> <li>環境測定分析を行うために十分な広さが確保されているか</li> <li>室内汚染防止の措置(ドラフト、局所排気設備)が講じられているか</li> <li>分析機器等、主要な機器が配置されているか</li> <li>試料を保管する設備(冷蔵庫等)はあるか</li> </ul>
5	機器一覧表	<ul style="list-style-type: none"> <li>媒体・測定項目ごとに採取、前処理、測定に使用する各機器について記載があるか。</li> <li>機器の名称、性能、保有数量が記載されているか</li> <li>分析機器については、「1」及び「4」と整合しているか</li> </ul>
6	SOP等の文書リスト	<ul style="list-style-type: none"> <li>測定に関するSOPが整備されているか</li> <li>試料採取、試料の前処理、測定方法(すべての測定項目)、試料の取扱(輸送、保管、識別等を含む)、機器(装置・器具)の保守管理、試薬・標準物質の管理、記録管理規定等が整備されているか</li> <li>品質マニュアル、文書管理、記録の管理、分析結果の品質保証</li> </ul>
7	認定等取得状況	<ul style="list-style-type: none"> <li>以下の認定等を取得しているか</li> <li>計量証明事業所、特定計量証明事業所、環境省ダイオキシン類環境測定受注資格、ISO9001、ISO/IEC17025等</li> </ul>
8	環境測定分析の受注実績及び同種の測定の実績	<ul style="list-style-type: none"> <li>媒体・測定項目ごとの測定実績が記載されているか</li> </ul>
9	内部精度管理に関する規定	<ul style="list-style-type: none"> <li>内部精度管理の方法、実施頻度等を規定しているか</li> <li>内部精度管理の試験結果の検討方法、評価基準を超えた場合の是正処置について規定しているか</li> </ul>
10	内部精度管理の実績とそれぞれの結果の評価	<ul style="list-style-type: none"> <li>[9]で規定した内部精度管理の実績の確認</li> </ul>
11	外部精度管理調査への参加実績	<ul style="list-style-type: none"> <li>委託元が実施している外部精度管理調査、環境測定分析統一精度管理調査、ISO/IEC 17043に基づく技能試験等への参加実績</li> </ul>
12	外部精度管理調査の結果と評価	<ul style="list-style-type: none"> <li>「11」で挙げられた外部精度管理調査の結果の良否</li> <li>問題があった場合の是正処置等の有無</li> </ul>

表 2.4-3 実施計画書の確認内容(例)

	項目	確認内容
1	組織	<ul style="list-style-type: none"> <li>品質管理の部門が整備されているか</li> <li>測定の責任者は、環境計量士（濃度関係）、技術士（環境部門）、環境測定分析士（2級以上）のいずれかの資格を有しているか</li> <li>測定値を複数名でチェックする体制となっているか</li> </ul>
2	測定スケジュール	<ul style="list-style-type: none"> <li>試料採取から試験室までの試料の輸送が遅滞なく遂行できるスケジュールとなっているか</li> <li>期限内に測定を終了できる内容となっているか</li> </ul>
3	設備、機器、試薬等の管理	必要となる機器を確保しているか また、地点・項目ごとに必要な採取容器、採取器具が確保されているか 以下の管理等を行っているか <ul style="list-style-type: none"> <li>コンタミネーション（試料の汚染）対策をしているか</li> <li>使用する器具等を清浄に保つ環境を有しているか</li> <li>機器を適切に管理、校正しているか</li> <li>測定に必要なレベル（グレード）の試薬や溶媒を使用し、使用期限を定めて保管・管理しているか</li> <li>標準試薬のトレーサビリティを確保しているか</li> </ul>
4	SOP	すべてのSOPは、各種の公定法、JIS、測定マニュアル及び環境省通知等に準拠しているか SOPには、以下の内容が含まれているか <ul style="list-style-type: none"> <li>測定項目及び測定方法の名称</li> <li>試料の採取・保存方法及び使用する器具</li> <li>試薬、標準液等の選択、調製方法、試料の調製方法、機器の操作方法</li> <li>測定機器等の維持管理方法</li> <li>測定機器等を高濃度試料の測定に用いる場合に、測定の精度が適正に保たれなくなることを防止するための対策</li> <li>測定により得られた値の処理方法</li> <li>測定に関する記録の作成要領</li> </ul>
5	精度管理の内容	内部精度管理、外部精度管理の実施内容が記載されているか
6	評価基準	内部精度管理の評価基準等は適切となっているか <ul style="list-style-type: none"> <li>操作ブランク及びトラベルブランクの評価基準は適切か</li> <li>標準液のファクターは適切か</li> <li>検量線の範囲と直線性は適切か</li> <li>二重測定の差の評価基準は適切か</li> <li>チェック標準液の測定値の評価基準は適切か</li> <li>回収率の評価基準は適切か</li> <li>既知濃度の範囲内か</li> <li>検出下限値は仕様書を満足しているか</li> </ul>
7	外部精度管理	外部精度管理調査への参加予定が記載されているか 参加予定者は適切か

表 2.4-4 試料採取時の確認内容(例)

	項目	確認内容
1	採取作業	採取責任者が立会っているか
2	採取場所・日時	実施計画書どおりの場所・日時に採取しているか 前日及び当日の天候や周辺の状況等から採取地点が通常の状態であることを確認しているか
3	試料採取方法	採取器具・容器等は、適切なものを用いているか <ul style="list-style-type: none"> <li>洗浄し、必要に応じてブランクの確認を行っているか</li> <li>揮発性有機化合物を測定対象とする場合には、密閉容器等に入れているか</li> </ul>

2.精度管理

		<p>採取器具・容器等は、適切な取扱がされているか</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・採取時までの保管方法、採取時の取扱は適切か</li> </ul> <p>基本情報（例えば、天候、水温、気温、泥温、試料の外観、採取地点の状況等）を測定・観測しているか</p> <p>採取方法は、実施計画書どおりの方法で行われているか</p> <p>分析に支障がない量の試料を採取しているか</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・必要に応じて二重測定や再分析の分も採取しているか</li> </ul>
4	保存	<p>試料採取後の保存方法は適切か</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ガラス容器等に採取した場合、破損等がないように対処しているか</li> <li>・試料採取後直ちに分析を行わなければならない項目については、直ちに測定しているか（例えば、酸化還元電位等は直ちに測定しているか）</li> <li>・冷暗所保存が必要な媒体・項目については、冷暗所保存しているか</li> <li>・保存処理が必要な媒体・項目については、適切な保存方法がとられているか（例えば、硫化物）</li> </ul>
5	記録	<p>用紙等への記録を適切にしているか</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・採取地点名、日時等を記録しているか</li> <li>・基本情報（例えば、天候、水温、気温、泥温、試料の外観、採取地点の状況、採取担当者等）を記録しているか</li> </ul> <p>採取した試料への記録を適切にしているか</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・記録は試料の識別が可能となっているか</li> <li>・記録の方法は適切か（ラベル等の貼り付け、瓶や袋に直接記録、その他適切であるか）</li> </ul> <p>必要に応じて、採取時の写真を撮っているか</p>

表 2.4-5 試験室立入時の確認内容(例)

項目	確認内容
1 試験室	<p>試験室の配置や分析機器等は、事前に提出された資料と合っているか</p> <p>汚染されることがないように配慮しているか</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・VOC 測定の近くで有機溶剤を使用していないか</li> <li>・酸分解等を行う場所で金属を含む異物による汚染がないか</li> <li>・土壌、底質、廃棄物試料の乾燥室では、試料の汚染がないか</li> </ul> <p>試験室を整理・整頓し、清浄に保っているか</p>
2 機器等	<p>SOP どおりに測定機器等の日常点検、維持管理を行っているか。また、その内容が記録されているか</p> <p>使用器具は十分に洗浄しているか</p>
3 試薬	<p>試薬は薬品戸棚、薬品庫で保管されているか</p> <p>冷暗所保管の必要な試薬は、冷暗所保管となっているか</p> <p>標準液は管理（用時調製、有効期限、保存条件等）されているか</p> <p>上記のほか SOP どおりに試薬等の管理がなされているか</p>
4 試料	<p>試料は媒体・測定項目ごとにSOP に記載された方法（冷暗所等）で保管されているか</p> <p>試料は識別（ラベル等）されているか</p>
5 試験操作	<p>SOP どおりの操作（試薬の調製、測定方法等）で実施しているか</p>
6 精度管理の実施状況	<p>実施計画書どおりに内部精度管理調査、外部精度管理調査を実施しているか</p> <p>精度管理調査の結果は得られているか</p> <p>精度管理調査の結果が満足していなかった場合に適切な是正措置がとられているか</p>
7 記録	<p>過去の測定の記録が整理・保存されているか</p>

表 2.4-6 測定結果の確認内容(例)

項目	確認内容
1 適切な分析操作 であるかの確認	分析結果報告書には、試料採取日、測定開始日、測定終了日が記録されているか 試料採取時の記録（必要に応じて写真）がなされているか 測定方法が記載され、適切な方法であるか（実施計画書とおりであるか） 検出下限値が記載され、適切な値であるか（実施計画書とおりであるか） 操作ブランク等の結果が記載され、毎回とも適切な値であるか 検量線が記載され、毎回とも適切であるか チャート類（クロマトグラム等）が記載され、適切であるか（適切なピークであるか、読み取り間違い等ないか） 分析結果の算出に用いた計算式に問題ないか 内部精度管理が行われ、それらの結果は評価基準を満足しているか。
2 分析結果の妥当 性の確認	下記を考慮して、分析結果は妥当であるか ・試料採取地点の状況 ・過去の結果（経年的な傾向） ・一般的な結果 ・基準値等との比較
3 異常値への対応	分析結果が実施計画書等で定義している異常値に該当するか ・基準値等を超過 ・過去の結果と比較して異なる ・その他の定義 異常値であるかを確認する ・上記1「適切な操作であるかの確認」 ・上記2「分析結果の妥当性の確認」 ・委託機関に原因究明等をさせる

## 2.5 試験法別留意事項

共通事項に記載した以外に、それぞれの分析方法において考慮すべき事項を以下に示した。

### 2.5.1 重量法

項目：乾燥減量、強熱減量、泥分率、ヘキサン抽出物質及び試料の分取

#### (1) 標準作業手順書（SOP）

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

- 測定重量に適したひょう量・感量を持つ天秤の選定
- 容器等の恒量の確認
- 乾燥機、マッフル炉の温度確認
- 放冷の方法（デシケーター等）
- 測定試料の恒量の確認

#### (2) 分析方法の妥当性評価

基準分銅による天秤の性能確認

定期的に基準分銅を用いて指示値が許容範囲であることを確認する。

設置場所・防振対策

### (3) 測定値の信頼性評価

操作ブランク試験

ヘキサン抽出物質については、測定バッチ毎に1検体実施

二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

## 2.5.2 容量法

項目：過マンガン酸による酸素消費量(CODsed)、硫化物、窒素の中和滴定法

### (1) 標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

標準溶液調製方法

標定頻度、濃度範囲の確認(ファクターが一定の範囲にあること)

滴定に用いる既知濃度溶液のトレーサビリティの確保。

容量測定器具(ビュレット、ピペット、メスシリンダー、メスフラスコ)の指定

容量分析においては、容量測定器具の選定・管理は重要であり、必要に応じてJIS K 0050 付属書5による確認を行う。

CODsedにおける分解温度(湯浴温度)管理

滴定の方法(注意点の詳細はJIS K 0050 付属書4)

硫化物における亜鉛を含む廃液・廃棄物管理

### (2) 分析方法の妥当性評価

全窒素、アンモニア態窒素の蒸留装置は、室内で使用されるアンモニア試薬の影響を受けない場所に設置するとともに、操作前に空蒸留を行い経路内に付着した可能性があるアンモニアを除去した後、測定を実施する。

分析方法検出下限値確認

滴定法における検出下限値は、ビュレットの最小読み取り量や指示薬等が変色する滴定溶液の量に規定される。

### (3) 測定値の信頼性の評価

操作ブランク試験

硫化物、窒素(中和滴定)については、測定バッチ毎に1検体実施

二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

## 2.5.3 pH測定

項目：pH

### (1) 標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

標準溶液

pH測定に用いる標準溶液は、JCSS認証のものを用いる。

ゼロ校正を行う中性りん酸塩標準溶液とスパン校正を行うしゅう酸塩、フタル酸塩、ほう

酸塩、炭酸塩の標準溶液がある。スパン校正の標準溶液は、測定対象の pH により選択する。  
pH 計の校正

pH の測定では、測定前にゼロ校正とスパン校正を行う。

使用前にあらかじめ pH 計の電源を入れておき、検出部は水で繰り返し洗浄し清浄にしておく。

ゼロ校正とスパン校正を交互に行い、型式 0、  
型において、それぞれ  $\pm 0.005$ 、  
 $\pm 0.02$ 、 $\pm 0.05$ 、 $\pm 0.1$  で標準溶液が測定温度で示す値に一致するまで校正を繰り返す。

## (2) 分析方法の妥当性評価

計量法において pH 計は検査・検定を受けたものを使用することとなっており、定期的に検査・検定を受けたものを使用する。

## (3) 測定値の信頼性の評価

二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について二重測定を行い、定量濃度に有意な差がないことを確認する。

### 2.5.4 吸光光度法

項目：窒素（全窒素、アンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素）りん（全りん、りん酸態りん）、シアン、ふっ素、ヒ素（ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法）、ほう素（メチレンブルー吸光光度法）、六価クロム

#### (1) 標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合 JCSS の証明書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

器具

容量測定器具（ピペット、メスシリンダー、メスフラスコ）の指定を行い、必要に応じて JIS K0050 付属書 5 による確認を行う

ほう素の測定では、ガラス器具は使用しない。ポリエチレン等の樹脂製の器具を用いる。

検量線

検量線は、標準溶液濃度に対する吸光度が直線性を示す範囲で使用する。

標準溶液濃度は、5 濃度以上とし最小濃度は、定量下限値付近とする。

試薬の管理

ヒ素の測定ではクロロホルム、ほう素の測定では 1,2-ジクロロエタンを使用する。揮発性有機化合物の測定に影響しないよう、また、排水管理に留意する。

#### (2) 分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0115 吸光光度分析通則に準じて実施する。

・波長の正確さ

低圧水銀ランプ又は重水素放電管から放射される輝線の強度が極大になる波長を確認し、それらに与えられた波長表示置からの偏りを確認する。

・測光正確さ

## 2.精度管理

標準物質の吸光度を測定し、その測定値と校正値との差で表す。標準物質としては、NISTの二クロム酸カリウム溶液や光学フィルターがある。

### ・ベースライン安定度等を定期的に確認する

#### 濃度と吸光度の確認

一定濃度の吸光度は、発色温度等により多少変動するが、概ね同じ値を示す。変動幅の基準を設け、検量線の傾きを管理する。

#### 分析方法下限値の確認

検量線標準液を繰り返し測定した実験標準偏差の3倍に相当する濃度として算出する。

$$\text{検出下限} = 3 \times (\text{機器出力値の標準偏差}) / (\text{検量線の傾き})$$

### (3) 測定値の信頼性の評価

#### 添加回収試験

2.2(2)b(エ)に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

硫化物等の還元物質を含む底質では、六価クロムは還元され回収率が低下する。

鉄、マンガン、亜鉛等底質に多量に存在する元素の確認には、認証標準物質を用いるとよい。

#### 操作ブランク

試験室の作業環境中には、試薬として使用されるアンモニア、硝酸等が存在していることが多く、器具等への付着には十分注意する。使用前の器具の洗浄、蒸留装置の空蒸留等を行うなど、操作ブランクの低減に努める。

#### 二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差が無いことを確認する。

### 2.5.5 原子吸光光度法

項目：金属、水素化物発生原子吸光法(As, Se, Sb)、還元気化原子吸光法(Hg)

#### (1) 標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

##### 標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合、JCSSの証明書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

##### 容量測定器具(ピペット、メスシリンダー、メスフラスコ)の指定

必要に応じてJIS K 0050 付属書5による確認

##### 検量線

検量線は、標準溶液濃度に対する吸光度が直線性を示す範囲で使用する。原子吸光の場合、低濃度では直線性を示すが、高濃度領域では様々な原因により直線性を示さない。標準溶液濃度は、5濃度以上とし最小濃度は、定量下限値付近とする。

##### 共存物質の影響の抑制

フレイム原子吸光法では、キレート剤による抽出操作を行い目的物質の分離を行い測定する。

電気加熱原子吸光法の場合、干渉抑制剤(マトリックスモディファイヤー)として硝酸パラジウム、硝酸マグネシウム等を用いる。

##### 標準添加法



電気加熱原子吸光法は、共存物質の影響が大きいため標準添加法を主とする。

### 原子化条件の設定

電気加熱原子吸光法では、元素により最適な原子化温度が異なる。測定元素の灰化、原子化等の温度条件を確認する。

### 水素化物発生装置

ヒ素、セレン、アンチモンについては水素化を行う際の装置の最適条件（流量等）を確認する。

## (2) 分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0121 原子吸光分析通則に準じて実施する。

### 安定性の確認

測定の開始時、終了時又は一定間隔で適当な濃度の標準溶液を測定し、その出力値が変動しないことを確認する。

原子吸光装置の安定性だけでなく、水素化物発生装置の安定性も確認する。水素化発生装置の安定性には、試料、試薬の液流量、キャリアーガス流量が関係する。

### 分析線の確認

装置の波長自動設定機能等を用いて、分析線の最適波長に設定する。この場合、最も感度の高いスペクトル線を設定するのが一般的であるが、試料濃度によっては比較的感度の低いスペクトル線を用いても良い。

ランプ電流は、光源ランプの輝線スペクトル強度、検出器の特性等を考慮し、良好な SN 比が得られる電流値を設定する。

### 分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2 (2) b) (イ) に従う。

## (3) 測定値の信頼性の評価

### 添加回収試験

2.2 (2) b) (エ) に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

電気加熱原子吸光法においては、共存する物質による影響が大きく、添加回収試験においてマトリックスモディファイヤーの添加条件等を確認する。

### 操作ブランク

測定項目の中には、鉄、アルミニウム、亜鉛など、室内で使用されている元素があり、操作の途中で混入する恐れがある。操作ブランクが高くなる場合には正確な測定ができない。器具の洗浄法をはじめ、操作中の混入の原因を確認し対処する。

### 二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

### ラボコントロール試料

認証標準物質または、測定値が確認されている自社調製試料を定期的に測定し、測定結果に有意な差がないことを確認する。

## 2.5.6 ICP 発光分光法

項目：金属、水素化物発生 ICP 発光分光法 (As, Se, Sb)

### (1) 標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

## 2.精度管理

### 標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合 JCSS の証明書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

### 容量測定器具（ピペット、メスシリンダー、メスフラスコ）の指定

必要に応じて JIS K 0050 付属書 5 による確認

### 試料溶液の調製

ICP 発光分光法の測定では、測定溶液の液性が影響する。検量線作成用溶液と測定試料溶液の液性は出来るだけ一致させる。

### 分析線の選定

分析線の選定にあたっては、目的元素の発光線の中から、目的とする測定範囲に適する発行強度を与える発光線を選択する。また、共存物質による各種干渉（妨害）がある場合には、干渉のない別の発光線を使用する。

### 検量線

ICP 発光分光法の標準溶液濃度に対する発光強度の関係は比較的広範囲で直線性を示すが、測定範囲付近で検量線を作成し、標準溶液濃度は、5 濃度以上とし最小濃度は、定量下限値付近とする。

### 内標準法

一定濃度の内標準元素を含み、分析対象元素濃度が異なる検量線作成用溶液を 5 濃度以上調製する。この検量線作成用溶液を用い、内標準元素に対する分析対象元素の発光強度比と分析対象元素の濃度との関係線を作成して検量線とする。この検量線を用いて発光強度比に対応する試料溶液中の分析対象元素の濃度を求める。

## （2）分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0116 発光分光分析通則に準じて実施する。

### 安定性の確認

装置を 30 分程度、暖機運転しプラズマが安定した後、取扱説明書に従い装置の最適化を確認する。

測定の開始時、終了時又は一定間隔で適当な濃度の標準溶液を測定し、その出力値が変動しないことを確認する。

### 波長校正

測定する元素の波長と分光器の波長を一致させる。全波長範囲を調整することが望ましく、調整にはアルゴンの発光線、水銀ランプからの発光線又は短・中・長波長の元素を含んだ調整溶液を用いる。

### 分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2 (2) b) (イ) に従う。

## （3）測定値の信頼性の評価

### 添加回収試験

2.2 (2) b) (エ) に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

水素化発生操作における、予備還元操作は共存する鉄の影響を考慮する。添加回収試験を実施し、予備還元が十分行われることを確認する。

### 操作ブランク

測定項目の中には、鉄、アルミニウム、亜鉛など、室内で使用されている元素があり、操作の途中で混入する恐れがある。操作ブランクが高くなる場合には正確な測定ができない。

器具の洗浄法をはじめ、操作中の混入の原因を確認し対処する。

二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

ラボコントロール試料

認証標準物質または、測定値が確認されている自社調製試料を定期的に測定し、測定結果に有意な差がないことを確認する。

### 2.5.7 イオンクロマトグラフ法

項目：ふっ素、全有機塩素化合物

#### (1) 標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合 JCSS の証明書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

メーカーが認証する市販のイオンクロマトグラフ用混合標準溶液を使用しても良い。

容量測定器具（ピペット、メスシリンダー、メスフラスコ）の指定

必要に応じて JIS K 0050 付属書 5 による確認

試料溶液中妨害成分の除去

カラムに悪影響を与える成分又は定性、定量を妨害する成分がある場合は、ろ過、カートリッジカラム等を用いた除去を行う。

#### (2) 分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0127 イオンクロマトグラフ分析通則に準じて実施する。

ベースラインの安定性の確認

一定時間内のドリフトが一定範囲内で安定していることを確認する。

ノイズレベルの安定度の確認

測定装置の検出下限が確認できるベースラインノイズで安定していることを確認する。

分離度の確認

混合希釈標準溶液(1mg/L)を用いて、各イオン間の分離度を確認する。

定期的な装置性能の点検

装置性能の点検のため、定期的に濃度既知の検量線用希釈標準溶液（又は混合希釈標準溶液）を用いて、所定の感度、所定の保持時間が得られることを確認する。

分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2 (2) b) (イ) に従う。

#### (3) 測定値の信頼性の評価

添加回収試験

2.2 (2) b) (エ) に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

操作ブランク試験

試験室の環境中には、使用している試薬（塩酸、フッ化水素酸）に由来する物質が多く存在している。器具は出来るだけ使用前に洗浄し、測定に影響が出ないように注意する。ブランク濃度が高い場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

### 2.5.8 ガスクロマトグラフ質量分析法（揮発性有機化合物）

#### 項目：揮発性有機化合物

##### （1）標準作業手順書

操作手順に以下の事項に留意し記載する

##### 試料の採取

揮発性有機化合物の場合、目的物質の揮散が起こらないよう、試料の採取方法、保存容器、保存方法等を作業手順書に明記する。

##### 標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合 JCSS の証明書が添付されているものを使用することが望ましい。それ以外の市販の標準溶液、内標準溶液を使用する場合はメーカーの認定書が添付されているものを使用することが望ましい。使用においては、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

##### 検量線

検量線は、標準溶液濃度に対する出力値が直線性を示す範囲で使用する。

標準溶液濃度は、5 濃度以上とし最小濃度は、定量下限値付近とする。

##### 器具

使用する器具は、メタノール、アセトン等での洗浄や高温での乾燥により揮発性有機化合物の付着を防止する。できるだけ使用前に洗浄等を行い、長期間保管していた器具は使用前に洗浄等を行う。

また、使用するマイクロシリンジについては、繰り返し精度の確認を行う。

##### （2）分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0123 ガスクロマトグラフィー分析通則に準じて実施する。

##### 室内環境の管理

揮発性有機化合物には、ベンゼンの様に自動車の排気ガスに含まれる物質や、分析室内で試薬として使用されるものがある。大気環境からの汚染防止には、室内に導入する空気は活性炭フィルターを通すなどし、また室内気圧を高くし、他室の汚染された空気が流入しない等の管理を行う

##### 分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2 (2) b) (イ) に従う。

##### （3）測定値の信頼性の評価

##### 添加回収試験

揮発性有機化合物の添加回収試験は、目的化合物をメタノールで希釈し、底質に添加後、ただちに測定操作を実施する。

##### 操作ブランク

揮発性有機化合物の測定においては、自動車の排ガス等に起因するベンゼンや試験室内で使用する溶媒等による汚染が考えられる。これらの化合物は、空気中に揮散しており器具への付着や水・試薬への混入が考えられる。操作ブランク試験により試験室内の汚染状況を把握し、測定に影響が出ないように注意し、ブランク濃度が高い場合は、その原因を取り除き、

それ以前の試料の再測定を行う。

二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

### 2.5.9 ガスクロマトグラフ質量分析法（農薬、有機化合物等）

項目：農薬、有機化合物等

#### （1）標準作業手順書

操作手順に以下の事項に留意し記載する

試料の採取

測定項目の中には、フタル酸エステル類やフェノールの様な樹脂原料となるものは、生活環境中に多く存在している物質もあり、試料採取に用いる機材、採取容器等の素材や洗浄方法を物質に応じて記載する。

標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合メーカーの認定書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

内標準物質、サロゲート物質

質量分析計は測定毎に感度と質量スペクトルとが変化する恐れがあり、定量測定を行う場合、測定試料に内標準物質を添加し、測定毎の感度変化と確認スペクトルの変化を確認する。

検量線

検量線は、標準溶液濃度に対する出力値が直線性を示す範囲で使用する。

標準溶液濃度は、5 濃度以上とし最小濃度は、定量下限値付近とする。

器具

使用する器具は、メタノール、アセトン等での洗浄や高温での焼きだしにより付着しているフタル酸エステル類等を除去する。長期間保管していた器具は使用前にこれらの処理を行う。

また、使用するマイクロシリンジについては、繰り返し精度の確認を行う。

#### （2）分析方法の妥当性評価

トラベルブランクによる汚染の確認

フタル酸エステルの様なプラスチック可塑剤やフェノールの様な樹脂原料となるものは、生活環境中に多く存在しており、試料の採取から測定の間汚染する可能性が高い。トラベルブランクを実施して汚染の確認を実施する。

分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2 (2) b) (イ) に従う。

#### （3）測定値の信頼性の評価

添加回収試験

2.2 (2) b) (エ) に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

操作ブランク

フタル酸エステルやフェノールの測定においては、室内環境から来る汚染が考えられる。これらの化合物は、空気中に揮散しており器具への付着や水・試薬への混入が考えられる。操作ブランク試験により試験室内の汚染状況を把握し、測定に影響が出ないように注意し、ブ

ランク濃度が高い場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

### 2.5.10 ICP 質量分析法

項目：金属、ほう素

#### (1) 標準作業手順書

操作手順に以下の事項に留意し記載する

測定試料調製時の注意事項

溶液を混合した場合に、沈殿を生じないような試薬と元素の組合せとする。

使用する質量数にスペクトル干渉が生じないような元素の組合せとする。

また、海水のように塩濃度が高い試料では、適宜、希釈して測定する。

鉄、マンガン、亜鉛等の元素は底質中に多量に存在し、測定する場合は高倍率の希釈が必要となる。操作ブランクを十分低く保必要がある。

内標準物質

内標準物質（内標準元素）は、測定対象元素と質量数が近く、質量スペクトルの重なりがなく、プラズマ中で同様な挙動を示し、試料溶液中に含まれていないことが望ましい。

検量線

検量線用標準溶液と測定用試料溶液との液性は、出来るだけ一致させる。液性が酸性である場合は、酸濃度を一致させる。

器具

ICP 質量分析法は、非常に高感度であるため、器具類は使用時に再度洗浄するなど、室内環境中からの汚染に十分注意する。

干渉の抑制方法

スペクトル干渉を低減する手法として、コリジョン・リアクションセル（測定対象元素以外のイオンが引き起こすスペクトル干渉を除去または低減するための装置）を用いることができる。

#### (2) 分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0133 高周波プラズマ質量分析通則に準じて実施する。

装置の変動

検量線作成後、分析試料 10 検体毎、全試料測定後に検量線中間濃度の標準溶液及び検量線用ブランク液を測定する。測定値が既知濃度の $\pm 10\%$ 以内であることを目安とし、検量線用ブランク液の測定値は、ゼロ $\pm$  定量下限値以内であることを目安とする。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。

分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2 (2) b) (イ) に従う。

#### (3) 測定値の信頼性の評価

添加回収試験

2.2 (2) b) (エ) に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

操作ブランク

測定項目の中には、鉄、アルミニウム、亜鉛など、室内で使用されている元素があり、操

作の途中で混入する恐れがある。操作ブランクが高くなる場合には正確な測定ができない。器具の洗浄法をはじめ、操作中の混入の原因を確認し対処する。

操作ブランク試験により試験室内の汚染状況を把握し、測定に影響が出ないように注意し、ブランク濃度が高い場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

#### 二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

### 2.5.11 ガスクロマトグラフ法

項目：PCB、有機スズ、アルキル水銀

#### (1) 標準作業手順書

操作手順に以下の事項に留意し記載する

##### 標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合メーカーの認定書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

PCB の場合混合標準溶液が一般的であるが、メーカー、ロットにより組成が幾分異なる場合があるので確認する。

##### 検量線

PCB の測定では、PCB 混合標準溶液を用いて、標準的ピークパターンを確認し、濃度と出力値が直線的な関係にある範囲を確認しておく。

##### 試料の前処理

ガスクロマトグラフ法では、測定において共存物質の影響を受けやすく、その分離・クリーンアップ法が重要である。カラムクロマトグラフィーを用いる場合、標準溶液を用いた分画操作を行い、流出範囲の確認を行う。

##### 測定条件の設定

測定には、パックドカラム、キャピラリーカラムを用いるが標準溶液を用いて、各ピークの分離、測定感度がよい条件（ガス流量、温度）を確認しておく。

##### 放射線源の扱い

ECD は検出器に放射線源を使用しており、その取扱いは法令に従い実施する。

#### (2) 分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0114 ガスクロマトグラフ分析通則に準じて実施する。

##### 装置の変動

ECD は、出力が安定するのに、時間がかかる。十分な暖機運転を行う。

測定では、10 試料に 1 回程度の割合で標準溶液を測定し、感度に変動がないことを確認する。

##### 分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2 (2) b) (イ) に従う。

#### (3) 測定値の信頼性の評価

##### 添加回収試験

2.2 (2) b) (エ) に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

##### ブランク測定

ガスクロマトグラフィーでは、昇温操作を含む高感度分析時には、特に試料気化室、カラムの汚れ、注入口ゴム栓からの溶出成分などに起因するピーク（ゴーストピーク）の出現が見られることがある。このため同条件で試料を導入せず空昇温を行うことや、溶媒のみを導入し、ブランクを測定しゴーストピークの有無を確認する。ゴーストピークが出る場合は、その要因を取り除き測定を行う。

### 二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。

## 2.5.12 高速液体クロマトグラフ法（HPLC）

項目：LAS、ノニルフェノールエトキシレート

### （1）標準作業手順書

標準作業手順書は、以下の事項に留意し記載する。

#### 標準溶液調製方法

市販の標準溶液を使用する場合メーカーの認定書が添付されているものを使用することが望ましく、表示されている有効期限内に使用する。調製した標準溶液は、その使用期限を定め使用する。

#### 容量測定器具（ピペット、メスシリンダー、メスフラスコ）の指定

必要に応じて JIS K 0050 付属書 5 による確認

#### 測定条件の設定

HPLC の測定条件は、カラム、装置（グラジエント等）により異なる。標準溶液を用いて、各ピークの分離、測定感度がよい条件を確認し設定する。

### （2）分析方法の妥当性評価

装置の管理については、JIS K 0124 高速液体クロマトグラフィー分析通則に準じて実施する。

#### ベースラインの安定性の確認

一定時間内のドリフトが一定範囲内で安定していることを確認する。

#### ノイズレベルの安定度の確認

測定装置の検出下限が確認できるベースラインノイズで安定していることを確認する。

#### 定期的な装置性能の点検

装置性能の点検のため、定期的に濃度既知の検量線用希釈標準溶液を用いて、所定の感度、所定の保持時間が得られることを確認する。

#### 分析方法下限値の確認

検出下限値の確認は、2.2 (2) b) (イ) に従う。

### （3）測定値の信頼性の評価

#### 添加回収試験

2.2 (2) b) (エ) に従い添加回収試験を行い、試験方法の有効性を確認する。

#### 操作ブランク試験

操作ブランク試験を実施し、ブランク濃度が高い場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

#### 二重測定

一連の検体の中から一定の割合の検体について、二重測定を行い定量濃度に有意な差がないことを確認する。



### 3. 分析試料の調製

#### 3.1 湿試料

##### (1) 器具及び装置

###### a) 遠心分離機

- b) 2mm 目のふるい：金属成分の分析に供する場合にはナイロン等の合成繊維製、有機化合物の分析に供する場合にはステンレス製など、測定物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。

##### (2) 操作<sup>(1)</sup>

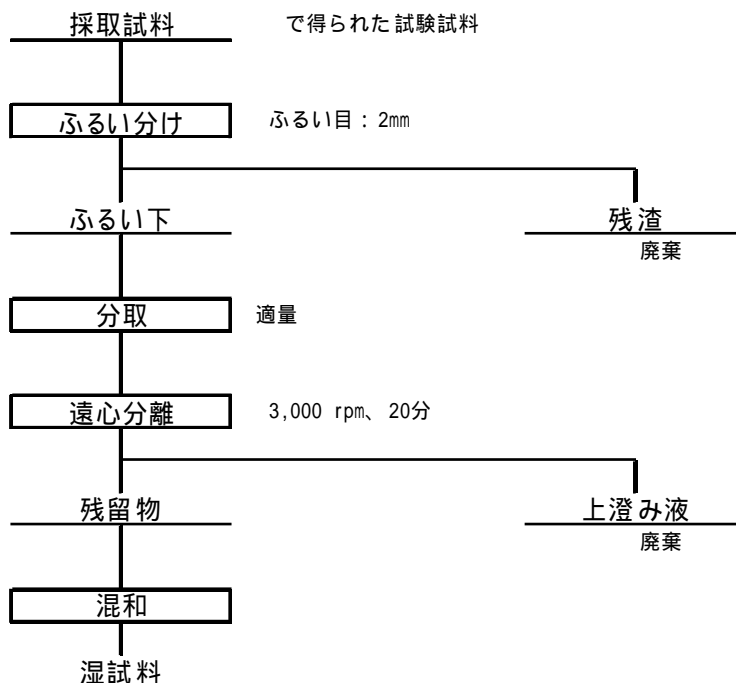
3～7 により採取・調製した試験試料を 2mm 目のふるいに通し、その適量を分取し、3000rpm で 20 分間遠心分離する。

上澄液を捨て、沈殿物を十分混和し湿試料とする<sup>(2)</sup>。

注(1) 硫化物分析用の試料はこの操作を行わず、直接分析に供する。また、揮発性有機化合物 (VOC) 及び 1,4-ジオキサン分析用の試料はふるいに通さず容器内の表層の水を捨て表層部分をかき取った下層とし、小石、貝殻、動植物片など目視できる異物を含まない底質を分析に供する。

注(2) ここで調製した湿試料を少量 (目安として 1g 以下) 分析に供する場合、試料をはかり取る前に、調製した湿試料 40～50g 程度をピーカーに分取し、再度よく混ぜたものからはかり取る。

##### (3) 分析フローシート



### 3.2 風乾試料

#### (1) 器具

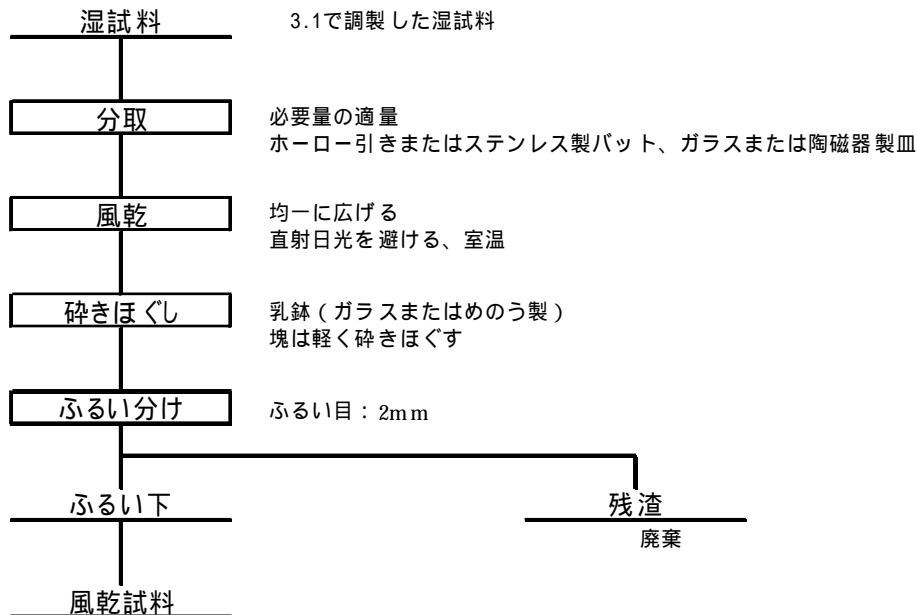
- a) **風乾用皿**：測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。ホーロー引きまたはステンレス製バット、ガラスまたは陶磁器製の皿等がよい。
- b) **2mm 目のふるい**：金属成分の分析に供する場合には、ナイロンやサラン製、有機化合物の分析に供する場合には、ステンレス製など、測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。

#### (2) 操作

3.1 で調製した湿試料の適量を清浄な風乾用皿に取り、均一に広げ、清浄な場所で直射日光を避け、室温で空気中の湿度と平衡になるまで乾燥（風乾）させる。

風乾した試料は、塊を清浄な乳鉢（ガラスまたはめのう製）を用いて軽く砕きほぐし、2mm 目のふるいを通し、これを風乾試料とする。

#### (3) 分析フローシート



### 3.3 乾燥試料

#### (1) 器具及び装置

- a) 乾燥器：105～110 に調節できるもの。
- b) 試料乾燥用皿：試料を入れ 105～110 で加熱したとき、測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。ホーロー引きまたはステンレス製バット、ガラスまたは陶磁器製の皿等<sup>(1)</sup>がよい。

注(1) 湿試料 10g 以上を入れ乾燥したとき、乾燥にむらが生じないように試料の厚さを約 10mm 以下になるように広げて入れられる大きさのもの。

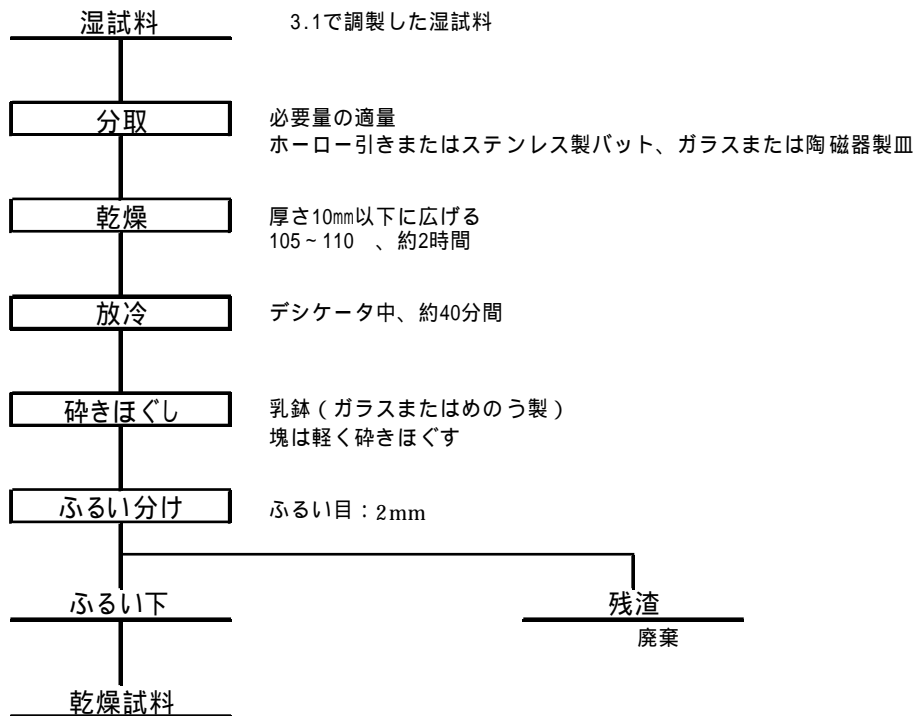
#### (2) 操作

試料乾燥用皿に、3.1 で調製した湿試料から分析に必要な量を取り、厚さが 10mm 以下になるようにできるだけ平らに広げる。

105～110 の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、デシケータ<sup>(2)</sup>中で約 40 分間放冷する。乾燥により試料が塊状に固まったときは、乳鉢（ガラスまたはめのう製）などを用いて軽く砕きほぐし、2mm 目のふるいを通し、これを乾燥試料とする。乾燥試料は適当な容器（測定成分の汚染等のおそれのない材質のもの）に入れ密栓して保存する。

注(2) デシケータ中には、シリカゲルまたは塩化カルシウムのいずれかの乾燥剤を用いる。

#### (3) 分析フローシート



## 3.4 凍結乾燥試料

## (1) 器具及び装置

## a) 凍結乾燥器

b) 凍結乾燥用容器：測定成分の物質の吸着や溶出等がない材質のものを使用する。一般にはガラス製の容器等<sup>(1)</sup>を使用する。

注(1) 湿試料 10g 以上を入れ乾燥したとき、乾燥にむらが生じないように試料の厚さを約 10mm 以下になるように広げて入れられる大きさのもの。

## (2) 操作

凍結乾燥用容器に、3.1 で調製した湿試料から分析に必要な量を取り、厚さが 10mm 以下になるようにできるだけ平らに広げ、おおよそ -20 以下の冷凍庫で凍結する（予備凍結）。

冷凍庫内で凍結した試料を凍結乾燥器にセットし、水分がなくなるまで乾燥する。乾燥により試料が塊状に固まったときは、乳鉢（ガラスまたはめのう製）などを用いて軽く砕きほぐし、2mm 目のふるいを通し、これを凍結乾燥試料とする。凍結乾燥試料は適当な容器（測定成分の汚染等のおそれのない材質のもの）に入れ密栓して保存する。

## (3) 分析フローシート

