

# 精度管理解説

2019年5月

# 精度管理解説

## 目次

1章 概要.....	1
2章 目標検出下限値、目標定量下限値.....	6
3章 標準作業手順書(SOPs)の作成や記録、報告.....	9
3.1 事前評価.....	9
3.2 標準作業手順書(SOPs)の作成.....	9
3.3 測定操作の記録.....	10
3.4 精度管理に関する報告.....	10
4章 検出下限値、定量下限値の測定.....	10
5章 分析装置の感度変動.....	13
6章 操作ブランク値の測定.....	27
7章 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正.....	28
7.1 トラベルブランク値.....	28
7.2 フィールドブランク値.....	30
8章 二重測定.....	32
9章 測定値の信頼性の確認.....	33
9.1 認証標準物質を使用した精度管理.....	33
9.2 外部精度管理.....	34
9.3 測定を外部へ委託する場合の対応.....	34
10章 その他の精度管理.....	34
10.1 イオンバランス.....	34
10.2 ケミカルマスクロージャーモデル.....	35
10.3 異なる手法で測定した同一成分・元素による比較.....	38
11章 測定値の桁数の処理.....	39

## 1 章 概要

PM<sub>2.5</sub>は多種多様な成分で構成され、それぞれ異なる濃度レベルにあり、成分ごとに測定方法も多岐にわたる。このような測定において一定の精度を確保するためには、捕集から、分析、定量までの過程において管理基準を定めた精度管理を行う必要がある。本解説では、3章～9章では各測定方法において共通して実施する内部精度管理を、10章では補足的な精度管理方法を示した。

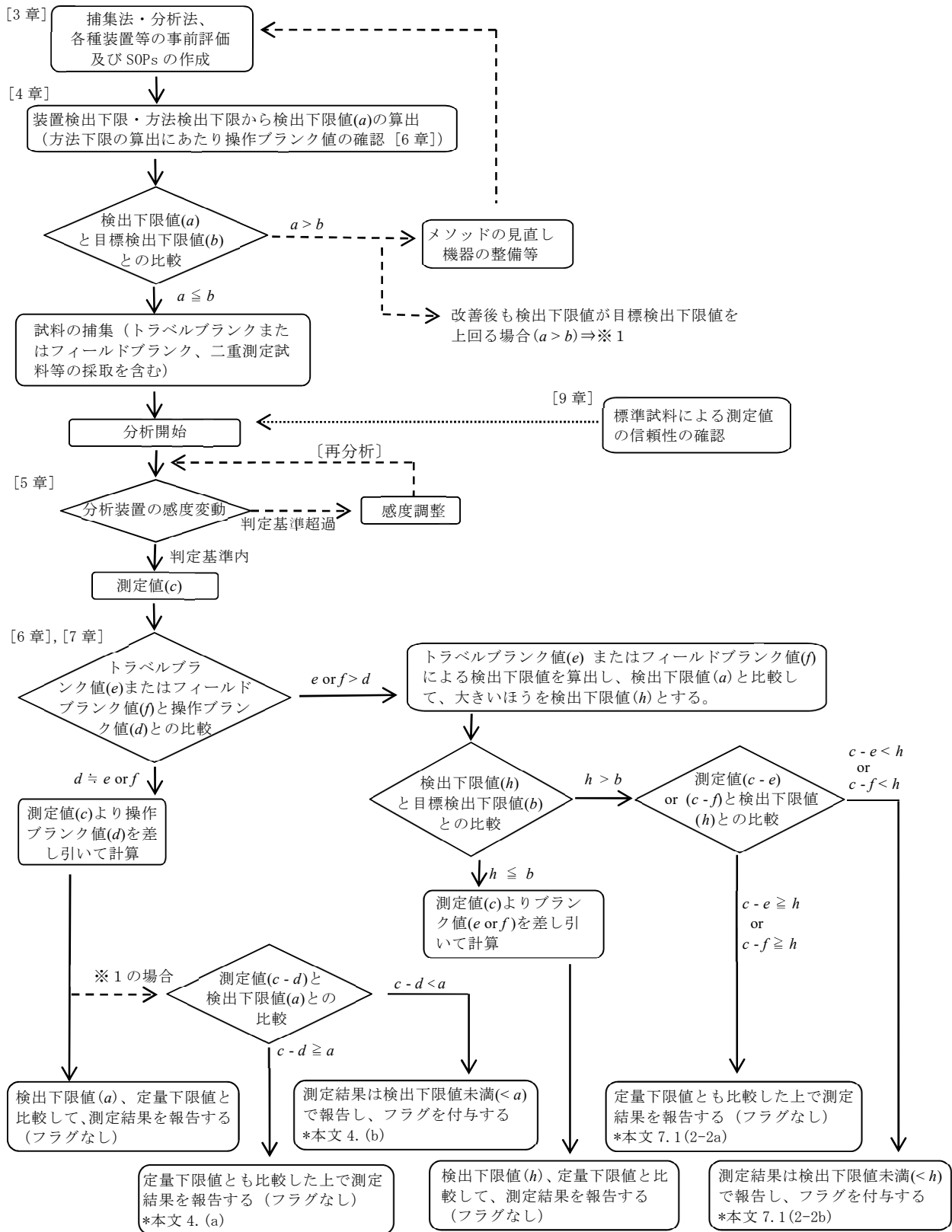
表1-1及び図1-1～1-3に、PM<sub>2.5</sub>成分測定マニュアル（以下「マニュアル」という。）における主要な精度管理について概要を示す。

表 1-1 本解説に記載した精度管理の概要

	精度管理の実施方法、管理基準及び対処方法の概要
[3 章] SOPs の作成など	<ul style="list-style-type: none"><li>・試験機関は捕集や分析に関する方法や精度管理について、事前評価を行い、標準作業手順書（SOPs）を作成する。</li><li>・測定操作に関する情報を記録し、整理・保管する。</li><li>・精度管理に関する情報を記録し、データとともに求めに応じて測定の依頼者やデータの集計機関に報告する。</li></ul>
[4 章] 検出下限値、定量下限値	<ul style="list-style-type: none"><li>・標準溶液の繰り返し試験（装置下限）、操作ブランク試験（方法下限）、トラベルブランク試験またはフィールドブランク試験から算出する（成分によって方法は異なる）。</li><li>・検出下限値が目標検出下限値以下になるように管理する。この管理基準を超える場合、測定方法・条件等の再調整を行った後、再度下限値の算出を行う。</li><li>・それでも管理基準を超える場合には、測定値が検出下限値以上であれば、その測定値を報告し、測定値が検出下限値未満であれば、管理基準を満たしていないことを明示するフラグを付けて報告する。</li></ul>
[5 章] 分析装置の感度変動	<ul style="list-style-type: none"><li>・10 試料ごとに 1 回以上など、定期的に標準溶液等を分析する。</li><li>・検量線作成時と比べて感度の変動が判定基準以内であること（成分によっては基準が異なる）。</li><li>・判定基準を満たさない場合、原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再測定を行う。</li></ul>
[6 章] 操作ブランク	<ul style="list-style-type: none"><li>・5 試料以上実施する。</li><li>・操作ブランク値が目標定量下限値以下になるように管理する。または、操作ブランク値の標準偏差から求めた検出下限値が目標検出下限値以下になるように管理する。</li></ul>
[7 章] トラベルブランク、フィールドブランク	<ul style="list-style-type: none"><li>・測定数の 10%程度 の頻度で、1 回あたり 3 試料以上実施する。</li><li>・操作ブランクと比較して汚染の疑いがある場合には、ブランク補正はトラベルブランクまたはフィールドブランクで行う。検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、測定値が検出下限値以上であれば、その測定値を報告し、測定値が検出下限値未満であれば、管理基準を満たしていないことを明示するフラグを付けて報告する。</li></ul>

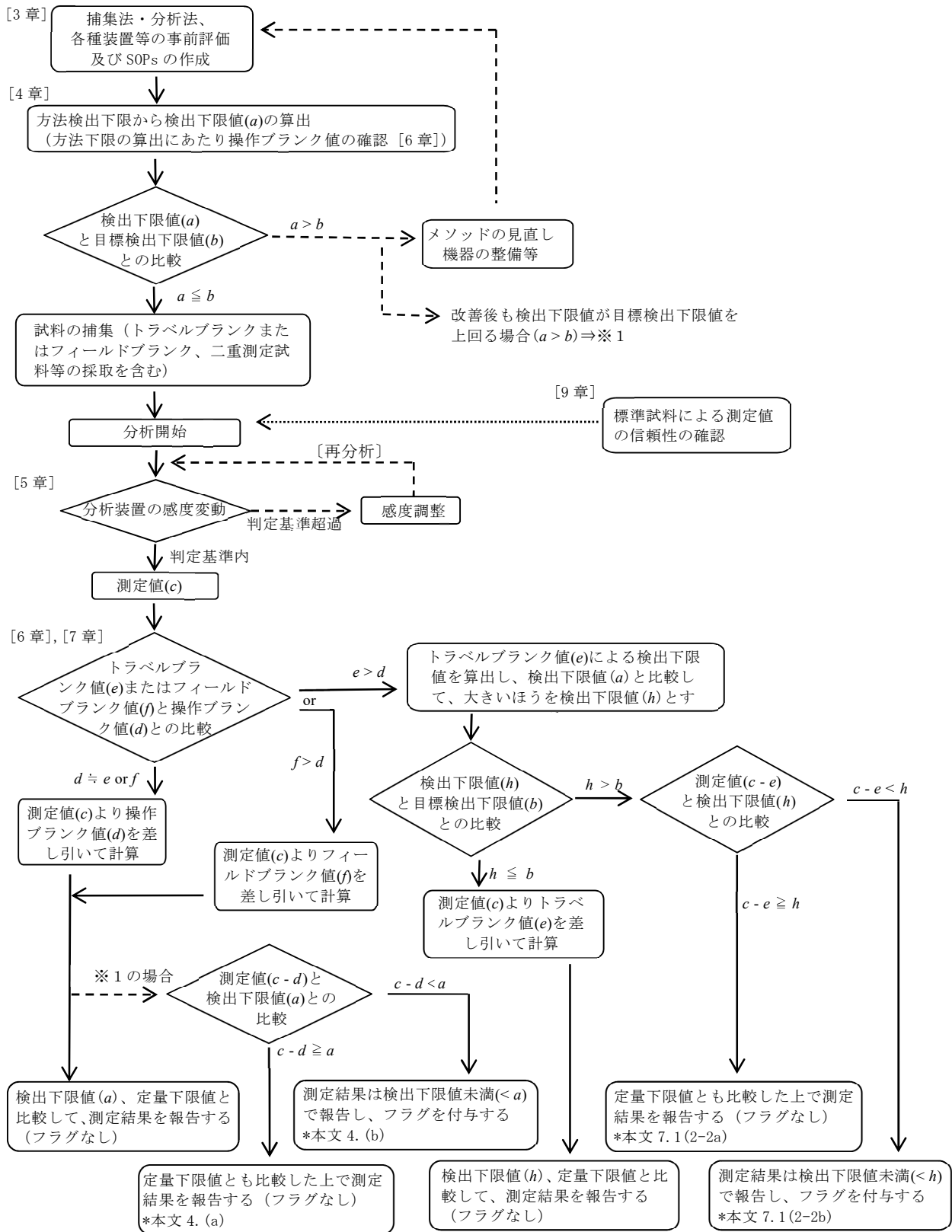
<p>[8 章] 二重測定</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・測定数の 10%程度の頻度で実施する。</li> <li>・2つの測定値の差が 30%以内であることを確認する（2つの平均値から±15%以内であること）。</li> <li>・差が大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、測定値の差が 30%を超過する場合にはフラグを付けて報告する。</li> <li>・種々の必要事項についてチェックし、改善した後、可能であれば再度捕集を行う。</li> </ul>
<p>[9 章] 測定値の信頼性の確認</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・認証標準物質を用いて抽出、分解等の測定条件を検討し、方法の妥当性を検定することができる。</li> <li>・測定値の信頼性を確保するためには、外部精度管理調査への参加が求められる。</li> <li>・測定を外部へ委託する場合には、仕様書において精度管理の実施やその結果の報告を要求することについても明記が必要である。</li> </ul>
<p>[10 章] その他の精度管理</p>	<p>以下の事項を確認することで、測定結果の妥当性の評価や、異常値の発見ができる。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・イオン成分の測定結果は、イオンバランスが 0.8～1.2 の範囲内にあることを確認する。ただし、黄砂飛来時や炭酸塩が多い試料など、条件によってはこの比の範囲に収まらないこともある。</li> <li>・ケミカルマスクロージャーモデルにより、成分測定結果から推定した質量濃度推定値が、質量濃度実測値に対して 0.8～1.2 の比に収まることを確認する。ただし、条件によってはこの比の範囲に収まらないこともある。</li> <li>・ナトリウム、カリウム、カルシウムはイオン成分及び無機元素の両方で測定されることから、それぞれの測定値の相関を確認する。</li> </ul>

注) ここで示した精度管理の実施方法、管理基準及び対処方法は、分析項目（分析装置）によっては、内容が異なる場合もある。



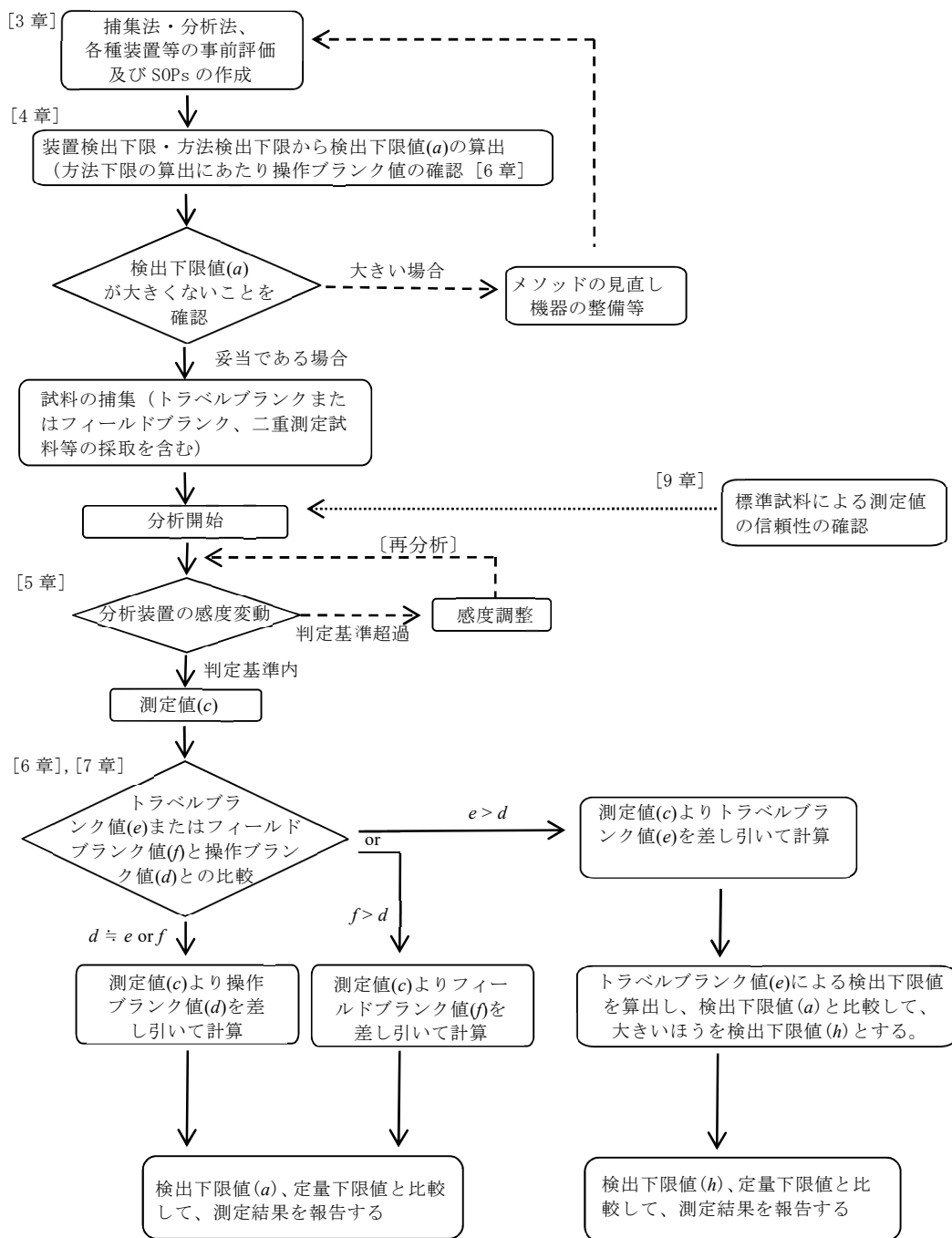
[8章] 二重測定試験を実施し、2つの測定値の差が30%を超過する場合には、報告にあたりフラグを付与する。  
 注) ここでの測定値、ブランク値、下限値等は大気濃度換算値を表している。

図 1-1 精度管理の概要図 (イオン成分、無機元素)



[8章] 二重測定試験を実施し、2つの測定値の差が30%を超過する場合には、報告にあたりフラグを付与する。  
 注) ここでの測定値、ブランク値、下限値等は大気濃度換算値を表している。

図 1-2 精度管理の概要図 (炭素成分)



[8章] 二重測定試験を実施し、2つの測定値の差が30%を超過する場合には、報告にあたりフラグを付与する。

注) ここでの測定値、ブランク値、下限値等は大気濃度換算値を表している。

図 1-3 精度管理の概要図  
(水溶性有機炭素、レボグルコサン、多環芳香族炭化水素、ガス成分)

## 2章 目標検出下限値、目標定量下限値

検出下限値の精度を管理する目標値を、目標検出下限値とする。また、定量下限値の精度を管理する目標値で、検出下限値の 10/3 倍に相当する値を目標定量下限値とする。

イオン成分、無機元素、炭素成分の目標検出下限値を表 2-1 に示す。目標定量下限値に相当するものは目標検出下限値の 10/3 倍とする。目標検出下限値は、以下に示す方針に基づいて設定しており、発生源解析に統一的な精度を有する測定値を供与することを目的としている。発生源解析に重要かつ検出下限値以上の値が得られやすいと考えられる成分は重要管理項目としたので、とくに目標検出下限値の管理基準を満たすための努力が望まれる。(注 2-1)

試料の測定結果（大気濃度）の報告にあたっては、この目標検出下限値で処理した数値を報告するのではなく、実際に算出したなかでより低い検出下限値・定量下限値と測定値を比較して、これらの大小関係が分かる形で報告すること。また、環境濃度の実態把握をより正確に行うためにも、目標検出下限値に関わらず、検出下限値及び定量下限値をできるだけ小さくしてより低濃度まで測定可能となることが望まれる。

なお、この目標検出下限値は、今後の PM<sub>2.5</sub> の濃度レベルや測定精度の向上等によって変更される可能性もある。

水溶性有機炭素、レボグルコサン、多環芳香族炭化水素、ガス成分等の上記以外の測定成分は、測定例が少なかったことから目標検出下限値を定めていないが、今後の測定情報の充実に伴い、目標検出下限値を設定する可能性もある。

表 2-1 目標検出下限値 (注 2-2) (注 2-3)

測定対象			目標検出下限値	重要管理項目 <sup>1)</sup>
イオン成分	塩化物イオン	Cl <sup>-</sup>	0.01 µg/m <sup>3 2)</sup>	☆
	硝酸イオン	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.05 µg/m <sup>3</sup>	☆
	硫酸イオン	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.05 µg/m <sup>3</sup>	☆
	ナトリウムイオン	Na <sup>+</sup>	0.01 µg/m <sup>3</sup>	☆
	アンモニウムイオン	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.05 µg/m <sup>3</sup>	☆
	カリウムイオン	K <sup>+</sup>	0.01 µg/m <sup>3</sup>	☆
	マグネシウムイオン	Mg <sup>2+</sup>	0.006 µg/m <sup>3 2)</sup>	☆
	カルシウムイオン	Ca <sup>2+</sup>	0.02 µg/m <sup>3 2)</sup>	☆
炭素成分	有機炭素	OC1	0.03 µg/m <sup>3 2)</sup>	☆
		OC2	0.09 µg/m <sup>3</sup>	☆
		OC3	0.07 µg/m <sup>3</sup>	☆
		OC4	0.04 µg/m <sup>3</sup>	☆
	元素状炭素	EC1	0.1 µg/m <sup>3</sup>	☆
		EC2	0.05 µg/m <sup>3</sup>	☆
		EC3	0.03 µg/m <sup>3 2)</sup>	☆



測定対象			目標検出下限値	重要管理項目 <sup>1)</sup>
無機 元素	ナトリウム	Na	10 ng/m <sup>3</sup>	☆
	アルミニウム	Al	6 ng/m <sup>3</sup>	☆
	ケイ素	Si	10 ng/m <sup>3</sup>	☆
	カリウム	K	10 ng/m <sup>3</sup>	☆
	カルシウム	Ca	7 ng/m <sup>3 2)</sup>	☆
	スカンジウム	Sc	0.04 ng/m <sup>3 2)</sup>	
	チタン	Ti	0.7 ng/m <sup>3 2)</sup>	☆
	バナジウム	V	0.2 ng/m <sup>3</sup>	☆
	クロム	Cr	0.4 ng/m <sup>3 2)</sup>	
	マンガン	Mn	0.5 ng/m <sup>3</sup>	☆
	鉄	Fe	10 ng/m <sup>3</sup>	☆
	コバルト	Co	0.04 ng/m <sup>3 2)</sup>	
	ニッケル	Ni	0.2 ng/m <sup>3</sup>	☆
	銅	Cu	0.4 ng/m <sup>3</sup>	☆
	亜鉛	Zn	3 ng/m <sup>3</sup>	☆
	ヒ素	As	0.09 ng/m <sup>3</sup>	☆
	セレン	Se	0.2 ng/m <sup>3 2)</sup>	
	ルビジウム	Rb	0.03 ng/m <sup>3</sup>	
	モリブデン	Mo	0.07 ng/m <sup>3 2)</sup>	
	アンチモン	Sb	0.09 ng/m <sup>3</sup>	☆
	セシウム	Cs	0.02 ng/m <sup>3 2)</sup>	
	バリウム	Ba	0.3 ng/m <sup>3</sup>	
	ランタン	La	0.02 ng/m <sup>3 2)</sup>	
	セリウム	Ce	0.02 ng/m <sup>3 2)</sup>	
	サマリウム	Sm	0.03 ng/m <sup>3 2)</sup>	
	ハフニウム	Hf	0.03 ng/m <sup>3 2)</sup>	
	タングステン	W	0.05 ng/m <sup>3 2)</sup>	
	タンタル	Ta	0.02 ng/m <sup>3 2)</sup>	
トリウム	Th	0.02 ng/m <sup>3 2)</sup>		
鉛	Pb	0.6 ng/m <sup>3</sup>	☆	
カドミウム	Cd <sup>3)</sup>	0.02 ng/m <sup>3</sup>		

- 1) 重要管理項目（☆印の成分）は、とくに管理基準を満たすことが望まれる。
- 2) 次に示す「目標検出下限値の設定方法」の2.に該当する成分であり、全国で求められた検出下限値データの50パーセンタイル値を目標検出下限値としたため、今後の測定精度の向上が望まれる。
- 3) カドミウムは成分分析ガイドラインに記載ないが、無機元素測定方法のマニュアルに示されているので、目標検出下限値が設定されている。

## 目標検出下限値の設定方法

1. 平成 26 年度の成分測定結果より、次の 3 条件の全てを満たすことができる検出下限値を目標とする。
  - Case1：全国の測定値のうち 90%以上を検出できること。
  - Case2：測定値の全国平均値の 10 分の 1 の濃度を検出できること。
  - Case3：国設バックグラウンド地域において、50%以上のデータを検出できること。
2. ただし、現状で不検出データが多く、大気中の濃度が非常に低い成分等では、上記の 3 条件全てを満たす検出下限値は、現実的に多くの測定機関で達成困難となる可能性がある。そのような場合には、全国の検出下限値データの 50 パーセンタイル値を、検出下限値の目標値とする。
3. 上記より求めた値を、有効数字を 1 桁としたものを目標検出下限値とする。
4. 発生源解析に有効な成分や、イオンバランスやケミカルマスキロージャーモデルによる測定結果の妥当性の検証に必要な成分等は、目標検出下限値による管理を厳格にもとめる重要管理項目する（目標検出下限値に☆印で併記する）。

### 例外：

硫酸イオン、アンモニウムイオンでは、Case1～3 に該当する濃度が測定能力よりも十分に高いため、測定能力に合わせてより低い濃度を目標検出下限値として設定した。

EC3 は環境大気中の濃度が低いため、これに合わせた目標検出下限値の設定が難しい。さらに、検出下限値は操作ブランク値から算出されるため、分析装置の検出感度に基づく設定も難しいので、炭素成分の中で最も低い OC1 の目標検出下限値に合わせた。

(注 2-1) ここでは発生源解析の精度向上に寄与することをひとつの目的として、目標検出下限値を設定し、検出下限値を中心とした管理方法を示したが、成分測定値を利用する発生源解析以外の目的（健康影響等）においては、検出下限値ではなく定量下限値による評価が必要なものもある。

(注 2-2) 元素状炭素ではブランク値が無いことが多く、検出下限値は十分に低い数値となることが多い。分析装置の持つ感度はフラクション(EC1、EC2、EC3)によって違いはないと考えられるが、前述の「目標検出下限値の設定方法」のように測定値の実態から目標検出下限値を設定したため、フラクションによって異なる数値を設定している。

(注 2-3) スズ(Sn)はブレーキ粉じんの指標成分として、今後の発生源解析に有用となる可能性があるほか、有機スズには有害性があることから、測定項目への追加を検討している成分である。現状では測定例が少ないが、スズの目標検出下限値の暫定値を、 $0.1 \text{ ng/m}^3$  と設定する。

### 3 章 標準作業手順書(SOPs)の作成や記録、報告

本マニュアル（捕集方法や各分析方法）では一定の測定精度を担保しつつ効率性の向上を図ることも考慮して、測定方法を厳密に限定せず、測定実施機関が実状に合った手法、フィルタ、装置、器具等を採用できるように、確保すべき基準、条件、注意事項等を示している。各測定実施機関において、本マニュアルの内容を確認し、測定担当者の誰もが間違いなく同様の精度で操作できるように、使用するフィルタ、装置、器具や操作手順等を具体的に書き出した標準作業手順書（SOPs）を作成することが望ましい。

#### 3.1 事前評価

測定実施機関においては、マニュアルの捕集方法や各分析方法に示された測定方法を用いるにあたり、以下の項目について十分な結果が得られていることを確認すること。この確認作業は、測定方法を新規に採用する場合、測定機器を交換した場合、測定担当者の変更など体制が変わった場合など、定期的に行う必要がある。

- (1) 捕集装置の流量の安定性や分粒性能
- (2) 捕集試料の濃度範囲と定量可能範囲（検量線）の対応性
- (3) 捕集、前処理操作に由来する汚染
- (4) 捕集試料の回収率、保存安定性
- (5) 検出下限値及び定量下限値
- (6) 分析装置の感度変動
- (7) 操作ブランク値、トラベルブランク値、フィールドブランク値
- (8) 測定値の再現性（二重測定による確認等）

#### 3.2 標準作業手順書(SOPs)の作成

測定実施機関においては、以下の項目について作業手順を設定し、標準作業手順書（SOPs）を作成すること。この作業手順は、具体的で分かりやすいこと及び関係者に周知徹底しておくことが必要である。また、作業手順やフィルタ、装置、器具等を変更する場合には、その都度 SOPs を改訂すること。

- (1) 捕集用フィルタの準備、取り扱い及び保管方法
- (2) 捕集装置の準備、組み立て、校正、操作方法
- (3) 捕集試料（または認証標準物質等の類似試料）の抽出効率や分解効率等の確認方法
- (4) 分析用試薬、標準物質等の準備、標準溶液等の調製、取り扱い及び保管方法
- (5) 分析装置の測定条件の設定、校正、操作方法
- (6) 精度管理に関する事項や大気濃度の算出方法
- (7) 測定操作（捕集、前処理、分析等）の全工程の記録方法（使用するコンピュータのハードウェア及びソフトウェアを含む）

### 3.3 測定操作の記録

測定操作に関する以下の情報を記録し、整理・保管しておくこと。

- (1) 捕集用フィルタの準備、取り扱い及び保管の状況
- (2) 捕集装置の調整、校正及び操作
- (3) 試料捕集の条件（捕集方法、採取地点、周囲の状況、日時、温度、湿度、風向風速等採取地点における詳細な各種情報）
- (4) 前処理操作の実施の状況
- (5) 分析用試薬、標準物質等の準備、標準溶液等の調製、取り扱い及び保管の状況
- (6) 分析装置の測定条件の設定、校正及び操作
- (7) 測定値を得るまでの各種の数値

### 3.4 精度管理に関する報告

測定の実施機関や担当者は精度管理に関する以下の情報を記録し、求めに応じて提供できるように保管しておく。測定値を受け取る測定依頼機関や測定管理者などは、必要と考えられる精度管理情報の報告を求めること。

- (1) 捕集用フィルタの準備、取り扱い及び保管の記録
- (2) 捕集装置及び分析装置の校正の記録
- (3) 測定操作の記録（捕集、前処理、分析に関する記録）
- (4) 捕集試料（または認証標準物質等の類似試料）の抽出効率や分解効率等の検証結果
- (5) 検出下限値及び定量下限値の測定結果
- (6) 分析装置の感度変動
- (7) 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験、フィールドブランク試験の結果
- (8) 二重測定の結果
- (9) その他（イオンバランス、マスクロージャーモデルによる検証結果等）

## 4章 検出下限値、定量下限値の測定

測定に先立ち、求められる精度で測定できることを確認する必要がある。以下の方法により算出した検出下限値を、イオン成分、炭素成分、無機元素では2章で示した目標検出下限値により管理し、それ以外の測定成分（目標検出下限値が定められていない成分）では、できるだけ低くなるように管理すること。

### (1) 装置検出下限、装置定量下限の測定

測定条件の設定等により最適化した分析装置において、十分に低い濃度まで測定できることを確認するために、装置検出下限値、装置定量下限値を算出する。

検量線作成時の最低濃度（装置定量下限付近）の標準溶液について、所定の操作により5回以上の測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算する。その標準偏差 ( $\sigma_i$ ) を算出し、その3倍を装置検出下限、10倍を装置定量下限とす

る。(注 4-1)

$$\text{装置検出下限 } (DL_i) = 3\sigma_i \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{等}) \quad \text{式(4-1)}$$

$$\text{装置定量下限 } (QL_i) = 10\sigma_i \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{等}) \quad \text{式(4-2)}$$

## (2) 方法検出下限、方法定量下限の測定

フィルタや試薬に由来するブランクや前処理操作中の汚染等が低減できていることを確認するために、方法検出下限値、方法定量下限値を算出する。

操作ブランク値がある場合には、5 試料以上の操作ブランク試験用の溶液やフィルタについて、所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算する。その標準偏差 ( $\sigma_m$ ) を算出し、その 3 倍を方法検出下限、10 倍を方法定量下限とする。

$$\text{方法検出下限 } (DL_m) = 3\sigma_m \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{等}) \quad \text{式(4-3)}$$

$$\text{方法定量下限 } (QL_m) = 10\sigma_m \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{等}) \quad \text{式(4-4)}$$

## (3) 検出下限値、定量下限値の算出

(1) 及び(2) で得られた下限値をそれぞれ比較し、大きい方を検出下限値、定量下限値とするが、下限値の求め方に特徴のある測定方法もある(注 4-2)。大気濃度の報告にあたっては、この検出下限値、定量下限値と測定値の比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。

イオン成分、炭素成分、無機元素の測定では、検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、試薬、器具、機器等を確認して、目標検出下限値以下になるように調整する。

装置検出下限、装置定量下限は使用する分析装置や測定条件によって異なるため、分析装置や測定条件の設定を変更した場合、分析装置の感度低下が見られた場合等には適宜(1)の操作を行い、十分に低いことを確認する必要がある。

方法検出下限、方法定量下限は操作ブランクの影響を大きく受けるので、操作ブランク値を適切に管理する必要がある。

イオン成分、炭素成分、無機元素の測定では、これらの改善を行ったとしても検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、次のように結果を環境省へ報告すること。  
(注 4-3)

(a) 測定値が検出下限値以上であれば、通常どおりに測定値を報告する。

(b) 測定値が検出下限値未満であれば、目標検出下限値を超えていることを明示するフラグ(A1)を付記して報告する。

【補足】 参考のために検出下限値、定量下限値の考え方を簡単に紹介する。

操作ブランク及び低濃度試料(操作ブランクを含んだ低濃度大気試料)による応答の標準偏差  $\sigma$  が正規分布をする場合、操作ブランクの応答より低濃度試料の応答が 5% の危険率(誤認率)で確実に大きいと判断されれば検出されたこととなる。これは、有意差検定で表され、上側 5% 点すなわち  $1.645\sigma$  の 2 倍が判断の基準となる。検出さ

れたと判断するのは低濃度試料と操作ブランクとの応答の差が  $2 \times 1.645\sigma \approx 3\sigma$  以上あった場合であり、この  $3\sigma$  が検出下限値に相当する。定量下限値は、誤差の大きさとして  $\pm 10\%$  が目安とされる値であり、 $\sigma / QL \times 100 = 10$  より、 $QL$  (定量下限値) =  $10\sigma$  と表される。

また、操作ブランクがゼロに近い場合には、操作ブランクの統計量では信頼性が低くなるので、操作ブランクの代わりに検量線作成時の最低濃度 (装置定量下限付近) の標準溶液における繰り返し試験から求められる標準偏差より下限値を算出する。ここで、検量線の各濃度における誤差は、装置のゼロ点 (ベースライン) の揺らぎ等の濃度に依存しない誤差と、濃度に比例する測定誤差に分けられ、標準溶液の濃度が高いと、後者の誤差により標準偏差が大きくなる。そのため、下限値の算出には、装置定量下限付近の低濃度の標準溶液を用いる必要があり、算出した下限値の結果によっては、検量線の最低濃度を変更する必要がある。

(注 4-1) 無機元素の ICP-MS 法の場合、次のように装置検出下限を求めることもできる。

検量線作成時のゼロ濃度の標準溶液において、所定の操作により測定を行ったときのカウント値が 100 cps 程度あれば、5 回以上の測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算し、その標準偏差の 3 倍を装置検出下限、10 倍を装置定量下限とすることができる。ただし、ゼロ濃度の標準溶液においてバックグラウンドのカウント値が非常に低い場合には標準偏差が求められないため、ゼロ濃度の代わりに 0.01 ng/mL の標準溶液を調製したものを使用する。

参考として、上記 2 章で示した目標検出下限値で最も低い値は 0.02 ng/m<sup>3</sup> である。仮に、この濃度の大气試料を 24 m<sup>3</sup> 捕集したフィルタの全量を分解して、酸で 50 mL に調製した場合に、試験液の濃度は約 0.01 ng/mL となる。

(注 4-2) 以下の測定方法では、下限値の求め方に特徴がある。詳細は各測定方法を参照のこと。

- 炭素成分の分析では、現状では装置検出下限、装置定量下限を算出することが困難であるため、方法検出下限、方法定量下限がそのまま検出下限値、定量下限値となる。
- 無機元素の非破壊多元素同時測定法 (エネルギー分散型蛍光 X 線分析法) においては、検出下限値、定量下限値をブランクフィルタの実測から算出する方法と、理論的に求める方法がある。
- ガス成分のフィルタパック捕集 / イオンクロマトグラフ法においては、SO<sub>2</sub>、HCl、NH<sub>3</sub> の大気濃度をそれぞれ 2 種類のフィルタ (ナイロンフィルタ及び含浸フィルタ) の測定値の合計から算出するので、下限値についても同様に 2 種類のフィルタから求めた下限値をもとに算出する。

(注 4-3) 検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、次のような対応によっても低

減できる。

- 機器の再調整を実施する（測定条件の見直し、機器のチューニング、バックグラウンドの低減等）。
- 「(1)装置検出下限、装置定量下限の測定」において繰り返し試験に使用する標準溶液は、目標検出下限付近に相当する低濃度のものを用いる（繰り返し試験に使用する標準溶液の濃度が高いと標準偏差が大きくなり、結果として下限値が高くなる場合がある）。
- 操作ブランクを管理する（石英繊維フィルタの加熱処理、フィルタの保管方法、前処理器具の洗浄、前処理操作中の雰囲気からの汚染防止、試薬の純度等）。
- フィルタあたりの捕集量を多くする（吸引速度の速い捕集用サンプルを使用する。このとき  $PM_{2.5}$  分粒部に適した速度であることに注意する）。
- 前処理操作における抽出液量、分解液量が多すぎないようにする。
- 分析に使用するフィルタの供試量を多くすることで、装置検出下限、装置定量下限を下げることができる。方法検出下限、方法定量下限も同様であるが、フィルタにブランクが含まれる場合には、供与量を多くしても必ず下限値が下がるとは限らない。

## 5章 分析装置の感度変動

本試験は、捕集試料やブランク試料の一定数の分析ごとに標準溶液等を分析し、検量線作成時に比べて感度変動が大きい場合に感度補正や再分析を実施するものである。

感度変動の補正は、分析値の系統誤差（偏り）を小さくするために行う必要があるが、一方で、補正計算に伴う誤差の伝搬によって分析値のランダム誤差（偶然誤差）が大きくなる。そこで、感度変動が小さい場合は感度の補正を行わず、変動が大きい場合に補正を行う方法としている。ただし感度変動が一定の範囲を超えたら、それまでに分析した試料は再分析の対象となる。

感度補正や再分析の実施に係る判定は、表5-1の判定基準との比較により行う。ただし、この判定には標準溶液等の分析値に含まれる誤差も考慮する必要があり、そのためには、事前に分析値の再現性を求めておく必要がある（注5-1）。分析値の再現性により、標準溶液等の分析回数や、感度変動の判定における対応が異なる。

(注5-1) 分析値の再現性が悪い場合、1回の標準溶液等の分析で感度変動の確認を評価すると、分析装置の実際の感度変動は判定基準を超えているのに、標準溶液等の分析結果は偶然に判定基準内に入ってしまう可能性がある（図5-1参照）。一方で、分析装置の実際の感度変動が判定基準内であるのに、標準溶液等の分析結果は偶然に判定基準外となり、感度補正や再分析の対象となってしまう可能性もある。分析再現性が設定値よりも悪い場合には、標準溶液を繰り返し3回

分析し、より精度の高い分析値を得るようにする。さらに再現性が悪い場合には、3回より多くの分析回数が必要となる。

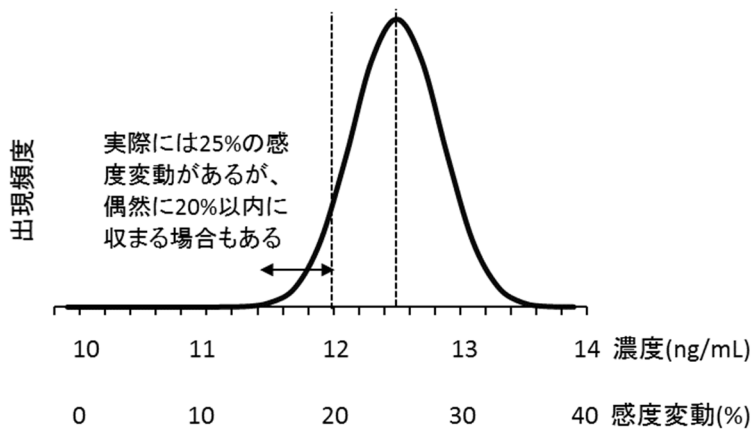


図5-1 分析精度を考慮した感度変動のイメージ図

(実際には装置の感度がプラス側に25%変動しているが、感度変動試験の標準溶液等の分析結果が判定基準20%以下になる場合もある)

**【実施頻度】**

捕集した10試料ごとに、検量線の間程度程度の濃度の標準溶液等を原則として1～3試料分析する。装置の感度が安定していれば標準溶液等の分析間隔を延ばしてもよい。ただし、捕集試料の一連の分析後には必ず実施すること。なお、分析を行う前には、チューニング等により分析条件が変化していないことを必ず確認すること。

**【判定基準】**

表 5-1 に示すように、感度が大きく外れた場合に再分析の実施を判定する基準  $R(\%)$  と、感度の変動分の補正を実施するための判定基準  $C(\%)$  がある。感度補正の判定基準  $C$  は再分析の判定基準  $R$  の 2 分の 1 とする。

感度変動が、再分析の判定基準  $R$  を超過した場合は、それ以前に分析した試料の再分析を行う。判定基準  $R$  以内で、かつ、感度補正の判定基準  $C$  を超えた場合には系統誤差(偏り)を小さくするために感度補正を行い、判定基準  $C$  以内の場合には感度補正を行わない。感度補正を必要最小限にすることで、感度補正によるランダム誤差(偶然誤差)の増大と、測定の煩雑化が避けられる。

また、再分析や感度補正の判定基準に対応した分析再現性  $A(\%)$  及び  $B(\%)$  を設定しており、これらの関係を表 5-2 に示す。ただし、分析再現性が判定基準  $B$  を超える場合には、【分析再現性が判定基準  $B$  を超える場合の対応】のように対応する。



表5-1 感度変動に係る判定基準 (注5-2)

分析項目	分析再現性の判定基準(A) <sup>*1</sup>	分析再現性の判定基準(B) <sup>*1</sup>	感度変動に伴う判定	
			再分析の判定基準(R)	感度補正の判定基準(C)
イオン成分	1.52%	2.62%	±10%	±5%
炭素成分	1.52%	2.62%	±10%	±5%
無機元素	2.27%	3.94%	±15% (できるだけ±10%を目標とする)	±7.5%
水溶性有機炭素	2.27%	3.94%	±15% (できるだけ±10%を目標とする)	±7.5%
レボグルコサン	3.03%	5.25%	±20% (できるだけ±10%を目標とする)	±10%
多環芳香族炭化水素	3.03%	5.25%	±20% (できるだけ±10%を目標とする)	±10%
ガス成分	1.52%	2.62%	±10%	±5%

\*1：分析再現性の判定基準 A または B は、表 5-2 を満たすように設定した。分析再現性が判定基準 B を超える場合には、【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

(注 5-2) 炭素分析では、これまでの再分析の判定基準は 5%であったが、分析操作（シリンジでの注入による誤差、フィルタへの有機ガスの吸着）も含めた分析再現性を考慮して、10%に変更している。また、炭素分析の場合、試料ごとにキャリブレーションピークで感度変動が補正されるため、1 日の中での感度補正は不要であり、長期的な感度補正を行うこととなる。

表5-2 分析再現性の判定基準と感度変動の判定精度との関係

	再分析	感度補正
分析再現性の判定基準(A)	標準溶液の1回の分析値を、判定基準Rと比較することで、90%の信頼区間で再分析の基準を±25%の誤差で判定する。	標準溶液の1回の分析値を、判定基準Cと比較することで、90%の信頼区間で感度補正の基準を±50%の誤差で判定する。
分析再現性の判定基準(B)	感度変動用の標準溶液等の1回の分析値が $(R - 1.65 \times B)\%$ 以下の変動の場合、判定基準Rを満たしていると90%信頼区間で誤差なく判定できる。1回の分析結果が $(R \pm 1.65 \times B)\%$ の範囲の場合は、さらに標準溶液等を2回分析して、3回の平均値の再現性を $B/\sqrt{3}=A\%$ として、判定基準Rと直接比較することで、90%の信頼区間で再分析の基準を±25%の誤差で判定できる。1回の分析で $(R + 1.65 \times B)\%$ を超えた場合は、再分析となることを90%信頼区間で誤差なく判定できる。イオン成分での具体例を図5-2に示す。	感度変動用の標準溶液等の1回の分析値が $(C - 1.65 \times B)\%$ 以下の変動の場合、判定基準Cを満たしていると90%信頼区間で誤差なく判定できる。1回の分析結果が $(C \pm 1.65 \times B)\%$ の範囲の場合は、さらに標準溶液等を2回分析して、3回の平均値の再現性を $B/\sqrt{3}=A\%$ として、判定基準Cと直接比較することで、90%の信頼区間で再分析の基準を±50%の誤差で判定できる。1回の分析で $(C + 1.65 \times B)\%$ を超えた場合は、再分析となることを90%信頼区間で誤差なく判定できる。イオン成分での具体例を図5-3に示す。

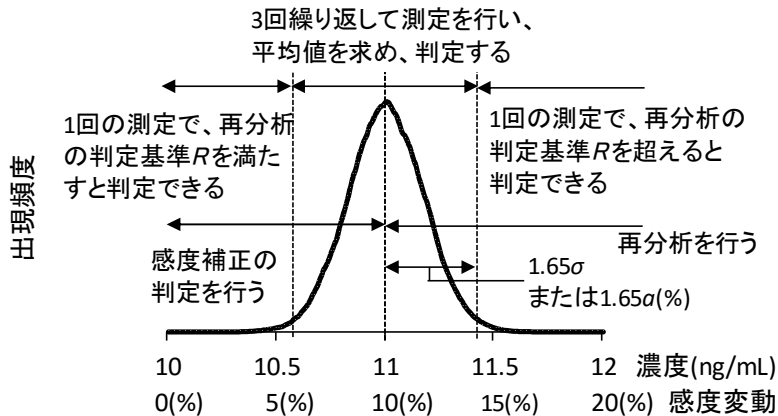


図5-2 再分析の判定の例（10 ng/mLの標準溶液を分析した場合）

イオン成分を例とすると再分析の判定基準 $R$ は $\pm 10\%$ であり、プラス側に感度変動が $10\%$ 生じた場合の濃度は $11.0 \text{ ng/mL}$ となる。また、事前に算出した分析再現性を $a=2.6\%$ （分析再現性の判定基準 $B$ と等しい）（ $\sigma=0.26$ ）とする。感度変動用の標準溶液の1回の分析値が $10\% - 1.65 \times 2.6 = 5.7\%$ 以下（ $11.0 - 1.65 \times 0.26 = 10.57 \text{ (ng/mL)}$ 以下）の変動の場合、判定基準を満たしていると言える。1回の分析結果が $10\% \pm 1.65 \times 2.6\%$ （ $5.7 \sim 14.3\%$ ）（ $10.57 \sim 11.43 \text{ ng/mL}$ ）の範囲の場合は、さらに標準溶液を2回分析して、3回の平均値の再現性を $2.6\% / \sqrt{3} = 1.5\%$ として、平均値を判定基準 $R=10\%$ （ $11.0 \text{ ng/mL}$ ）と直接比較することで、 $90\%$ の信頼区間で再分析の基準を $\pm 25\%$ の誤差で判定できる。1回の分析で $10\% + 1.65 \times 2.6\% = 14.3\%$ （ $11.0 + 1.65 \times 0.26 = 11.43 \text{ (ng/mL)}$ ）を超えた場合は、再分析となる。

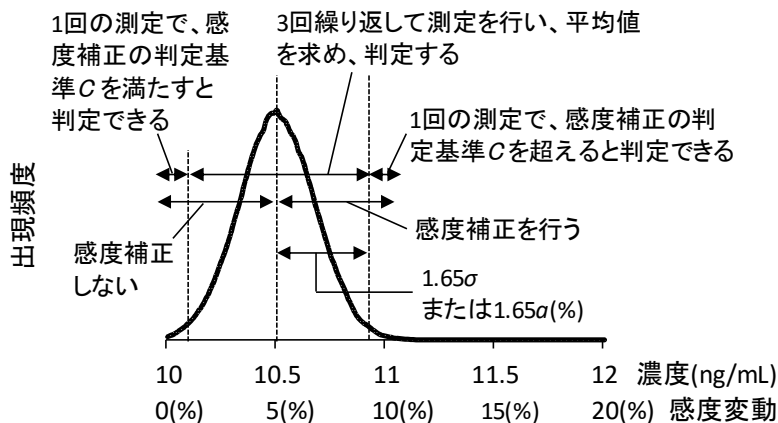


図5-3 感度補正の判定の例（10 ng/mLの標準溶液を分析した場合）

イオン成分を例とすると感度補正の判定基準は $5\%$ であり、プラス側に感度変動が $5\%$ 生じた場合の濃度は $10.5 \text{ ng/mL}$ となる。また、事前に算出した分析再現性を $a=2.6\%$ （分析再現性の判定基準 $B$ と等しい）（ $\sigma=0.26$ ）とする。感度変動用の標準溶液の1回の分析値が $5\% - 1.65 \times 2.6 = 0.7\%$ 以下（ $10.5 - 1.65 \times 0.26 = 10.07 \text{ (ng/mL)}$ 以下）の変動の場合、判定基準を満たしていると言える。1回の分析結果が $5\% \pm 1.65 \times 2.6\%$ （ $0.7 \sim 9.3\%$ ）（ $10.07 \sim 10.93 \text{ ng/mL}$ ）の範囲の場合は、さらに標準溶液を2回分析して、3回の平均値の再現性を $2.6\% / \sqrt{3} = 1.5\%$ として、平均値を判定基準 $C=5\%$ （ $10.5 \text{ ng/mL}$ ）と直接比較することで、 $90\%$ の信頼区間で感度補正の基準を $\pm 50\%$ の誤差で判定できる。1回の分析で $5\% + 1.65 \times 2.6\% = 9.3\%$ （ $10.5 + 1.65 \times 0.26 = 10.93 \text{ (ng/mL)}$ ）を超えた場合は、再分析の判定基準内であることを確認して、感度補正を行う。

## 【試験方法と評価】

### 1) 事前の分析再現性の確認

事前（装置下限の算出時等）に分析再現性( $a\%$ )を算出する。感度変動の確認用の濃度の標準溶液を繰り返し5回以上分析して標準偏差を求め、標準偏差÷標準溶液等濃度×100より算出する。この分析再現性は再分析や感度補正の判定に使用する。表5-1の判定基準 $B$ 未満であることを確認し、この値以上の場合には後述する【分析再現性が判定基準 $B$ を超える場合の対応】のように対応する。

### 2) 感度の補正と再分析の判定

注5-1に示したように、再分析や感度補正の実施を精度よく判定するために、分析再現性が悪い場合には感度変動確認時の標準溶液等の分析回数を増やす必要がある。

表5-1に示す分析再現性の判定基準 $A$ は、1回分析の判定による信頼区間が、再分析の判定基準に対して25%の誤差に相当する範囲（例えば、イオン成分の場合では判定基準10%に対して7.5～12.5%となる範囲）、感度補正の判定基準に対して50%の誤差に相当する範囲（例えば、イオン成分の場合では判定基準5%に対して2.5～7.5%となる範囲）となるように設定した。1)で算出した分析再現性が判定基準 $A$ 以上かつ判定基準 $B$ 未満の場合には、以下のように状況に応じて3回の分析が必要となる。

以下に、感度の補正と再分析の判定の手順を示す。

#### 2-1) 1)の結果による分析再現性が $A\%$ 以内の場合 ( $a \leq A$ )

##### ① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液等を1回分析し、感度変動( $b\%$ )が表5-1の感度補正の判定基準 $C$ 以内であれば ( $|b| \leq |C|$ )、感度補正は行わない。

##### ② 感度の補正

感度変動 $b$ が感度補正の判定基準 $C$ を超えている場合、再分析の判定基準 $R$ を超えていないことを確認して ( $|C| < |b| \leq |R|$ )、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

##### ③ 再分析の実施に係る判定

感度変動( $b\%$ )が再分析の判定基準 $R$ を超えている場合 ( $|b| > |R|$ ) には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

#### 2-2) 1)の結果による分析再現性が $A\%$ を超える場合 ( $A < a \leq B$ )

##### ① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液等を1回分析し、感度変動 $b\%$ が、分析再現性を考慮したうえで表5-1の感度補正の判定基準内に入れば ( $|b| \leq |C| - 1.65 \times a$ )、感度補正は行わない。

分析再現性を考慮に入れると感度補正の判定基準を超過する可能性がある場合 ( $|b| > |C| - 1.65 \times a$ ) には、さらに2回、標準溶液等を分析し、合計3回の標準溶液等の感度変動の平均値 $E(b)$ が補正基準内 ( $|E(b)| \leq |C|$ ) であれば、感度補

正は行わない。

② 感度の補正

この平均値が感度補正の判定基準 $C$ を超えている場合、再分析の判定基準 $R$ を超えていないことを確認して ( $|C| < |E(b)| \leq |R|$ )、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

標準溶液等を1回分析の感度変動 $b$ が、分析再現性が考慮された再分析の判定基準を超過すれば ( $|b| > |R| + 1.65 \times a$ )、再分析と判定できる。また、①で求めた3回分析の平均値が再分析の判定基準 $R$ を超えて変動する場合 ( $|E(b)| > |R|$ ) にも再分析と判定できるので、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

**【感度の補正方法】**

感度の補正方法を表5-3及び表5-4に例示する。例えば10試料に1回の感度確認を行う場合、その間の感度が直線的に変動したと仮定して、個々の分析値に対して相当する感度の変動分を補正する。

なお、詳細な検量線を作成した日と分析する日が大きく異なるために長期的な感度変動を補正する場合にも、上記と同様に感度の補正を実施する（注5-3）。

**表5-3 感度の補正方法の例(1)**

イオン成分を例とする。 分析再現性を1.3%とする。分析再現性の判定基準1.5%を下回ることから、感度確認は1回で判定可能である。 以下は、検量線を作成して引き続き10試料の分析を行った後、感度確認用の標準溶液を分析した例である。感度変動は+3.9%であり、イオン成分の感度補正の判定基準である5%以内であったことから、この範囲の試料の感度の補正は行わない。 さらに以下の例では、引き続き10試料の分析を行った後、感度確認用の標準溶液を分析し、感度変動は+6.3%であり、イオン成分の感度補正の判定基準である5%を超過したことから、この範囲の試料の感度の補正を行う。			
分析順序	実測による感度変動	個々の試料に対応する感度変動の算出	補正計算
標準溶液1	—	—	—
標準溶液2	—	—	—
標準溶液3	—	—	—
標準溶液4	0%	+0.0%	—
標準溶液5	—	+0.3%	—
ブランク	—	+0.6%	—
試料1	—	+0.9%	—
試料2	—	+1.2%	—
試料3	—	+1.5%	—
試料4	—	+1.8%	—
試料5	—	+2.1%	—
試料6	—	+2.4%	—

試料 7	—	+2.7%	—
試料 8	—	+3.0%	—
試料 9	—	+3.3%	—
試料 10	—	+3.6%	—
標準溶液 4	+3.9%	+3.9%	—
ブランク	—	+4.1%	—
試料 11	—	+4.3%	試料 11 の分析値 / 1.043
試料 12	—	+4.5%	試料 12 の分析値 / 1.045
試料 13	—	+4.7%	試料 13 の分析値 / 1.047
試料 14	—	+4.9%	試料 14 の分析値 / 1.049
試料 15	—	+5.1%	試料 15 の分析値 / 1.051
試料 16	—	+5.3%	試料 16 の分析値 / 1.053
試料 17	—	+5.5%	試料 17 の分析値 / 1.055
試料 18	—	+5.7%	試料 18 の分析値 / 1.057
試料 19	—	+5.9%	試料 19 の分析値 / 1.059
試料 20	—	+6.1%	試料 20 の分析値 / 1.061
標準溶液 4	+6.3%	—	—
ブランク	—	—	—
試料 21	—	—	—
• • •	• • •	• • •	• • •

表5-4 感度の補正方法の例(2)

<p>イオン成分を例とする。            分析再現性を 1.75%とする。分析再現性の判定基準 1.5%を超過することから、判定のための感度確認は状況に応じて 1~3 回の分析が必要である。            以下は、検量線を作成して引き続き 10 試料の分析を行った後、感度確認用の標準溶液を分析した例である。感度変動は+2.0%であり、分析再現性を考慮した感度補正の判定基準である 2.1% (=5% - 1.65 × 1.75%) 以内であったことから、1 回の分析で、この範囲の試料の感度の補正は行わないと判定できる。            さらに、引き続き 10 試料の分析を行った後の感度変動は+5.1%であり、感度補正の判定基準である 5%に再現性を考慮した 2.1~7.9% (=5% ± 1.65 × 1.75%) の範囲内であることから、さらに 2 回標準溶液を分析し、3 回の分析値の平均を使用して感度補正の判定を行う。平均値は 4.97%であり、感度補正の判定基準である 5%以下であるため、感度の補正は行わない。            さらに、引き続き 10 試料の分析を行った後の感度変動は+6.8%であり、感度補正の判定基準である 5%に再現性を考慮した 2.1~7.9% (=5% ± 1.65 × 1.75%) の範囲内であることから、さらに 2 回標準溶液を分析し、3 回の分析値の平均を使用して感度補正の判定を行う。平均値は 6.73%であり、感度補正の判定基準である 5%を超えるため、この範囲の試料の感度の補正を行う。(図 5-3 参照)</p>			
分析順序	実測による感度変動	個々の試料に対応する感度変動の算出	補正計算
標準溶液 1	—	—	—
標準溶液 2	—	—	—
標準溶液 3	—	—	—
標準溶液 4	0%	+0.00%	—
標準溶液 5	—	+0.15%	—
ブランク	—	+0.30%	—
試料 1	—	+0.45%	—

試料 2	—	+0.60%	—
試料 3	—	+0.75%	—
試料 4	—	+0.90%	—
試料 5	—	+1.05%	—
試料 6	—	+1.20%	—
試料 7	—	+1.35%	—
試料 8	—	+1.50%	—
試料 9	—	+1.65%	—
試料 10	—	+1.80%	—
標準溶液 4	+2.0%	+2.00%	—
ブランク	—	+2.25%	—
試料 11	—	+2.49%	—
試料 12	—	+2.74%	—
試料 13	—	+2.99%	—
試料 14	—	+3.24%	—
試料 15	—	+3.48%	—
試料 16	—	+3.73%	—
試料 17	—	+3.98%	—
試料 18	—	+4.22%	—
試料 19	—	+4.47%	—
試料 20	—	+4.72%	—
標準溶液 4	+5.1%	平均 +4.97%	—
標準溶液 4	+4.9%		—
標準溶液 4	+4.9%		—
ブランク	—	+5.11%	—
試料 21	—	+5.26%	試料 21 の分析値 / 1.0526
試料 22	—	+5.41%	試料 22 の分析値 / 1.0541
試料 23	—	+5.55%	試料 23 の分析値 / 1.0555
試料 24	—	+5.70%	試料 24 の分析値 / 1.0570
試料 25	—	+5.85%	試料 25 の分析値 / 1.0585
試料 26	—	+6.00%	試料 26 の分析値 / 1.0600
試料 27	—	+6.14%	試料 27 の分析値 / 1.0614
試料 28	—	+6.29%	試料 28 の分析値 / 1.0629
試料 29	—	+6.44%	試料 29 の分析値 / 1.0644
試料 30	—	+6.58%	試料 30 の分析値 / 1.0658
標準溶液 4	+6.8%	平均 +6.73%	—
標準溶液 4	+6.6%		—
標準溶液 4	+6.8%		—
試料 31	—	—	—
...	...	...	...

### 【その他の確認】

クロマトグラムを得る分析では、分析成分のピークの保持時間が、分離カラムの劣化等の場合のように徐々に変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間（目安としては、1日に保持時間が±5%以上）に変動する場合には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

無機元素測定方法で使用するICP-MS装置では、濃度ゼロの標準溶液（バックグラウンド）を分析した結果が装置の検出下限値の10倍以上となった場合には、メモリー効果による妨害等を取り除くために、分析を中断して機器の再調整を行い、検量線を再度作成する。（注5-4）

（注5-3）成分ごとに環境濃度の差が大きいことから、作成する検量線の濃度範囲も成分ごとに異なり、標準溶液の調製と検量線の作成（標準溶液等の分析）に要する労力が大きくなる。そこで、詳細な検量線を作成して直線性等を確認した後、分析条件の変更が無ければ、日々の分析では感度変動が判定基準内であることを確認した上で、検量線を作成する代わりに感度を補正する方法を可能としている。このとき、内標準を使用する分析法の場合は、内標準物質の感度が検量線作成時と大きく変動していないことを確認すること。その他、無機元素のICP-MS法では、濃度ゼロの標準溶液の分析（バックグラウンド測定）によるバックグラウンド値を合わせて管理することも必要である。

（注5-4）感度変動の確認に用いる標準溶液等の濃度が、その直後に分析する試料に比べて非常に高い場合には、標準溶液の分析に続いてゼロ濃度の標準溶液等を1～2回分析し、試料の分析にメモリーの影響が無いことを確認する。事前に、標準溶液の直後の分析にどの程度メモリーの影響があるか確認しておくが良い。

### 【分析再現性が判定基準 $B$ を超える場合の対応】

分析再現性  $a$  が判定基準  $B$  を超える場合 ( $a > B$ ) には、分析再現性の改善を図ることが望ましいが、改善されない場合には次のように対応する。

- 1) 感度変動用の標準溶液等の分析回数を増やして判定の精度を上げる。
- 2) 暫定的に90%信頼区間を80%信頼区間に緩めて判定を行う。
- 3) 例外的に分析再現性に合わせて再分析の判定基準  $R$  を緩めて判定を行う。ただし、感度補正の判定基準  $C$  はそのままの値とする。

とくに、レボグルコサンや多環芳香族炭化水素のGC-MSによる分析では分析再現性がやや悪い場合もあることが想定され、このような事例では再分析等の実施の判定を誤る可能性もある。

#### 1) 適切な分析回数の実施

分析再現性が判定基準  $B$  を超える場合に、90%の信頼区間で再分析の基準を $\pm 25\%$ の誤差で判定するには、感度確認用の標準溶液等の分析を適切な多数回実施する必要がある。分析再現性と分析回数との関係を表5-5に示す。

判定手順を以下に示す。

##### ① 感度補正の実施に係る判定

標準溶液等を適切な回数分析し、感度変動の平均値 $E(b)$ が補正基準内 ( $|E(b)| \leq$



|C|) であれば、感度補正は行わない。

また、1回目の分析値 $b$ が $|b| \leq |C| - 1.65 \times a$ であれば、多数回の分析を行わずとも感度補正は行わないと90%信頼区間で判定できる。

## ② 感度の補正

①の平均値が感度補正の判定基準 $C$ を超えている場合、再分析の判定基準 $R$ を超えていないことを確認して ( $|C| < |E(b)| \leq |R|$ )、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は前述の【感度の補正方法】に従う。

## ③ 再分析の実施に係る判定

この平均値が再分析の判定基準 $R$ を超えて変動する場合 ( $|E(b)| > |R|$ ) には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

また、1回目の分析値 $b$ が $|b| \geq |R| + 1.65 \times a$ であれば、多数回の分析を行わずとも再分析が必要と90%信頼区間で判定できる。

**表5-5 90%信頼区間で再分析の基準を±25%の誤差で判定する分析回数と分析再現性との関係**

	4回分析	5回分析	6回分析	7回分析
イオン成分、炭素成分、 ガス成分	2.6%超	3.0%超	3.4%超	3.7%超
無機元素、 水溶性有機炭素	3.9%超	4.5%超	5.1%超	5.6%超
レボグルコサン、 多環芳香族炭化水素	5.2%超	6.1%超	6.8%超	7.4%超

## 2) 暫定的に80%信頼区間に緩めた判定 ( $B' < a \leq B''$ の場合)

1)における対応ができない場合、80%信頼区間で再分析や感度補正の基準を±25%の誤差で判定する(標準溶液等の分析回数は3回)。感度補正については、 $|E(b)| \leq |C| - 1.65 \times a$  (3回測定) の場合は90%信頼区間で感度補正不要と判定する。 $|E(b)|$ がこれを超え、再分析の判定基準 $|R|$ を下回る場合は、80%信頼区間での感度補正の誤判定により生じる誤差を避けるため、必ず感度補正を行う。表5-6に80%信頼区間に対応する分析再現性の判定基準を示す。

判定手順を以下に示す。なお、80%信頼区間による判定であることが後から報告できるように、記録を残しておくこと。

### ① 感度補正の実施に係る判定

標準溶液等を3回分析し、感度変動の平均値 $E(b)$ を求め、 $|E(b)| \leq |C| - 1.65 \times a$ の場合は、90%信頼区間で感度補正不要と判定できる。

### ② 感度の補正

この平均値が、 $|E(b)| > |C| - 1.65 \times a$ である場合、再分析の判定基準を超えて

いないことを確認して ( $|E(b)| \leq |R|$ )、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は前述の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

この平均値が再分析の判定基準 $R$ を超えて変動する場合 ( $|E(b)| > |R|$ ) には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

表5-6 80%信頼区間に対応する分析再現性の判定基準 (分析回数3回)

分析項目	分析再現性の判定基準( $B'$ ) <sup>*1</sup>	感度変動に伴う判定	
		再分析の判定基準( $R$ )	感度補正の判定基準( $C$ )
イオン成分、炭素成分、ガス成分	3.38%	±10%	±5%
無機元素、水溶性有機炭素	5.07%	±15%	±7.5%
レボグルコサン、多環芳香族炭化水素	6.77%	±20%	±10%

\*1：分析再現性の判定基準  $B'$ ：標準溶液等の3回の分析により、80%の信頼区間で判定基準  $R$  に対して±25%の誤差で判定する

3) 例外的に判定基準  $R$  を緩めた判定

分析再現性が2)の判定基準も超える場合、再分析の判定基準を緩めて判定を行う方法もある。ただし、感度補正の判定基準も緩くすることは、系統誤差(偏り)を大きくしてしまうため、感度補正の判定基準はそのままとする(表5-7)。その場合、感度補正の実施に係る判定を精度よく行えないので、感度補正の見逃しを防ぐため判定基準によらず感度補正を行うこととする。

判定手順を以下に示す。なお、緩めた基準による判定であることが後から報告できるように、記録を残しておくこと。

3-1)  $B' < a \leq B''$  の場合

① 感度補正の実施に係る判定

標準溶液等を3回分析するが、正確な判定が困難であるため、バイアス誤差の増加を抑えるために、感度変動に関わらず感度の補正を実施する。

② 感度の補正

再分析の判定基準 $R'$ (%)を超えていないことを確認して ( $|E(b)| \leq |R'|$ )、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は前述の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

標準溶液等の1回の分析値 $b$ が、分析再現性が考慮された再測定の判定基準 $R'$ を超えて変動する場合 ( $|b| > |R'| + 1.65 \times a$ )、または、3回の分析値の平均値が判

定基準 $R'$ を超えて変動する場合 ( $|E(b)| > |R'|$ ) には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。この時の判定の誤差は、90%信頼区間で±25%である。

### 3-2) $B'' < a \leq B'''$ の場合 (レボグルコサン、多環芳香族炭化水素では、 $B' < a \leq B'''$ の場合)

#### ① 感度補正の実施に係る判定

標準溶液等を3回分析するが、正確な判定が困難であるため、バイアス誤差の増加を抑えるために、感度変動に関わらず感度の補正を実施する。

#### ② 感度の補正

再分析の判定基準 $R'$ を超えていないことを確認して ( $|E(b)| \leq |R'|$ )、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は前述の【感度の補正方法】に従う。

#### ③ 再分析の実施に係る判定

この平均値が再分析の判定基準 $R'$ を超えて変動する場合 ( $|E(b)| > |R'|$ ) には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。この時の判定の誤差は、80%信頼区間で±25%である。

表5-7 分析再現性が悪い場合の感度変動に係る判定基準

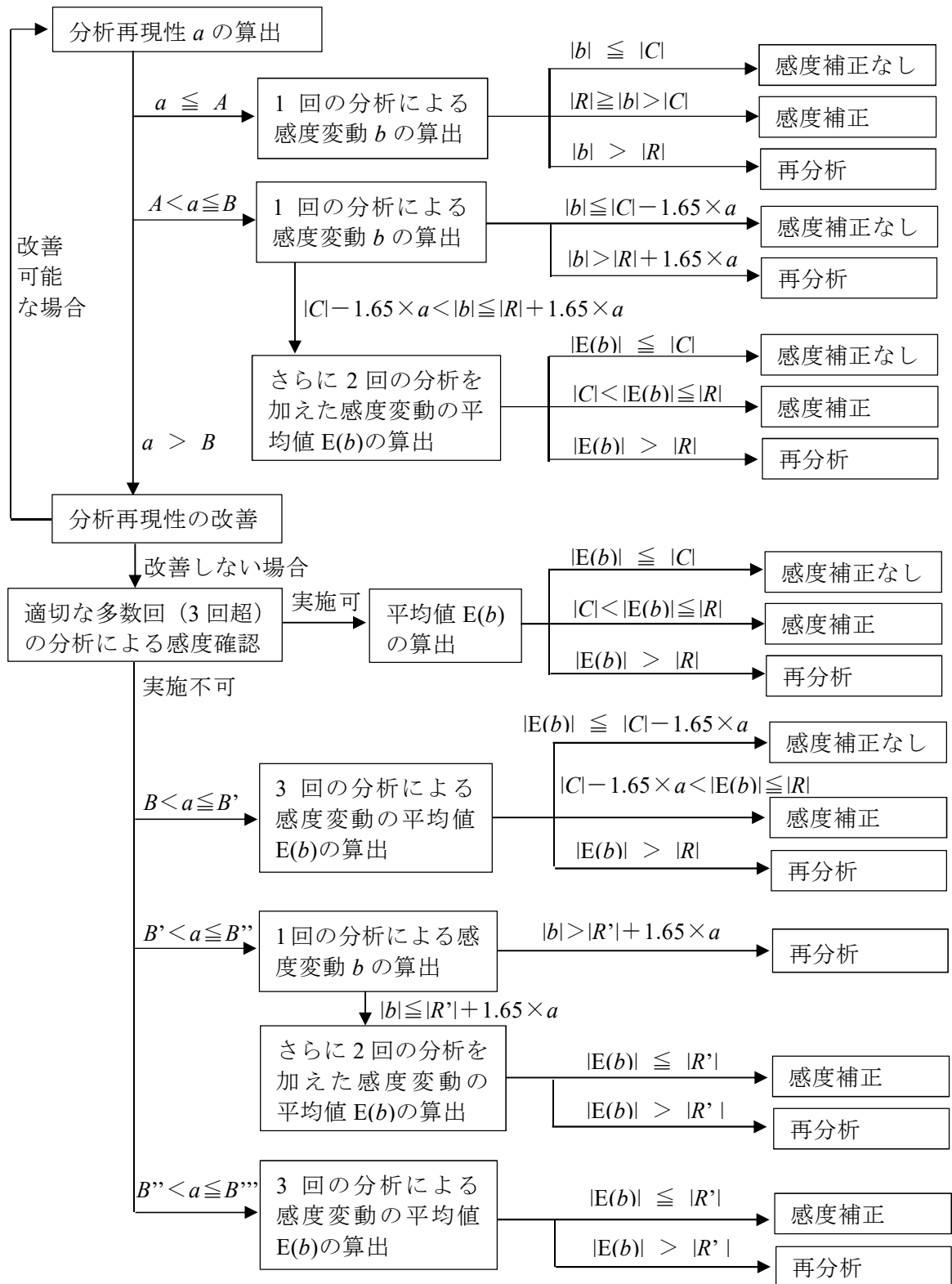
分析項目	分析再現性の判定基準 ( $B''$ )* <sup>1</sup>	分析再現性の判定基準 ( $B'''$ )* <sup>2</sup>	感度変動に伴う判定	
			再分析の判定基準( $R'$ )	感度補正の判定基準( $C$ )
イオン成分、炭素成分、ガス成分	3.94%	5.07%	±15%	±5%
無機元素、水溶性有機炭素	5.25%	6.77%	±20%	±7.5%
レボグルコサン、多環芳香族炭化水素	(6.56%)* <sup>3</sup>	8.46%	±25%	±10%

\*1：分析再現性の判定基準  $B''$ ：標準溶液等の3回の分析により、90%の信頼区間で判定基準  $R'$  に対して±25%の誤差で判定する

\*2：分析再現性の判定基準  $B'''$ ：標準溶液等の3回の分析により、80%の信頼区間で判定基準  $R'$  に対して±25%の誤差で判定する

\*3： $B''$ が $B'$ よりも小さいため、 $B'' \geq a > B'$ の判定ができない。

【感度変動のフロー】



記号に対応する分析成分毎の値

	$A$	$B$	$B'$	$B''$	$B'''$	$R$	$R'$	$C$
イオン成分、炭素成分、ガス成分	1.52	2.62	3.38	3.94	5.07	10	15	5
無機元素、水溶性有機炭素	2.27	3.94	5.07	5.25	6.77	15	20	7.5
レボグルコサン、多環芳香族炭化水素	3.03	5.25	6.77	-	8.46	20	25	10

## 6章 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、フィルタの前処理操作、試験液の調製、分析装置への試料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を設定するために、試料の測定に先だって行うものである。

### 【実施頻度】

測定条件や測定環境の影響を受けるため、器具、試薬、操作手順等を変更する場合や一連の作業ごとに、その都度確認を行うこと。

### 【試料数】

操作ブランク用フィルタとして、捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも5試料（5枚）以上用意する。

### 【試験方法及び操作ブランク値の算出と評価】

5 試料以上の操作ブランク用フィルタについて、各測定方法に示される所定の操作を行い、測定対象の各成分の操作ブランク値（平均値）を算出する。イオン成分、炭素成分、無機元素では、操作ブランク値の大気濃度への換算値は目標定量下限値以下（目標検出下限値の10/3倍以下）になるように管理するが、目標定量下限値を超える場合においても、操作ブランク値の標準偏差（ $\sigma_m$ ）から求めた検出下限値（大気濃度への換算値）が目標検出下限値以下になればよい。これらを満たさない場合には、使用したフィルタ、前処理操作、分析装置、測定環境等を十分に確認し、操作ブランク値を低減した後に再測定を行うこと。（注6-1）（注6-2）（注6-3）

（注6-1）成分によっては操作ブランクのばらつきが大きいものもあるが、原則としてすべての操作ブランク用フィルタを使用して平均値を求め、これを操作ブランク値とする。ただし、通常では見られない明らかな操作ブランクの異常値と考えられる場合には、操作ブランクの再測定を行うこと。また、再測定ができない場合には、その異常値を検定した上で除外すること。

（注6-2）操作ブランクの中に負の定量値があっても、それも含めたすべての定量値から操作ブランクの平均値や方法検出下限、方法定量下限を算出する。操作ブランクは方法検出下限、方法定量下限の算出につながるため、負の値を除いたり"0"にしたりすると、下限値を正しく算出できない。さらに、操作ブランクの平均値が負になった場合も、そのまま負の値を使用して、その後の大気濃度を計算する。ただし、大気濃度の計算にはトラベルブランク値（フィールドブランク値）も使われるので、これらすべてが0以下となることは少ないと考えられる。

（注6-3）負の値が頻出する場合には、検量線の切片が本来の値よりも大きい可能性がある。最小二乗法による回帰式で求めた検量線は、通常では切片が得られる形（ $y = ax + b$ ： $a$ は傾き、 $b$ は切片）で求められ、高濃度域での測定誤差が低濃度域に与える影響が大きく、環境試料のように濃度範囲が広い場合には、低濃度域の検量線の信頼性を損ない、低濃度試料の測定値の正確さを悪くする場

合がある。この場合には、濃度ゼロに相当する標準溶液等を 5 回程度測定して得られた平均値を検量線の切片として固定し、最小二乗法を用いて傾きのみを求めて検量線を作成すること。

## 7章 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正

### 7.1 トラベルブランク値（注 7. 1-1）

トラベルブランク試験は、捕集用フィルタの準備時から捕集した試料の分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、トラベルブランク値を求めて、汚染の程度に応じて測定値の補正を行う必要がある。

#### 【実施頻度】（注 7. 1-2）

トラベルブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の 10%程度の頻度で実施する。この試験は、捕集中や捕集した試料の運搬の過程において汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、汚染防止が確実に行われていることを確認している場合には、毎回行わなくてもよい。ただし、捕集における信頼性を確保するために、前もってトラベルブランク試験について十分検討し、必要に応じてそのデータを提示できるようにしておくこと。また、トラベルブランク値はフィールドブランク値に含まれるため、フィールドブランク試験を実施する場合には、トラベルブランク試験を省略できる。

#### 【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも 3 試料 (3 枚) 以上用意する。トラベルブランクのばらつきが大きい場合には、トラベルブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

#### 【試験方法】

3 試料以上のトラベルブランク用フィルタを、捕集操作以外は捕集フィルタと全く同様に扱う。実験室等で準備し、適切に密封したトラベルブランク用フィルタを、捕集用フィルタと全く同様に測定地点へ輸送する。測定地点では、捕集用フィルタの捕集装置への装着作業の間、用意したすべてのトラベルブランク用フィルタを開封し、捕集用フィルタの装着作業が終了したら、トラベルブランク用フィルタを再び密封し、測定地点にて保管する。測定終了時の捕集用フィルタの回収作業時も同様にして、捕集用フィルタの回収作業の間、用意したすべてのトラベルブランク用フィルタを再び開封し、トラベルブランク用フィルタの回収作業が終了したら、トラベルブランク用フィルタを再び密封する。フィルタが静電気を帯びていると開封時に汚染されやすいため、フィルタの取り扱いはできるだけ清浄雰囲気で行うことが望ましい。トラベルブランク試験後のトラベルブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様に実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

#### 【トラベルブランク値の算出及び測定値の補正と報告】（注 7. 1-3）（注 7. 1-4）

3 試料以上のトラベルブランクの分析結果から、トラベルブランク値（平均値）及び標準偏差 ( $\sigma_t$ ) を算出する。測定値のブランク補正方法は次のとおり。

- (1) トラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、輸送中の汚染は無視できるものとして、捕集試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。4章(3)で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。イオン成分、炭素成分、無機元素では、検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、4章(3)の(a)または(b)のとおり結果を環境省へ報告すること。
- (2) 輸送中に汚染があり、トラベルブランク値が操作ブランク値より大きい場合は、捕集試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて大気濃度を計算し、検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。ここで比較する検出下限値、定量下限値は、4章(3)で求めた検出下限値、定量下限値と、トラベルブランク値の標準偏差 ( $\sigma_t$ ) から求めた検出下限値 ( $DL_t=3\sigma_t$ )、定量下限値 ( $QL_t=10\sigma_t$ ) の大きいものとする(つまり、検出下限値は、 $DL_i$ 、 $DL_m$ 、 $DL_t$ の最も大きい値とする)。イオン成分、炭素成分、無機元素では、次のように結果を環境省へ報告すること。
- (2-1) 測定値(大気濃度)と比較する検出下限値が目標検出下限値以下であれば、通常どおりに測定値を報告する。
- (2-2a) 測定値(大気濃度)と比較する検出下限値が目標検出下限値を超えた場合、測定値が検出下限値以上であれば、通常どおりに測定値を報告する。
- (2-2b) 測定値(大気濃度)と比較する検出下限値が目標検出下限値を超えた場合、測定値が検出下限値未満であれば、目標検出下限値を超えていることを明示するフラグ(A1)を付記して報告する。(注7.1-5)

(注7.1-1) トラベルブランクを低減するために、汚染を予測して事前に輸送方法等の対策を立てることは可能である。一般に、粒子状物質による汚染については、清浄な容器内で密封状態を保つことができているならば、開封操作時以外の汚染はないものと考えられる。一方で、有機炭素成分等ではVOC等のガス状物質による汚染が考えられる。そのため、必要に応じて気体を通しにくい材質による密封や、容器材質からの放散による汚染防止等も考慮するとよい。

(注7.1-2) トラベルブランク試験は測定数の10%程度の頻度で行うため、四季の各2週間(14回の測定)で行われる調査期間において、季節ごとに1~2回行われることになる(季節ごとに代表して1回行われることが多い)。トラベルブランクに汚染があり、下限値が目標下限値を超えた場合には、その季節の全データが参考値扱いとなり、解析等に使用するデータが欠落してしまうため、汚染防止に努める必要がある。汚染の疑いが拭えない場合には、トラベルブランク試験の頻度や検体数を増やしてよい。

(注7.1-3) トラベルブランク値と操作ブランク値の比較において、統計的に差を検定することが望ましいが、実質的な運用では平均値が大きいほうのブランク値を補正に使用することになる。トラベルブランク試験は3試料以上、操作ブ

ンク試験は5試料以上で行うが、試料数が少ないため、有意差検定を行ったとしても、ほとんどの場合において差がないという結果になってしまうためである。

(注 7.1-4) トラベルブランク試験に加えて、フィールドブランク試験も実施した場合、測定値の補正に使用するブランク値は、操作ブランク値も含めた3つのブランク値を比較していずれか大きい値を使用する。

(注 7.1-5) トラベルブランク値から求めた検出下限値が目標検出下限値を超えた場合でも欠測にせず、測定値にフラグを付け、測定精度が低いデータであることが分かるようにして扱うこととする。

## 7.2 フィールドブランク値

フィルタを自動的に交換できる機能を備えた捕集装置では、毎日フィルタが回収されず、捕集装置内に放置されることになる。そのため、ガス状成分の吸着や捕集装置内の汚れ等による汚染を受ける可能性がある。このような捕集装置を用いる場合には、フィールドブランク試験を行い、試料の汚染の有無を把握し、汚染の程度に応じて測定値の補正を行うことが必要である。

### 【実施頻度】 (注 7.2-1)

フィールドブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の10%程度の頻度で行う。

### 【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも3試料(3枚)以上用意する。フィールドブランクのばらつきが大きい場合には、フィールドブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

### 【試験方法】 (注 7.2-1)

フィールドブランク用フィルタは、捕集操作以外は捕集用フィルタと全く同様に取り扱う。実験室等で準備し、適切に密封したフィールドブランク用フィルタを、捕集用フィルタと全く同様に測定地点へ輸送する。測定地点では、フィールドブランク用フィルタを開封して自動フィルタ交換装置にセットしておき、捕集用フィルタのセットから回収までの期間に合わせて、一定期間経過した後回収して密封する。フィールドブランク試験後のフィールドブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様に実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

### 【フィールドブランク値の算出及び測定値の補正と報告】 (注 7.1-4)

3試料以上のフィールドブランクの分析結果から、フィールドブランク値(平均値)及び標準偏差( $\sigma_f$ )を算出する。測定値のブランク補正方法は次のとおり。

(1) フィールドブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、フィルタのセットから回収までの間の汚染は無視できるものとして、測定値から操作ブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。4章(3)で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。イオン成分、炭素成分、無機元素では、検出下限値が目標検出下限値を超える場合には、4章(3)の(a)または(b)



のとおり結果を環境省へ報告すること。

- (2) フィルタのセットから回収までの間に汚染があり、フィールドブランク値が操作ブランク値より大きい場合は、測定値からフィールドブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。検出下限値、定量下限値との比較方法は成分ごとに異なり、以下の通り。

**【イオン成分、無機元素の場合】**

検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。ここで比較する検出下限値、定量下限値は、4章(3)で求めた検出下限値、定量下限値と、フィールドブランク値の標準偏差 ( $\sigma_f$ ) から求めた検出下限値 ( $DL_f=3\sigma_f$ )、定量下限値 ( $QL_f=10\sigma_f$ ) の大きいものとする（つまり、検出下限値は、 $DL_i$ 、 $DL_m$ 、 $DL_f$  の最も大きい値とする）。なお、大気濃度の報告にあたっては、次のように結果を環境省へ報告すること。

(2-1) 測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値以下であれば、通常どおりに測定値を報告する。

(2-2a) 測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値を超えた場合、測定値が検出下限値以上であれば、通常どおりに測定値を報告する。

(2-2b) 測定値（大気濃度）と比較する検出下限値が目標検出下限値を超えた場合、測定値が検出下限値未満であれば、目標検出下限値を超えていることを明示するフラグ(A1)を付記して報告する。

**【炭素成分の場合】**

4章(3)で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。検出下限値が目標下限値を超える場合には、4章(3)の(a)または(b)のとおり結果を環境省へ報告すること。（注7.2-2）

**【水溶性有機炭素、レボグルコサン、多環芳香族炭化水素、ガス成分の場合】**

4章(3)で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。（注7.2-2）

(注7.2-1) ガス状成分の吸着量をより正しく補正するには、フィールドブランク用フィルタを自動フィルタ交換装置内にセットしてから回収するまでの時間を、実際に捕集用フィルタが捕集装置内に留まる時間に合わせるとよい。なお、フィルタを長期間放置することで大きなフィールドブランクが発生する場合には、フィールドブランクを低減するために、フィルタの回収頻度を増やして放置期間を短くする等の努力が望まれる。

(注7.2-2) ガス状有機物の石英繊維フィルタへの吸着により、炭素成分の測定における有機炭素のフィールドブランク値が高く、その標準偏差が過度に大きくなる可能性があることから、4章(3)で求めた検出下限値、定量下限値 ( $DL_i$ 、 $DL_m$  の大きいほう) を用いることとした。同様に、水溶性有機炭素、レボグルコサン、多環芳香族炭化水素の測定方法もガス状有機物の影響を受ける可能性があ

り、硝酸やアンモニア等のガス成分測定方法も無機ガスの影響を受ける可能性があることから、同様にして4章(3)で求めた検出下限値、定量下限値を用いることとした。ただし、イオン成分、無機元素のようにフィールドブランク値の標準偏差から検出下限値や定量下限値を求める方法が本来の方法であり、フィールドブランク値を適切に管理できる場合には、この求め方で算出した方がよい。その場合、測定値と比較する検出下限値、定量下限値は、4章(3)で求めた検出下限値、定量下限値と、フィールドブランク値の標準偏差 ( $\sigma_f$ ) から求めた検出下限値 ( $DL_f$ )、定量下限値 ( $QL_f$ ) の大きいほうとする（つまり、検出下限値は、 $DL_i$ 、 $DL_m$ 、 $DL_f$ の最も大きい値とする）。

## 8章 二重測定

捕集及び分析における総合的な信頼性を確保するために実施する。

### 【実施頻度】

二重測定試験は、一連の測定数の10%程度の頻度で行う（四季の各2週間（14回の測定）で行われる調査期間において、季節ごとに1～2回の二重測定試験を実施する）。

### 【試験方法】

捕集試料と同一ロットのフィルタを用意し、同一条件で2つ以上の試料を捕集する。通常の測定では成分に応じて捕集に使用するフィルタの材質は異なるため、それぞれの材質のフィルタを装着した捕集装置による二重測定が必要である。例えば、イオン成分や炭素成分の捕集に石英繊維製フィルタを使用し、無機元素の捕集にPTFE製フィルタを使用する場合は、石英繊維製フィルタとPTFE製フィルタのそれぞれの二重測定が必要となる。ただし、これらの二重測定は別々の日に実施してもよい。

捕集した二重測定用試料は同一条件で分析する。

### 【二重測定結果の算出と報告】

同一条件で捕集した2つ以上の試料について同様に分析し、定量下限値以上の濃度である測定対象の各成分について、2つの測定値の差が30%以内であることを確認する（個々の測定値が2つの平均値から $\pm 15\%$ 以内であることを確認する；式(8-1)）。この判定基準を超過する場合には、測定値の信頼性に問題があるため、原則では欠測扱いとなるが、環境省への報告では、二重測定の判定基準超過を明示するフラグを付記して測定値を報告すること。（注8-1）（注8-2）（注8-3）

なお、通常の成分測定で使用している捕集装置（「A」とする）に対して、二重測定用として別の捕集装置（「B」とする）を用意して二重測定試験を実施した場合、成分測定結果には「A」の測定値を報告し、二重測定試験には「A」と「B」の両方の結果を報告すること。

二重測定の判定基準を超えた場合には、次回の調査に向けて、捕集流量、系の漏れの有無、分析装置の安定性など、必要な事項について確認して改善すること。（注8-4）

$$-30 \leq \frac{(C_1 - C_2)}{(C_1 + C_2) / 2} \times 100 \leq +30 \quad \text{式(8-1)}$$

$C_1$ 、 $C_2$ ：二重測定試験により得られた個々の測定値

(注 8-1) 二重測定試験の 2 つの測定値のうち、片方が定量下限値以上であれば、二重測定の判定を行う。また、二重測定の判定や定量下限値との比較には、桁数処理の有無により判定結果が変わることを防ぐため、桁数処理をする前の測定値を使用して比較する。

(注 8-2) 判定基準を超過した場合には、再度捕集することが望ましく、分析試料がある限り、再度分析を実施すべきである。

(注 8-3) すべての成分を二重測定の判定基準内に収めることは難しく、いくつかの成分において二重測定の判定基準を超過する場合がある。複数の成分を同時に測定した場合、判定基準を超過した成分の測定値は信頼性が低い値であるため欠測扱いとなるが、その他の成分において判定基準内であれば有効な測定値となる。

(注 8-4) 無機元素において、二重測定の判定基準を超える場合には、まず、標準物質の測定結果等により、均質な試料中で元素の測定精度がどの程度であるかを確認するとよい。標準物質等の測定精度と比較して、同濃度レベルの成分の二重測定の結果が明らかに悪い場合には、捕集に何らかの要因があると考えられる。また、標準物質等の測定精度も同様に悪い場合には、試料分解にばらつきの原因があることが考えられる。

捕集の面から考えると、捕集流量の制御や分粒部の性能が悪い場合、PM<sub>2.5</sub>のカット特性に差が生じて、二重測定が一致しないことがある。無機元素では、粗大粒子側に存在するものが多いので、PM<sub>2.5</sub>濃度が低いときほど、二重測定の一方向の試料に粗大粒子が少し入り込んだだけで、二重測定の判定基準を超える差が生じることがある。二重測定が一致しない元素に土壌由来のものが多ければ、そのような原因が考えられる。二重測定試験を実施する 2 台の捕集装置はなるべく近くに配置して測定することや、分粒装置は同じ性能のものを使用することなど、誤差の要因はあらかじめ排除しておく必要がある。

## 9 章 測定値の信頼性の確認

### 9.1 認証標準物質を使用した精度管理

抽出法、分解法、分析法等の測定条件の検討には認証標準物質 (Certified Reference Material: CRM) を用いるとよい。一連の分析操作により得られる測定値の信頼性を担保するために定期的に確認を行うことが必要である。

標準物質とは、その物質中の成分の含有量が保証されている物質である。特に大気粉じんのように組成が複雑な環境試料については、測定対象物質とできるだけ組成が似た標準物質を分析することにより、分析法の妥当性を確認して、測定システムを総合的に校正することができる。(注 9.1-1) (注 9.1-2)

(注 9.1-1) 測定対象物質とできるだけ組成が似た標準物質を分析し、認証値(保証値)と比較することにより、次のようなことが確認できる。溶液試料の場合、標準溶液の調製が適切であること、分析装置の状態が良好であること、検量線の直線性がよく適した定量範囲であること、共存物質による干渉の影響の有無。粉体状の試料の場合、上記のほかに試料の抽出や分解の効率(回収率)等。

(注 9.1-2) 市販の標準物質では、あらゆる成分の認証値(保証値)が定められていない。認証標準物質にはいくつかの種類があるため、複数の認証標準物質を使用することで、カバーできる成分を増やすことができる。また、認証値(保証値)以外に参考値も示されており、目安として使用することができる。参考値が付与されていない成分についても、繰り返し試験の平均値や再現性を比較することで、測定条件の変更による影響を評価できると考えられる。測定条件の変更前後の確認であれば、PM<sub>2.5</sub>を捕集したフィルタ試料を2分割して、それぞれを変更前後の条件で測定することで比較検証することができる。

## 9.2 外部精度管理

測定値の信頼性を確保するためには、外部精度管理調査への参加が望ましい。環境省が実施する環境測定分析統一精度管理調査や、民間団体等が主催する外部精度管理調査で、PM<sub>2.5</sub>成分測定と対象成分と分析方法が同一などの関連するものがあれば、積極的な活用が望まれる。また、複数の機関で同一試料を分割して測定し、結果を比較評価することも有効である。

## 9.3 測定を外部へ委託する場合の対応

近年、全国の成分測定においては、約半数の地点で民間の測定機関への委託が行われており、外部委託においても測定値の信頼性を確保することが重要となっている。外部委託において測定値の信頼性を確保するためには、仕様書において精度管理の実施やその結果の要求を明記することも必要である。測定精度を確保するために確認すべき項目・内容等を示したものとして、「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、環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室; [https://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/report/pdf/itaku\\_manual.pdf](https://www.env.go.jp/air/tech/seidokanri/report/pdf/itaku_manual.pdf))」があるので、環境測定分析業務を外部に委託するにあたっては参考にするとよい。

## 10章 その他の精度管理

前述の精度管理以外で測定結果の妥当性を評価する手法を以下に説明する。

## 10.1 イオンバランス

イオン成分の測定結果に対して、妥当性を評価することができる手法である。

電気的中性の原理により、抽出液中のアニオン当量濃度の和はカチオン当量濃度の和と等しい。したがって、溶存するすべてのイオン成分を十分な精度で測定できた場合には、両者は等しくなることが期待される。一般的な環境大気試料であれば、式(10.1-1)に示すイオンバランスを計算すると、経験的に 0.8~1.2 の範囲に収まることが多い。

0.8~1.2 の範囲から外れている場合には、3 章に示した標準作業手順書のとおり実施されていることや精度管理の記録を確認した上で、以下に示す(a)~(d)の項目について確認を行うとよい。ただし、PM<sub>2.5</sub> の抽出液中に溶存するすべてのイオン成分を測定できているとは限らず、炭酸イオンや水素イオン等の未測定成分が多量に存在する場合等においては、イオンバランスが 0.8~1.2 の範囲から外れる可能性があることにも留意する必要がある。

- (a) 試料の前処理操作（抽出効率、汚染、保存性）の確認
- (b) 分析装置の感度、ばらつき、検量線等の確認
- (c) フィルタブランク値等の確認
- (d) 成分濃度の算出に至る数値の確認

$$(\text{イオンバランス}) = (\text{アニオン当量濃度の和}) / (\text{カチオン当量濃度の和})$$

式(10.1-1)

$$\begin{aligned} & (\text{各イオンの当量濃度} : \mu\text{eq}/\text{m}^3) \\ & = (\text{各イオンの大気濃度} : \mu\text{g}/\text{m}^3) \times (\text{各イオンの価数}) / (\text{各イオンの式量}) \end{aligned}$$

式(10.1-2)

一般的に、アニオンは Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、カチオンは Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> の測定値を使用するが、他にも測定しているイオン成分があれば、式(10.1-1)の計算に入れてよい。

## 10.2 ケミカルマスクロージャーモデル

ケミカルマスクロージャーモデルは、粒子状物質の質量濃度といくつかの主要成分（特定のイオン成分、有機炭素、元素状炭素、特定の金属成分）濃度との関係を統計的に求めたものである。その関係を利用して、成分測定結果から質量濃度を推定したのちに、質量濃度の実測値と推定値の一致性を評価し、それぞれの測定値の妥当性を判断する。

平成 30 年 3 月に改訂されたモデルは、平成 25~27 年度の成分測定結果から、質量濃度の実測値（ここでは 5 μg/m<sup>3</sup> 以上のデータを使用した）と推定値の関係を統計的に処理して各係数を求めた。（図 10.2-1）。

測定が適正に行われ、上記 10.1 に示すイオンバランスが 0.8~1.2 の範囲に収まる測定結果はマスクロージャーモデルによる検証が実施可能である。質量濃度の実測値と

推定値(M)の比が 0.8~1.2 の範囲から外れている場合には、3 章に示した標準作業手順書のとおり実施されていることや精度管理の記録を確認した上で、以下に示す(a)~(e)の項目についても確認を行うとよい。なお、PM<sub>2.5</sub>の成分組成は地域や季節によって異なることから、測定が適正に行われていたとしても、すべての測定結果が 0.8~1.2 の範囲に収まるわけではないことに注意が必要である（注 10.2-1）。また、黄砂等の特殊な条件における測定値では、0.8~1.2 の範囲に収まらないことが多い。

- (a) 捕集装置の流量、分粒装置の性能の確認
- (b) 試料の前処理操作（抽出効率、汚染、保存性）の確認
- (c) 分析装置の感度、ばらつき、検量線等の確認
- (d) フィルタブランク値等の確認
- (e) 質量濃度及び成分濃度の算出に至る数値の確認

PM<sub>2.5</sub>を対象としたケミカルマスクロージャーモデル（平成 30 年 3 月改訂版）

	成分	係数
イオン成分	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.586
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.372
	nss-Cl <sup>-</sup>	1.605
海塩粒子	Na <sup>+</sup>	2.5
炭素成分	OC	1.634
	EC	1.0
土壌成分 [SOIL]	Al	1.89 (9.19)*
	Ca	1.40
	Fe	1.38
	Si	2.14
	Ti	1.67

\* : 9.19 はケイ素(Si)の測定値がない場合に用いる係数

質量濃度推定値(M)

$$M = 1.586[\text{SO}_4^{2-}] + 1.372[\text{NO}_3^-] + 1.605[\text{nss-Cl}^-] + 2.5[\text{Na}^+] + 1.634[\text{OC}] + [\text{EC}] + [\text{SOIL}]$$

式(10.2-1)

ここで、

$$[\text{nss-Cl}^-] = [\text{Cl}^-] - 18.98 [\text{Na}^+] / 10.56$$

※ [nss-Cl<sup>-</sup>]が負の値となった場合には、ゼロとして計算する。[nss-Cl<sup>-</sup>]は非海塩性塩化物イオン

[SOIL]については、以下の条件により選択する。

(1) 捕集に石英繊維以外のフィルタを使用しており、Si 分析値がある場合

$$[\text{SOIL}] = 1.89[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 2.14[\text{Si}] + 1.67[\text{Ti}]$$

(2) Si 分析値がない場合

$$[\text{SOIL}] = 9.19[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 1.67[\text{Ti}]$$

(注 10.2-1) このモデルを使用して、平成 25～27 年度の成分測定結果（質量濃度 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  以上のデータを対象）を検証すると、推定値／実測値の比として 0.8～1.2 の範囲に、対象とした全データのうち 88%が収まる（図 10.2-1）。

検証結果における傾向として、道路沿道地点や冬季の測定データでは、この比が 1.2 を超過することがわずかに多くなる。モデルを複雑化させないために OC の係数は一つの平均的なものとしたが、有機物のエージングの度合いは地点や季節によって異なっており、エージングの影響が小さい道路沿道地点（発生源付近）や冬季に対しては、OC の係数が 1.634 とやや過大になっている可能性もある。反対にエージングの影響が大きい地点や季節では、やや過小になっている可能性もある。

参考までに、OC の係数を地点分類別に検証すると、一般環境では 1.678、道路沿道地点では 1.522、バックグラウンド地点では 1.806 という例も得られている。

また、イオン成分の測定で使用するフィルタ種類によって異なる傾向も見られ、石英繊維製フィルタに比べ PTFE 製フィルタのほうが推定値が低くなる傾向が見られた。ただし、0.8～1.2 の範囲には、石英繊維製フィルタで 87%、PTFE 製フィルタで 93%のデータが収まっている。

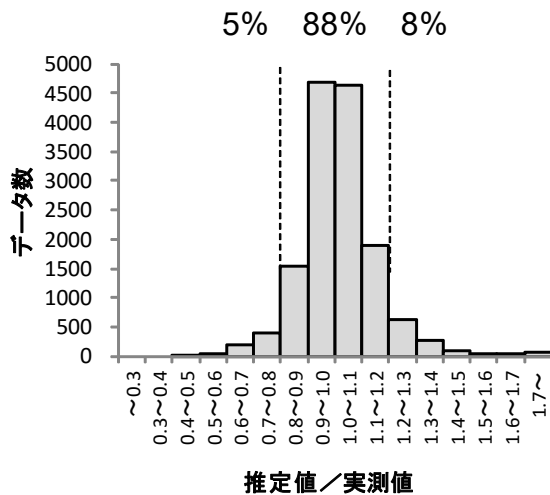


図 10.2-1 改訂版のケミカルマスキロージャーモデルによる質量濃度推定値／実測値の頻度分布の例

- ・ H25～27 年度の成分測定における質量濃度 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  以上の全データを使用
- ・ 図中の数値は、推定値／実測値 0.8 及び 1.2（図中の点線部）を境としたデータ数の割合

### 10.3 異なる手法で測定した同一成分・元素による比較

ナトリウム、カリウム及びカルシウムはイオン成分 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ) 及び無機元素 ( $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$ ) の両方で測定される。ナトリウムやカリウムは、一部の鉱物では不溶性成分のものもあるが、ほとんどは水溶性成分と考えられ、一般環境中で理想的には、 $\text{Na}^+$ と $\text{Na}$ 、 $\text{K}^+$ と $\text{K}$  はほぼ一致するか、やや無機元素の方が高い濃度となる。カルシウムは、水溶性成分は一部であり、理想的には $\text{Ca}^{2+}$ に比べて $\text{Ca}$ の方が高い濃度となる。測定結果の妥当性を確認する手段の一つとして、例えばナトリウムやカリウムでは、14日間の試料でイオン成分と無機元素による散布図を作成し、それぞれの測定精度の範囲でばらつくが、直線的な関係にあることを確認することがあげられる。直線的な関係から大きく外れた成分は、前処理操作の問題や何らかの汚染等を受けた可能性がある。とくに、イオン成分のほうが非常に大きい場合には、作業手順等を見直したほうがよい。また、全体的に傾きが1から大きく外れている場合には、検量線の設定濃度の間違いや、大気濃度の算出における計算式に間違いがある可能性がある。カルシウムでは、検出下限値に近い測定結果が多いことや、水溶性成分の割合が少ないことから、比較が難しいことが多い。

濃度バランスとは直接関係ないが、イオン成分測定用に作成した試験液を ICP-AES や ICP-MS でも測定することで、測定結果のクロスチェックを実施することも測定値の相互確認の上で有効な手段であると考えられる。このとき、イオン成分測定用の試験液は水溶液であるので、無機元素測定用の試験液や検量線作成用の標準溶液等と硝酸濃度を合わせることに注意が必要である。

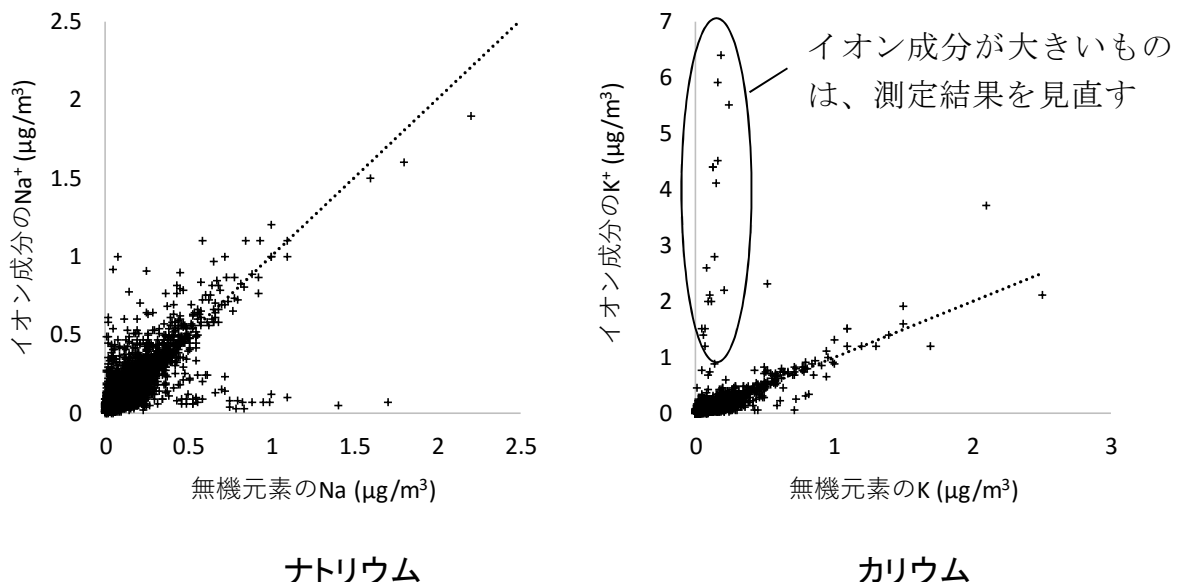
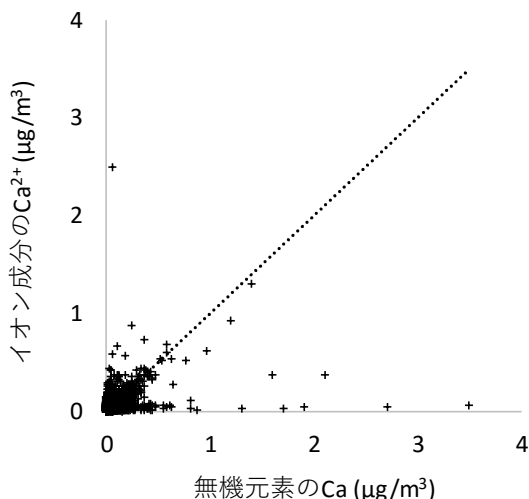


図 10.3-1(1) 無機元素とイオン成分の同一元素同士の関係 (平成 29 年度の全国における成分測定結果より作成)





### カルシウム

図 10.3-1(2) 無機元素とイオン成分の同一元素同士の関係（平成 29 年度の全国における成分測定結果より作成）

## 11 章 測定値の桁数の処理

測定値の中には有効数字 2 桁超の精度を持つものもあり、一律に有効数字 2 桁とすることは、測定値の精度を下げることになるので、これを防ぐためには有効数字 3 桁とする必要がある。ただし、濃度が低くなるほど、測定精度は低下するので、それに応じた桁数とすることも必要である。

したがって、環境省への報告では、定量下限値は有効数字 2 桁とし、測定値は基本的に有効数字 3 桁（ただし、定量下限値の有効数字 2 桁目の位までの桁数とする）とし、検出下限値は定量下限値の有効数字 2 桁目の位までの桁数とする。なお、大気濃度の算出や検出下限値・定量下限値との比較に至るまでの過程においては、計算上の誤差が積み重ねられるため、数値の処理は計算の最終結果に対してのみ行うこととする。

表 11-1 測定値の桁数の処理の方法

対象	桁数の処理方法
測定値	有効数字 3 桁、ただし定量下限値の有効数字 2 桁目の位まで
定量下限値	有効数字 2 桁
検出下限値	定量下限値の有効数字 2 桁目の位まで

**表 11-2 測定値の桁数の処理の例(1)**

	桁数処理前		桁数処理後	備考
測定値	13.41414	⇒	13.4	有効数字 3 桁とする。
定量 下限値	0.12343	⇒	0.12	有効数字 2 桁とする。
検出 下限値	0.03702	⇒	0.04	定量下限値の有効数字 2 桁目の位は 小数第 2 位なので、小数第 2 位までと する。

**表 11-3 測定値の桁数の処理の例(2)**

	桁数処理前		桁数処理後	備考
測定値	0.1341414	⇒	0.13	有効数字 3 桁とするのではなく、定量 下限値の有効数字 2 桁目の位は小数 第 2 位なので、小数第 2 位までとす る。
定量 下限値	0.12343	⇒	0.12	有効数字 2 桁とする。
検出 下限値	0.03702	⇒	0.04	定量下限値の有効数字 2 桁目の位は 小数第 2 位なので、小数第 2 位までと する。

**表 11-4 測定値が検出下限値より小さい場合の例(1)**

	桁数処理前		下限値処理、 桁数処理後	備考
測定値	0.03699	⇒	< 0.04	測定値及び検出下限値ともに桁数処 理を行う前の数値で比較を行う。 ① 0.03699 (測定値) と 0.03702 (検出 下限値) を比較する。⇒測定値は 検出下限値未満である。 ② 表記は定量下限値の有効数字 2 桁 目の位に合わせて < 0.04 とする。
定量 下限値	0.12343	⇒	0.12	有効数字 2 桁とする。
検出 下限値	0.03702	⇒	0.04	定量下限値の有効数字 2 桁目の位は 小数第 2 位なので、小数第 2 位までと する。

表 11-5 測定値が検出下限値より小さい場合(2)

	桁数処理前		下限値処理、備考 桁数処理後
測定値	0.03258	⇒	< 0.03333
		⇒	< 0.03
			測定値及び検出下限値ともに桁数処理を行う前の数値で比較を行う。 ① 0.03258 (測定値) と 0.03333 (検出下限値) を比較する。⇒測定値は検出下限値未満である。 ② 表記は定量下限値の有効数字 2 桁目の位に合わせて < 0.03 とする。
定量 下限値	0.11111	⇒	0.11
検出 下限値	0.03333	⇒	0.03
			定量下限値の有効数字 2 桁目の位は小数第 2 位なので、小数第 2 位までとする。