

## 成分測定マニュアルの精度管理における目標検出下限値の設定

### 1. 目標検出下限値の設定方法

#### 目標検出下限値の設定方針

1. 発生源解析に統一的な精度を有する測定値を供与するため、目標検出下限値を設定する。
2. 発生源解析の対象としては高濃度事例が重要であるが、バックグラウンドにおいても必要である。今後、PM<sub>2.5</sub>がより低濃度に推移する可能性も考慮して、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（平成26年度の成分測定結果を使用する）。
  - 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。
3. 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。
4. 1.~3.を整理して、有効数字を1桁としたものを目標検出下限値とする。
5. 発生源解析に有効な成分や、イオンバランスやマスクロージャーモデル<sup>※</sup>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とする（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、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。

※ 現行のマスクロージャーモデルは作成後10年程度経過しており、作成当時のPM<sub>2.5</sub>の組成に適したモデルであったことから、近年の実態には合わないものとなっている可能性もあり、より適したモデルの検討を進めていく予定である。

### 2. 目標検出下限値の設定値

設定した目標検出下限値を以下に示す。

設定方針に基づく目標検出下限値

測定対象	目標検出下限値	☆	単位	満たした Case	各条件に該当する濃度 <sup>1,2,3)</sup>		
					Case1	Case2	Case3
Cl <sup>-</sup>	0.01	☆	μg/m <sup>3</sup>	2,3	0.0070	0.012	0.010
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.05	☆	μg/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.050	0.080	0.070
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.05	☆	μg/m <sup>3</sup>	1,2,3	1.1	0.35	2.6
Na <sup>+</sup>	0.01	☆	μg/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.034	0.012	0.11
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.05	☆	μg/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.37	0.15	0.79
K <sup>+</sup>	0.01	☆	μg/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.030	0.011	0.070
Mg <sup>2+</sup>	0.006	☆	μg/m <sup>3</sup>	3	0.0038	0.0018	0.020
Ca <sup>2+</sup>	0.02	☆	μg/m <sup>3</sup>	3	0.010	0.0068	0.020
OC1	0.03	☆	μg/m <sup>3</sup>	3	0.004	0.012	0.030
OC2	0.09	☆	μg/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.25	0.093	0.37
OC3	0.07	☆	μg/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.17	0.069	0.28
OC4	0.04	☆	μg/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.11	0.041	0.23
EC1	0.1	☆	μg/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.23	0.12	0.44
EC2	0.05	☆	μg/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.13	0.052	0.14
EC3	0.03	☆	μg/m <sup>3</sup>	-	0.0	0.0038	0.0
Na	10	☆	ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	32	13	110
Al	6	☆	ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	6.0	6.3	25
Si*(ICP-MS)	10	☆	ng/m <sup>3</sup>	-	1.0	6.4	-
Si*(XRF)				1,2,3	18	16	56
K	10	☆	ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	26	11	55
Ca	7	☆	ng/m <sup>3</sup>	3	5.0	5.5	21
Sc	0.04		ng/m <sup>3</sup>	-	0.0027	0.014	0.020
Ti*	0.7	☆	ng/m <sup>3</sup>	3	0.60	0.55	1.7
V	0.2	☆	ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.21	0.27	1.3
Cr	0.4		ng/m <sup>3</sup>	-	0.18	0.12	0.25
Mn*	0.5	☆	ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.71	0.53	1.5
Fe	10	☆	ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	11	9.1	26
Co*	0.04		ng/m <sup>3</sup>	-	0.011	0.0081	0.025
Ni	0.2	☆	ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.16	0.16	0.58
Cu*	0.4	☆	ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.55	0.38	1.1
Zn	3	☆	ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	3.2	2.6	7.8
As	0.09	☆	ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.15	0.090	0.51
Se*	0.2		ng/m <sup>3</sup>	3	0.13	0.070	0.35
Rb*	0.03		ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.057	0.031	0.15
Mo*	0.07		ng/m <sup>3</sup>	2,3	0.059	0.077	0.11
Sb	0.09	☆	ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.12	0.089	0.20
Cs*	0.02		ng/m <sup>3</sup>	3	0.0072	0.0052	0.025
Ba*	0.3		ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.40	0.28	0.42
La*	0.02		ng/m <sup>3</sup>	3	0.011	0.0089	0.025
Ce*	0.02		ng/m <sup>3</sup>	3	0.016	0.014	0.025
Sm*	0.03		ng/m <sup>3</sup>	3	0.0008	0.0027	0.030
Hf*	0.03		ng/m <sup>3</sup>	-	0.0013	0.0054	0.020
W*	0.05		ng/m <sup>3</sup>	3	0.020	0.043	0.050
Ta*	0.02		ng/m <sup>3</sup>	-	0.0005	0.0078	0.013
Th*	0.02		ng/m <sup>3</sup>	-	0.0010	0.0039	0.015
Pb	0.6	☆	ng/m <sup>3</sup>	1,2,3	0.90	0.59	2.3

☆印：目標検出下限値を達成することが強く望まれる重要管理項目。

\*印：成分分析ガイドラインにおける実施推奨項目。

1) Case1～Case3 の濃度の算出に当たり、全国の測定データの中で検出下限値未満の測定値には、検出下限値の2分の1の数値をあてた。従って、ここに示した濃度の一部は推定値であり、検出下限値未満の測定値の割合が多かった成分ほど不確実性が大きい。

2) 無機元素では断りが無ければ ICP/MS 法による測定値を使用している。

3) イタリアック体の濃度は、全国で求められた検出下限値データの 50 パーセント値を下回るものである。

### 3. 成分分析ガイドラインの追加候補物質の目標検出下限値

成分分析ガイドラインに示されていないが、今後測定対象とする可能性があるカドミウム(Cd)及びスズ(Sn)について、1.と同じ方法で目標検出下限値を算出した。算出に使用できたデータ数はカドミウムでは 1754 あったが、スズは 168 (地点数は 3) と少ないために暫定値と考える。

#### カドミウム及びスズの目標検出下限値の設定

測定対象	目標検出下限値	単位	満たした Case	各条件に該当する濃度 <sup>1,2)</sup>		
				Case1	Case2	Case3
Cd	0.02	ng/m <sup>3</sup>	1,2	0.031	0.021	-
Sn	0.1 (暫定値)	ng/m <sup>3</sup>	1,2	0.10	0.11	-

1) Case1～Case3 の濃度の算出に当たり、全国の測定データの中で検出下限値未満の測定値には、検出下限値の 2 分の 1 の数値をあてた。従って、ここに示した濃度の一部は推定値であり、検出下限値未満の測定値の割合が多かった成分ほど不確実性が大きい。

2) 無機元素では ICP/MS 法による測定値を使用している。

### 4. 目標検出下限値を設定した精度管理の運用方法

成分測定マニュアルにて目標検出下限値を設定した場合、それに基づく精度管理が求められ、その運用方法を以下に示す。

## 微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分測定に係る精度管理について

### 1. はじめに

PM<sub>2.5</sub>の成分測定において、発生源解析に一定以上の精度を有する有効な成分測定値を提供することを目的として、目標検出下限値を設定した精度管理方法を示す。

PM<sub>2.5</sub>成分測定マニュアルでは、次に示した項目で精度の管理がなされている。

- a) 検出下限値、定量下限値
- b) 操作ブランク
- c) トラベルブランク
- d) 二重測定
- e) 装置の感度変動

これらの中で、表2のように、a～cでは具体的な目標値を示してこなかったことから、とくに検出下限値・定量下限値は、これまでの成分測定において全国で1000倍以上の開きが見られる成分も少なくない。成分測定の結果は環境対策等の解析に有効に活用されるべく環境省HPにて公開してきたが、このように測定精度の大きく異なる成分測定結果では、解析の精度にも影響することから、今回、精度管理の目標値として目標検出下限値を設定し、その運用方法を示すことで統一的な測定精度の管理に役立てるものとした。

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。また、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などによって変更される可能性もある。

なお、環境濃度の実態把握をより正確に行い、将来的な環境対策に役立てていくためにも、目標検出下限値に関わらず、検出下限値（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することが望まれる。

測定精度を向上させるためには、下限値を適切に管理することのほかに、既知濃度の標準試料を使用した内部精度管理、未知試料による外部精度管理によって、測定値の正確さを担保する必要もある。マニュアルの改訂等も含めて今後検討を進めていく事項であるが、上記のような目的から先行して下限値の管理を示したものである。

### 2. 概要

成分測定マニュアルの精度管理では、下限値やブランク値を低減するように努力することは示されているが、その目標は測定機関による判断に任されている。ここでは、目標検出下限値を設定し、a) 検出下限値、定量下限値、b) 操作ブランク、c) トラベルブランクの精度の管理基準を明らかにするとともに、精度管理全体の運用方法を示した。

目標検出下限値は、バックグラウンド地域でも解析に有用な測定値が得られることを考慮し、かつ、現状で測定機関が達成できている検出下限値も考慮して設定した（p.1の「目標検出下限値の設定方針」を参照）。さらに、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元素は重要管理項目としたので、とくに管理基準を満たすための努力が望まれる。注意点として、測定結果はこの目標検出下限値で測定値を処理するのではなく、これより低い実際の検出下限値、定量下限値で処理した測定値を報告するものとする。

検出下限値、操作ブランク値、トラベルブランク値は、管理の目標値として目標検出下限値（目標定量下限値）を使用することとし、この基準を満たせずに求められた測定値については、そのことを明示したうえで測定値を報告する必要がある（注2-1）。なお、検出下限値、定量下限値の算出については、ICP/MSではこれまでと別の手法も示した。

トラベルブランク、二重測定においては、異常が見られた場合には再測定を実施することとしていた。しかしながら、このことは分析が終了したときに明らかになることから、現実的には調査時期を大きく過ぎていることが多く、また、費用的な面からも再測定の実施は困難な場合が多い。したがって、原則として再測定を実施しなくてよい方向としたが、再測定の実施を否定するものではなく、また、精度のよい測定値を確保するためにも、事前に測定方法全体について十分な検討をしておくことが望ましい。

（注2-1）ここで定めた目標検出下限値を用いた精度管理は、発生源解析に一定の精度を持つ測定値を提供することが一つの目的であり、この管理基準を超えた測定値でも欠測とするのではなく、解析等に利用する際に注意すべき値であることが分かるようにして報告するものである。

### 3. 精度管理の変更内容

変更する箇所は下線を引いて示す。なお、以下はイオン成分の精度管理をベースに変更内容を紹介しているが、炭素成分や無機元素でも同様である。

なお、用語を次のように整理する。

#### (1) 目標検出下限値

検出下限値の精度を管理する目標値

#### (2) 目標定量下限値

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

#### 3.1 目標検出下限値・目標定量下限値

以下のとおり、目標検出下限値を設定する。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。

試料の測定結果（大気濃度）の報告にあたっては、この目標下限値で処理した数値を報告するのではなく、実測に求めたより低い検出下限値・定量下限値と比較して、それとの大小関係が分かる形で報告すること。

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などによって変更される可能性もある。

表 1(1) 目標検出下限値 (注 3.1-1) (注 3.1-2)

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>	☆
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>	

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) 目標検出下限値が、p.1の「目標検出下限値の設定方針」の3.に該当する成分では、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（目標とされる濃度はp.2を参照）。

表 1(2) 目標検出下限値 (注 3.1-2)

測定対象			目標検出下限値	重要管理項目 <sup>1)</sup>
無機 元素	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) 目標検出下限値が、p.1 の「目標検出下限値の設定方針」の 3. に該当する成分では、全国で求められた検出下限値データの 50 パーセント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 (目標とされる濃度は p.2 を参照)。
  - 3) カドミウムは成分分析ガイドラインには記載が無いが、無機元素の測定方法のマニュアルに示されているので、ここで目標検出下限値を設定した。
- \*を付した成分は実施が望まれる実施推奨項目である。

(注 3.1-1) 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。装置の持つ感度はフラクシオンによって違いはないと考えられるが、p.1 の「目標検出下限値の設定方針」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、フラクシオンによって異なる数値を設定している。

(注 3.1-2) 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、p.3 の「3. 成分分析ガイドラインの追加候補物質の目標検出下限値」に示したとおり、スズの目標検出下限値の暫定値として、0.1 ng/m<sup>3</sup> を設定する。

### 3.2 検出下限値、定量下限値の測定

#### (1) 装置検出下限、装置定量下限

条件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行うものである。

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。5回以上測定して、その標準偏差（ $s_i$ ）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3.2-1）

$$\text{装置検出下限} = 3 s_i \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{等})$$

$$\text{装置定量下限} = 10 s_i \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{等})$$

#### (2) 方法検出下限、方法定量下限

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による分析操作上の工程に起因するものである。

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（ $s_m$ ）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。

$$\text{方法検出下限} = 3 s_m \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{等})$$

$$\text{方法定量下限} = 10 s_m \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{等})$$

(1)および(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（注3.2-1）（注3.2-2）。PM<sub>2.5</sub>中の成分濃度はこの検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらとの大小関係が分かる形で報告する。検出下限値が目標検出下限値を上回る時には、試薬、器具、機器等をチェックして、目標検出下限値以下になるように調整する（注3.2-3）。

装置検出下限、装置定量下限は使用する測定機器や条件によって異なるため、機器の分析条件を設定した場合等必要に応じて1回以上測定し、十分に低いことを確認する。感度の低下が見られた場合や、測定条件の変更等があった場合には、再度(1)の操作を行う必要がある。

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。

対策を講じた上でも検出下限値が目標検出下限値を上回った場合、次のように結果を報告する。（注3.2-4）

(a) 検出下限値が目標検出下限値を上回った場合でも、試料の測定値（大気濃度）が検出下限値以上であれば、試料の測定値（大気濃度）は通常通りに報告すればよい。

(b) 検出下限値が目標検出下限値を上回った場合、試料の測定値（大気濃度）が検出

下限値未満であれば、大気濃度は検出下限値未満であることを報告し、目標検出下限値を超えていることのフラグ（目印）を付記すること。（注 3. 2-5）

（注 3. 2-1）ICP/MS 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、所定の操作により分析を行ったときのカウント値が 100 cps 程度あれば、繰り返し分析を 5 回以上行って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 ( $s_i$ ) 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、3.1 において設定した目標検出下限値で最も低い値は 0.02 ng/m<sup>3</sup> であり、仮にこの濃度の試料を 24 m<sup>3</sup> 採取したフィルタ全量を分解後に酸で 50 mL に調製した場合の試験液濃度は約 0.01 ng/mL となる。

（注 3. 2-2）炭素成分では、方法検出下限、方法定量下限から求める。

（注 3. 2-3）検出下限値及び定量下限値が目標検出下限値及び目標定量下限値を上回る場合には、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)において繰り返し分析を行う標準溶液は、目標検出下限付近に相当する低濃度のものを使用する。（繰り返し分析に使用する標準溶液等の濃度が高いことで、標準偏差も高くなり、結果として下限値が高くなる場合がある）
- ブランクの管理（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、操作中の雰囲気からの汚染防止、試薬の純度等）
- フィルタあたりの試料採取量を多くする（吸引速度の速い採取サンブラを使用する。このとき PM<sub>2.5</sub> 分粒部に適した速度であることに注意する）。
- 前処理における抽出液量、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与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しも下限値は下がらない。

（注 3. 2-4）下限値が高くなることで有用なデータが得られなくなるので、目標下限値を達成できるように努める必要がある。重要管理項目となる成分ではとくに注意を要する。

（注 3. 2-5）報告様式を改訂し、測定値にフラグ等を付与する欄を設ける予定であるが、現行の報告様式では、備考欄を活用する。

### 3.3 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、分析機器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。また、器具、試薬、操作工程等の変更や汚染の発生等、測定条件や測定環境の影響を受けるので、一連の測定毎にその都度行わなければならない。

5 試料以上の操作ブランク用フィルタについて所定の操作により各測定対象成分の操作ブランク値を求める。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、大きくなった場合でも、操作ブランク値の標準偏差から求めた検出下限値（大気濃度換算値）が目標検出下限値を下回ればよい。これらを満たさない場合には、使用したフィルタ、前処理、分析装置、分析環境等を十分にチェックし、操作ブランク値を低減した後、再測定する。

### 3.4 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正（注 3.4-1）

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料分析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分析し、トラベルブランク値とする。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに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、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、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試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。トラベルブランク試験は、調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等と見なされる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 試料以上行い、その平均値及び標準偏差 ( $s$ ) を求めて以下のように測定値の補正を行う。なお、この 3 試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

(1) トラベルブランク値の平均値（以降「トラベルブランク値」という）が操作ブランク値と同等とみなせる時は、移送中の汚染は無視できるものとして、試料（試験液等）の分析値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。試料の大気濃度は 3.2 で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらとの大小関係が分かる形で報告する。

(2) 移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、試料（試験液等）の分析値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算し、検出下限値や定量下限値はトラベルブランク値を測定した時の標準偏差 ( $s$ ) から求める。試料の大気濃度はこの検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらとの大小関係が分かる形で報告するが、次の点に注意する。

(2-1) トラベルブランク値による検出下限値が目標検出下限値を下回っていれば、測定結果を通常通りに報告する。

(2-2a) トラベルブランク値による検出下限値が目標検出下限値を上回った場合でも、試料の測定値（大気濃度）が検出下限値以上であれば、試料の測定値（大気濃度）は通常通りに報告する。

(2-2b) トラベルブランク値による検出下限値が目標検出下限値を上回った場合、試料の測定値（大気濃度）が検出下限値未満であれば、大気濃度は検出下限値未満であることを報告し、目標検出下限値を超えていることのフラグ（目印）を付記すること。（注 3.4-2）（注 3.4-3）（注 3.2-5）

次の調査のために、汚染の原因を発見して取り除くこと。

(注 3.4-1) トラベルブランクは、汚染等を予測して事前に輸送方法の検討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が保てていれば、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ので、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 3.4-2) 4 季 2 週間で行われる調査期間において、トラベルブランクは季節毎に代表して 1 回行われることが多い。このトラベルブランクに汚染があり、その下限値が目標下限値を上回った場合、その季節の全データが参考値的な扱いとなり、解析等に使用するデータが欠落するため、汚染防止に努める必要がある。あらかじめ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 3.4-3) 成分測定マニュアルでは、再度試料採取を実施することとなっていたが、ここでは測定値に備考を付け、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した。試料採取をやり直すことは実質上困難であることが多いためである。

現状の成分測定のモニタリングでは、各季節において 2 週間の測定が実施され、その間にトラベルブランク試験も実施されるが、トラベルブランクの汚染の事実やそれによる下限値が求まるのは分析が行われた後であり、調査時期を超過していることが多いためである。

また、測定結果を用いた発生源等の解析には同一日に実施された全成分の測定値が必要であるため、あるひとつの成分が目標下限値を満たさなかった場合に、該当する成分のみ再測定を実施してもその測定値の利用価値は少なく、一方で全成分を再測定することは費用負担が大きい。

### 3.5 二重測定

試料採取及び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し、定量下限値以上の濃度の各測定対象成分について、両者の差が 30%以下であることを確認する（個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する）。差が大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則

として欠測扱いとする。このような場合には、次回の調査のために、捕集流量、系の漏れの有無、分析機器の安定性等種々の必要事項についてチェック、改善する。(注 3.5-1)

二重測定は、その必要性に応じて、一連の試料採取において試料数の 10%程度の頻度で行うとよい。

(注 3.5-1) 成分測定マニュアルでは、再度試料採取を実施することとなっているが、ここでは欠測として扱うこととした。試料採取をやり直すことは注 3.4-3 と同様に、実質上困難であることが多いためである。ただし、再度試料採取を行うことを否定するものではない。なお、分析試料が残っている限り、再分析を行うことが望ましい。

### 3.6 装置の感度変動

10試料に1回以上、検量線の間程度濃度の標準溶液等を測定して、その感度の変動が、検量線作成時に比べて $\pm 20\%$ 以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。感度変動が $\pm 20\%$ 以内であれば感度補正を行い、 $\pm 20\%$ を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、検量線を再度作成してそれ以前の試料の再測定を行う。さらに、保持時間については、分離カラムの劣化等の場合のように徐々に保持時間が変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間に変動(通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上)する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

(変更無し)

### 3.7 条件の検討及び測定値の信頼性の確認

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。

標準物質は、その物質中の測定対象となる各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、測定システムを総合的に校正するために、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、用いた分析方法の妥当性を検定することができる。

(変更無し)

### 3.8 その他 (フィールドブランク)

フィールドブランクについては、捕集法にその記載があるが、各分析法には記載されていない。捕集法における記載は次の通りである。

「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、試料の捕集前後にフィルタが測定場所に放置されることになる。このような装置を用いる場合にはフィールドブランクを行い、試料の汚染の有無を把握することが必要である。フィー

ルドブランク用のフィルタは捕集用と同一ロットを用いる。このフィルタを自動フィルタ交換装置にセットしておき、24 時間程度経過した後に回収する。試料の捕集を行わない以外は、試料フィルタと同様に取り扱う。フィールドブランク用フィルタは、調査地域、調査時期、輸送方法などについて同等と見なせる一連の試料捕集において、準備するフィルタの 10%程度の枚数で、少なくとも 3 枚以上を確保する。」

フィールドブランクを実施した場合の測定値の算出及び報告は、次のように行う。

(1) フィールドブランク値の平均値（以降「フィールドブランク値」という）が操作ブランク値と同等とみなせる時は、試料（試験液等）の分析値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。試料の大気濃度は 3.2 で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらとの大小関係が分かる形で報告する。

(2) フィールドブランクに汚染があり、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、試料（試験液等）の分析値からフィールドブランク値を差し引いて濃度を計算する。検出下限値や定量下限値は操作ブランク値を測定した時の標準偏差( $s_m$ )から求めてよい。試料の大気濃度はこの検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらとの大小関係が分かる形で報告するが、3.2(a)または(b)に留意する。(注 3.8-1)  
(注 3.8-2)

(注 3.8-1) フィールドブランクは、測定場所に放置される時間が長いことによるガス状成分の吸着による汚染や、捕集装置内の汚れ等の影響を受ける可能性がある。なお、本文中には「フィールドブランク用のフィルタを自動フィルタ交換装置にセットしておき、24 時間程度経過した後に回収する。」とあるが、ガス状成分の吸着量をより正しく補正するには、装置内にセットしてから回収するまでの時間は、実際に試料フィルタが装置内に留まる時間と合わせるのがよい。

(注 3.8-2) ガス状有機物の石英繊維フィルタへの吸着により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、ここでは検出下限値や定量下限値を、操作ブランク値の標準偏差から求めてよいとした。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の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てよい。

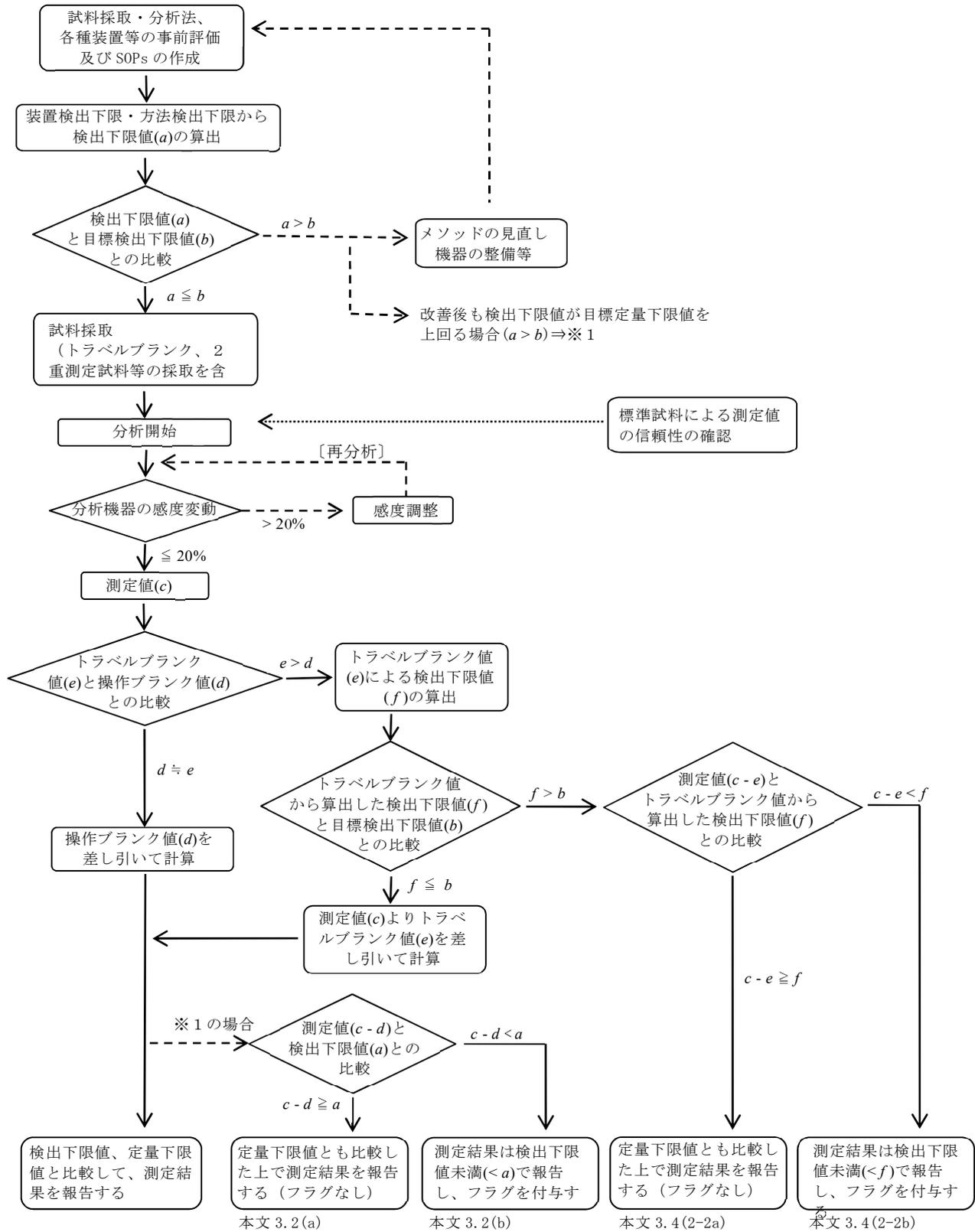
表2 PM<sub>2.5</sub>成分測定マニュアルの精度管理の変更前後の比較の概略

	変更前	変更後
目標下限値	定めていない	表1の通り目標検出下限値を定める
a) 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（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から算出（対象とする成分によって異なる）</li> <li>大きくならないように管理する</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>標準溶液の繰り返し（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から算出（対象とする成分によって異なる）</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>それでも検出下限値が目標検出下限値を超えるような場合には、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して検出下限値未満であることを報告する。</li> </ul>
b) 操作ブランク	<ul style="list-style-type: none"> <li>5試料以上実施する。</li> <li>極力低減を図るように管理する</li> </ul>	<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>
c) トラベルブランク	<ul style="list-style-type: none"> <li>試料数の10%程度の頻度で3試料以上実施する。</li> <li>操作ブランクと比較して汚染がある場合には、ブランク補正はトラベルブランクで行う。その場合、下限値はトラベルブランクから算出する。この下限値が大きく、通常検出できる濃度が不検出となるような場合には、試料採取をやりなおす。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>試料数の10%程度の頻度で3試料以上実施する。</li> <li>操作ブランクと比較して汚染がある場合には、ブランク補正はトラベルブランクで行う。その場合、下限値はトラベルブランクから算出する。この検出下限値が目標検出下限値を超えるような場合には、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して検出下限値未満であることを報告する。</li> </ul>

	変更前	変更後
d) 二重測定	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 試料数の 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、原則として欠測扱いとする。</li> <li>・ 種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料採取を行う。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 試料数の 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、原則として欠測扱いとする。</li> <li>・ 種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料採取を行う。ただし、再度の試料採取が困難な場合には、該当する対象成分の測定値を欠測として扱う。</li> </ul>
e) 装置の感度変動	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 1日に1回以上、標準溶液等を分析する。</li> <li>・ 検量線作成時比べて感度の変動が 20%以内であること（できるだけ 10%以内）。</li> <li>・ 満たさない場合、原因を取り除き、検量線を再度作成してそれ以前の試料の再測定を行う。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 1日に1回以上、標準溶液等を分析する。</li> <li>・ 検量線作成時比べて感度の変動が 20%以内であること（できるだけ 10%以内）。</li> <li>・ 満たさない場合、原因を取り除き、検量線を再度作成してそれ以前の試料の再測定を行う。</li> </ul>

\* 分析項目（分析装置）によっては、内容が異なる場合もある。

# 精度管理の概要図



注) ここでの測定値、ブランク値、下限値等は大气濃度換算値を表している。