

農用地土壤汚染対策地域の指定要件に係る
カドミウムの量の検定の方法に関するガイドライン

平成 24 年 8 月

環境省水・大気環境局土壤環境課

本ガイドラインの策定に当たって

農用地の土壌の汚染防止等に関する法律（昭和 45 年法律第 139 号）に基づく農用地土壌汚染対策地域の指定に当たっては、指定要件に該当するかどうかを判定するため、「農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係るカドミウムの量の検定の方法を定める省令」（昭和 46 年農林省令第 47 号。以下「検定省令」という。）において、農用地の米及び土壌に係るカドミウムの分析方法を定めている。

これらの分析方法については、中央環境審議会の答申（平成 22 年 5 月）において、新たな分析方法の導入とともに、精度管理（quality control）の考え方や留意点などを示した指針等が必要と指摘された。

これを受け、平成 22 年度より技術的な検討を行い、米については原子吸光法に加え、誘導結合プラズマ発光分光分析法、誘導結合プラズマ質量分析法及びこれと同等以上の性能を有すると認められる試験法（以下「同等な試験法」という。）を追加すること、土壌については原子吸光法に加え、誘導結合プラズマ発光分光分析法及び誘導結合プラズマ質量分析法を追加することとし、平成 24 年 8 月 6 日に検定省令を改正・施行した。

本ガイドラインは、改正に伴い、米及び土壌に係る検定の方法に関する精度管理の考え方を示すものである。また、改正に合わせて導入された米に係る同等な試験法について、その妥当性確認方法を示すものである。

本ガイドラインの作成に当たっては、以下の有識者等からなる検討会を設け、ご指導、ご助言をいただいた。

平成 24 年 8 月

環境省水・大気環境局土壌環境課

座長	岡崎 正規	石川県立大学 生物資源環境学部 環境科学科 土壌環境学研究室 教授
	稲垣 和三	独立行政法人産業技術総合研究所 イノベーション推進本部 イノベーション推進企画部 企画主幹
	深見 元弘	宇都宮大学 農学部 名誉教授
	安井 明美	独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所 企画管理部 専門員
	山崎 慎一	東北大学大学院 環境科学研究科 地球物質・エネルギー学研究室 非常勤研究員

<目次>

I. 用語の定義

II. 米に係る検定

i. 精度管理

ii. 同等な試験法の妥当性確認方法

III. 土壌に係る検定

i. 精度管理

I. 用語の定義

本ガイドラインにおいて、用語の定義は次のとおりとする。

- (1) 「選択性」とは、試料中に存在すると考えられる物質の存在下で、分析対象成分を正確に測定する能力をいう。
- (2) 「真度」とは、十分多数の試験結果から得た平均値と採択された参照値との一致の程度をいう。
- (3) 「採択された参照値」とは、a) 科学的原理に基づく理論値又は確定値、b) ある国家、又は国際機関の実験研究に基づく付与値、又は認証値、c) 科学又は技術集団の主催する共同実験研究に基づく合意値、又は認証値、d) 上記のいずれにも拠ることができないときは、その量の期待値、すなわちその測定値の母集団の平均値、のような比較のために容認された標準として役立つ値をいう。
- (4) 「標準物質」とは、一つ以上の規定特性について、十分均質、かつ、安定であり、測定プロセスでの使用目的に適するように作製された物質のことをいう。
- (5) 「認証標準物質」とは、一つ以上の規定特性値について、計量学的に妥当な手順によって値付けされ、規定特性の値及びその不確かさ、並びに計量学的トレーサビリティを記載した認証書が付いている標準物質のことをいう。
- (6) 「精度」とは、指定された条件下で繰り返された独立した試験結果間の一致の程度をいう。
- (7) 「併行精度」とは、同一と見なされる試料の測定において、同一の方法を用いて、同一の試験室で、同一の測定者が同一の装置を用いて、短時間のうちに独立した試験結果を得る条件（併行条件）による測定結果の精度をいう。
- (8) 「室内精度」とは、同一と見なされる試料の測定において、同一の方法を用い、同一の試験室で、測定日、測定者、装置のうち、一つ以上の因子について異なるものを用いて独立した試験結果を得る条件（室内条件）による測定結果の精度をいう。
- (9) 「枝分かれ実験計画」とは、ある因子の全ての水準が、他の全ての因子の一つの水準だけに現れる実験の計画をいう。

II. 米に係る検定

i. 精度管理

1. 趣旨

これは、農用地土壌汚染対策地域の指定要件に係る玄米中のカドミウムの分析における適格な精度管理を実現するため、分析を担当する試験機関等が自ら講ずべき措置等を定めたものである。

2. 内部精度管理 (Internal Quality Control)

(1) 標準作業手順書 (SOP : Standard Operating Procedure) の作成

試験機関においては以下の項目について、作業手順等を文書化しておく。この作業手順書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。

- a) 器具、機材、装置及び試薬の選択と維持管理の方法 (試薬は調製方法を含む)
- b) 試料の準備、保管及び取扱い方法 (標準物質等¹及びブランク試料²を含む)
- c) 前処理操作の手順
- d) 装置の測定条件の設定、調整、操作手順
- e) 測定値の信頼性の評価方法
- f) データの管理及び評価方法

なお、a)、e)、f)については、それぞれ以下の(2)、(3)、(4)に示す項目について、その作業手順等を詳細に記述することが必要である。

(2) 器具、機材、装置及び試薬の選択と維持管理

a) 器具、機材、装置

器具、機材類は、破損しがたいもので、測定を妨害する成分の溶出がなく、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品質・形状のものを選択する。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 (全量フラスコ、メスシリンダー、全量

¹標準物質等：認証標準物質、標準物質及び添加量が明らかな試料をいう。なお、添加量が明らかな試料とは、カドミウムの濃度を基準値又は基準値 (a) と定量下限値 (b) の中点値 $((a+b) / 2)$ に添加・調製した試料のことをいう。

²ブランク試料：カドミウムを含まない試料のこと。ただし、入手が困難な場合にあっては、低濃度のカドミウムを含む試料を使用して差し支えない。

ピペット、メスピペット等)は JIS 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用いる。

b) 試薬

使用する試薬は適切な品質・純度を持つものを準備し、妨害成分を含まないものを使用する。検定省令に定められたものと同等以上であることを確認し、メーカー、製品名、試薬のグレード、保管方法を SOP で規定する。

標準液については、可能な限りトレーサビリティの保証されたものを用いる。

c) 装置の調整

使用する装置は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能となるように調整する。この際、感度、直線性、安定性等の他、測定の不確かさとなる干渉の有無や大きさ、その補正機能・補正方法等、十分信頼できる分析が可能かどうか確認しておく。

d) 検量線の作成の注意点

試料の測定点を包含する濃度範囲で、濃度ゼロに相当する標準液を含む 5 水準程度とする。測定値が検量線の範囲内におさまるように適宜検量線の段階を選択すること。

(3) 測定値の信頼性の評価

a) 定期的に行う精度管理

試験機関においては、以下の項目について、定期的に確認試験を行い、測定値の信頼性を評価するためのデータを記録する。

① 装置検出下限値

検量線の最低濃度程度の標準液について、連続 10 回繰り返し測定を行う。測定値の標準偏差 (s) の 3 倍値を装置検出下限値とする。

② 装置定量下限値

装置検出下限値の算出に用いた標準偏差 (s) の 10 倍値を装置定量下限値とする。

③ 分析方法の検出下限値 (MDL : Method Detection Limit)

ブランク試料について、連続 10 回繰り返し測定を行う。測定値の標準偏差 (s) の 3 倍値を分析方法の検出下限値 (MDL) とする。

④ 分析方法の定量下限値

分析方法の検出下限値の算出に用いた標準偏差 (s) の 10 倍値を分析方法の定量下限値とする。

⑤ 真度の確認

概ね週1回以上、又は測定の都度（週1回未満の頻度で測定する場合）、標準物質1試料について、又は添加量が明らかな試料及びブランク試料それぞれ1試料について測定を実施し、(ア)の評価を行う。また、認証標準物質を用いる場合は1試料について測定を実施し、(イ)の評価を行う。なお、1週当たりの測定等の通常の試料数が20試料を超える場合にあっては、20試料を超えるごとに真度の確認をすること。

この試験は、通常の試料の測定担当者が通常の試料と並行して実施すること。なお、試験頻度は「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について」（平成9年4月1日付け衛食第117号）等に準拠している。

(ア) 標準物質又は添加量が明らかな試料を用いた場合

回収率が表の目標値を満たしていることを確認する。回収率が目標値を満たさない場合には測定等を中止し、原因を究明して改善し、改善措置を講じたのち、通常の試料の測定を行うこと。

表 回収率の目標値

濃度 (mg/kg)	回収率 (%)
0.01 < ~ ≤ 0.1	80 ~ 120
0.1 < ~ ≤ 1	80 ~ 110
1 < ~ ≤ 10	80 ~ 110

出典：食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて(平成20年9月26日付け食安発第0926001号)

(イ) 認証標準物質を用いた場合

測定値と認証値の一致の程度を比較する。評価方法の詳細はERMのアプリケーションノート³を参照のこと。評価方法の概要を以下に示す。

認証標準物質の測定後、平均測定値と認証値との差の絶対値は次のように計算することができる。

$$\Delta_m = |C_m - C_{CRM}|$$

³ European Reference Material's application note 1 Comparison of a measurement result with the certified value (測定結果と認証値との比較)
(http://www.erm-crm.org/ERM_products/application_notes/application_note_1/Documents/erm_application_note_1_japanese.pdf)

Δ_m : 平均測定値と認証値との差の絶対値

C_m : 平均測定値

C_{CRM} : 認証値

Δ_m の不確かさは u_Δ で、これは認証値の不確かさ u_{CRM} と測定結果の不確かさから次のように算出される。

$$u_\Delta = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2}$$

u_Δ : 測定結果と認証値の合成不確かさ

(= Δ_m の不確かさ)

u_m : 測定結果の不確かさ

u_{CRM} : 認証値の不確かさ

※測定値の不確かさ u_m

測定値の不確かさを推定するためには以下に示すようにいくつかの近似が存在する。(実用性の高い順に序列)

(1) 試験室内再現性の標準偏差(室内再現精度)を、 u_m の(おおよその)推定値とすることができる。

(2) 既知の室間再現精度を用いることができる(例えば、室間共同実験の報告書等)。ただし、当該試験室が、引用する報告に参加した試験室と同程度の能力を有することが示せた場合。

(3) 測定の標準偏差を非常に大まかな推定値として用いることができる。ただし、この推定値は一般に、標準不確かさの過小評価になる。

※認証値の不確かさ u_{CRM}

多くの場合、認証書には拡張不確かさ(認証値の不確かさに包含係数(k)を乗じた値)で表記されている。拡張不確かさで示されている場合は、付与されている包含係数(多くの場合 $k=2$)で割った値を認証値の不確かさとする。

約 95% の信頼区間に相当する拡張不確かさ U_Δ は、 u_Δ を通常は 2 に相当する包含係数(k)で乗じて算出される。

$$U_\Delta = 2 \cdot u_\Delta$$

認証標準物質を用いた場合の評価は、 Δ_m を U_Δ と比較する。

$\Delta_m \leq U_\Delta$ の場合は、測定結果と認証値の間に有意差はないということになる。 $\Delta_m > U_\Delta$ となった場合には測定等を中止し、原因を究明して改善し、改

善措置を講じたのち、通常の試料の測定を行う。

<玄米（カドミウム）の認証標準物質 NMIJ CRM 7531-a を用いた場合の評価例>

認証値 = 0.308 ± 0.007 mg/kg、包含係数 $k=2$ の場合、 u_{CRM} は $0.007/2 = 0.0035$ mg/kg となる。

試験室測定の平均値 = 0.309 ± 0.019 mg/kg (10 日間にわたる 10 測定の標準偏差) を認証値と比較する。この場合、測定値の標準偏差を測定数の平方根で割った値が標準不確かさとなる。したがって、 u_m は $0.019/\sqrt{10} = 0.0060$ mg/kg と推定される。

$$\Delta_m = |C_m - C_{\text{CRM}}| = |0.309 - 0.308| = 0.001 \text{ mg/kg}$$

$$u_{\Delta} = \sqrt{u_m^2 + u_{\text{CRM}}^2} = \sqrt{0.0060^2 + 0.0035^2} = 0.0069$$

拡張不確かさ U_{Δ} は $2 \cdot u_{\Delta} = 0.014$ で、これは認証値と測定値の差より大きくなる。したがって、平均測定値と認証値に有意差はないということになる。

⑥ 精度の確認

概ね月 1 回以上、又は少なくとも測定実施の 4 回当たり 1 回以上 (週 1 回未満の頻度で測定する場合)、標準物質等 (1 試料) について少なくとも 5 回以上繰り返し測定を実施し、平均値 (\bar{X}) 及び標準偏差 (s) を次式により求めること。

なお、この試験は「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について」(平成 9 年 4 月 1 日付け衛食第 117 号) に準拠している。

$$\text{平均値: } \bar{X} = (1/n) \sum_{i=1}^n X_i$$

$$\text{標準偏差: } s = \sqrt{(1/(n-1)) \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

ここで、 n は繰り返し回数とする。

標準物質等を 5 回以上測定した各測定値 (X_i , ($i = 1, 2, 3, \dots, n$)) について z スコアを次により算出した場合において、次の各号に該当する場合には測定等を中止し、原因を究明して改善し、改善措置を講じた

のち、通常の試料の測定を行うこと。

$$z_i = (X_i - \bar{X}) / s$$

◎ 測定値の z スコアの値のうち、1つ以上の測定値が $z_i \geq 2$ となった場合

◎ 添加量が明らかな試料の結果が不検出となった場合及びブランク試料から検出された場合

⑦ 管理図による内部精度管理

⑤、⑥に代えて、シューハート管理図を内部精度管理に用いることもできる。 $\bar{X}-R$ 管理図では、一連の分析内の n 個の管理試料測定値の平均値 \bar{X} と測定値の範囲（測定値の最大値－最小値） R を管理指標として、各管理試料の管理限界線を $\pm 3\sigma$ に相当する処置限界線と $\pm 2\sigma$ に相当する警戒限界線の2段階に設定する。一連の分析内の測定値の平均値 \bar{X} と範囲 R の管理限界線は、測定値の総平均値 $\bar{\bar{X}}$ 及び範囲の平均値 \bar{R} から次式で求める。処置限界を超えた場合には測定等を中止し、原因を究明して改善し、改善措置を講じたのち、通常の試料の測定を行うこと。

詳細は、JIS Z 9021 シューハート管理図を参照のこと。

$$\bar{X} \text{ の処置限界} : \bar{\bar{X}} \pm A_2 \bar{R}$$

$$\bar{X} \text{ の警戒限界} : \bar{\bar{X}} \pm A_2 \bar{R} \times 2/3$$

$$R \text{ の上側処置限界} : D_4 \bar{R}$$

$$R \text{ の上側警戒限界} : \{1 + (D_4 - 1) \times 2/3\} \bar{R}$$

表 $\bar{X}-R$ 管理図の管理限界線計算用係数

群の大きさ n	管理限界のための係数	
	A_2	D_4
2	1.880	3.267
3	1.023	2.574
4	0.729	2.282
5	0.577	2.114
6	0.483	2.004
7	0.419	1.924
8	0.373	1.864
9	0.337	1.816
10	0.308	1.777

b) 日常的に行う精度管理項目

① 空試験

空試験は、測定日ごとに1回以上、試料液の調製又は装置への導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために行うものである。

空試験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、空試験値は極力低減化を図る。

② 感度変化等の日常チェック

概ね20試料ごとに1回、又は1日に1回以上（測定試料が20試料以下の場合）、検量線作成の濃度範囲の中間程度の濃度の標準液について測定し、その感度の変動が検量線作成時の感度に比べて±20%以内であることを確認する。これを超えて変動する場合にはその原因を精査し、取り除いた後、当該範囲が代表する試料について再測定する。

(4) データの管理及び評価

a) 測定操作の記録

以下の情報を記録し、整理・保管しておく。

- ① 試料採取の条件及び状況（採取方法、採取地点、採取日時）
- ② 試料液の調製条件
- ③ 装置の校正及び操作
- ④ 測定値を得るまでの各種の数値

b) 有効数字

測定値の有効数字の桁数は2桁とし、測定値を求める際は、その桁数より1桁多く求め、多く求めた1桁について四捨五入するものとする。

ただし、測定値の1桁目が定量限界として求めることのできる位となる場合には、有効数字は1桁とする。

c) 測定値の取扱い

分析データ及び直近の精度管理の結果（精度の確認試験結果から算出される併行精度等）から判断して、農用地土壌汚染対策地域の指定要件である0.4 mg/kg 近傍の値が得られた場合、測定の不確かさを考慮した測定値の評価が可能となるよう、予めSOPに規定した追加の作業を行う。

（追加の作業例）

- 1) 前処理操作から再測定を2回行い、3回の各測定値及びその平均値を報告する。
- 2) 直近の精度管理結果を併記して報告する。

d) 外れ値、欠測値の取扱い

装置の感度の変動が大きい場合は、測定値の信頼性に問題があると判断される。したがって、再測定を行うこと等を示した。このような問題が起これ外れ値や欠測値が多くなると、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく測定結果全体の評価に影響するため、事前のチェックを十分に行う等、外れ値や欠測値を出さないように注意する。また、外れ値や欠測値が出た経緯を十分に検討し、記録に残し、責任者に報告して、その了解のもとに、以後の再発防止に役立てることが重要である。

(5) 精度管理に関する報告

精度管理に関する以下の情報を記録し、測定値と共に報告する。

a) SOP

b) 検出下限値及び定量下限値

c) 真度確認試験結果

d) 精度確認試験結果

e) 日常点検記録

f) 測定操作の記録

- ① 試料採取の条件及び状況（採取方法、採取地点、採取日時）
- ② 試料液の調製条件
- ③ 装置の校正及び操作
- ④ 測定値を得るまでの各種の数値

3. 外部精度管理（External quality assessment）

試験機関における分析方法の性能を確認するために、技能試験等の外部精度管理が実施される場合には積極的に参加するプログラムを選定し、定期的に外部精度管理に参加する。評価結果をフィードバックし、内部精度管理に活かす。

ii. 同等な試験法の妥当性確認方法

1. 趣旨

これは、玄米中に含まれるカドミウムに関する試験法について、検定省令第2条に基づき、別表第1、別表第2及び別表第3に掲げる試験法以外の方法(同等な試験法)によって試験を実施する場合に、各試験機関がその試験法の妥当性を確認するための手順を示すものである。

なお、本妥当性確認方法は、「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」(平成20年9月26日付け食安発第0926001号)等に準拠している。

2. 本妥当性確認方法の対象

検定省令第2条に基づき、同等な試験法によって試験を実施するために、各試験機関において開発した試験法とする。

3. 評価の方法

妥当性を確認する試験法について、以下のパラメータを求め、それぞれの目標値等に適合していることを確認する。

(1) 選択性

試料についてマトリクス中の他金属による定量の妨害⁴がないことを確認する。

妨害となる信号が認められる場合は、対象金属の信号の± 1/10 未満であることを確認する。

(2) 真度

(a) 認証標準物質を用いた場合

濃度及びマトリクスが適切な認証標準物質を分析し、測定値と認証値の一致の程度を比較する。評価方法の詳細はERMのアプリケーションノートを参照のこと。

(b) 添加試料⁵を用いた場合

ブランク試料及びブランク試料に既知の量を添加した試料(添加試料)についてそれぞれ5個以上を試験法に従って定量し、得られた定量値の平均値の差の添加量に対する比を求める。

⁴正の妨害だけでなく負の妨害についても確認する。妨害の確認は、希釈率の変更、測定波長あるいは測定質量数を変更することにより行える。妥当性確認を行った試料と元素組成が大きく異なる検体を試験する際には、試料について選択性を確認すること。

⁵添加試料作製方法：ブランク試料に基準値の1/2レベルの金属を添加する。

真度の目標値は、表のとおりとする。

表 真度の目標値

濃度 (mg/kg)	試行回数 (回)	回収率 (%)
0.01 < ~ ≤0.1	5	80 ~ 120
0.1 < ~ ≤1	5	80 ~ 110
1 < ~ ≤10	5	80 ~ 110
10 < ~ ≤100	5	90 ~ 110
100 <	5	90 ~ 110

(3) 精度

分析対象金属濃度は、基準値濃度の 1/10 ~ 2 倍の範囲の濃度とする。分析対象とする金属を含有する玄米試料又は添加試料について分析を繰り返し、定量値の標準偏差及び相対標準偏差を求め、併行精度及び複数の分析者又は分析日による室内精度を評価する。玄米試料を用いる場合には、あらかじめ十分に均質化する必要がある。試行の回数は5回以上とする。枝分かれ実験に^{注1}より、併行精度と室内精度を同時に評価することが可能である。

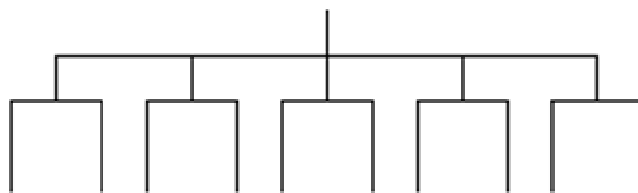
併行精度及び室内精度の目標値は表のとおりとする。

表 精度の目標値

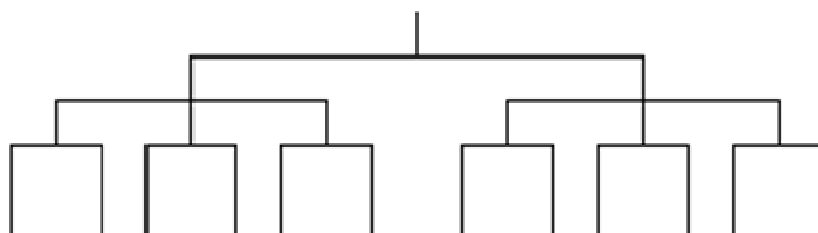
濃度 (mg/kg)	試行回数 (回)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
0.01 < ~ ≤0.1	5	< 15	< 20
0.1 < ~ ≤1	5	< 10	< 15
1 < ~ ≤10	5	< 10	< 15
10 < ~ ≤100	5	< 10	< 15
100 <	5	< 10	< 15

注 1) 室内精度評価のための枝分かれ実験

例 1 分析者 1 名が試料各 2 個を 5 日間分析する実験計画



例 2 分析者 2 名がそれぞれ試料 2 個を 3 日間分析する実験計画



(4) 試料の均質性の確認方法

1 g程度の少量の試料量で試験を実施する場合には、試料をミル等で粉砕し、均質性が確認されたものを用いる。均質性の確認は、少量の試料について繰り返し測定を実施し、定量値の標準偏差を求め、精度を評価する。試行の回数は5回以上とする。目標値は表の併行精度のとおりとする。

表 併行精度の目標値

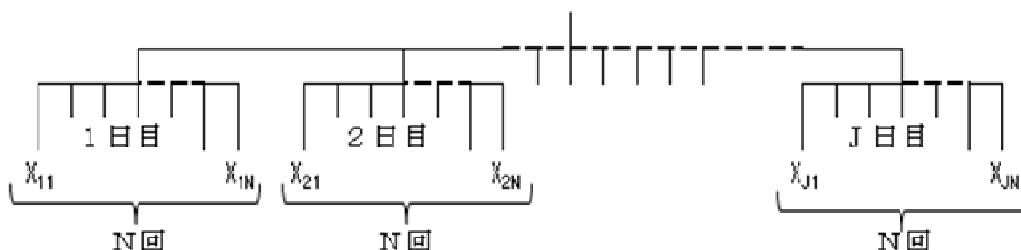
濃度 (mg/kg)	併行精度 (RSD%)
$0.01 < \sim \leq 0.1$	< 15
$0.1 < \sim \leq 1$	< 10
$1 < \sim \leq 10$	< 10

枝分かれ実験の解析方法（参考）

1 一般的な解析方法の考え方

(1) 分析者1名が、同一ロットの食品から作製した添加試料を1日N回、J日間分析する実験計画の場合、枝分かれ実験計画は下記のとおりとなる。

<枝分かれ実験計画>



(2) 一日当たりの試験回数、実験計画日数及び実験計画に従って分析を行い得られた測定値を用いて、一元配置の分散分析による解析を行い、試験法の評価に必要な併行精度及び室内精度を算出する。

<各測定値>

	1日	2日	J日
1回目	X_{11}	X_{21}	X_{J1}
2回目	X_{12}	X_{22}	X_{J2}
3回目	X_{13}	X_{23}	X_{J3}
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
N回目	X_{1N}	X_{2N}	X_{JN}

<一元配置の分散分析表>

変動要因	平方和	自由度	平均平方
日間	S_{RW}	$J - 1$	V_{RW}
併行	S_r	$J(N - 1)$	V_r
合計	S_T	$JN - 1$	

注) 一元配置の分散分析は、市販の統計ソフトや表作成ソフトのツールを用いて、容易に行える。この場合、使用するソフトによって、分散分析表の各用語がこの例示と異なる場合があるので留意すること。

(平方和→変動、日間→グループ間、併行→グループ内等)

各日における母平均の標準偏差を σ_d 、併行標準偏差を σ_r とすると、室内標準偏差は、次のとおり。

$$\text{室内標準偏差} : \sqrt{\sigma_r^2 + \sigma_d^2}$$

また、分散分析の結果から求められる分散の期待値と σ_d 及び σ_r との間には次の関係がある。

$$\begin{aligned} \cdot V_{RW} &= \sigma_r^2 + N \sigma_d^2 \\ \cdot V_r &= \sigma_r^2 \end{aligned} \quad \left(\begin{array}{l} \sigma_d^2 : \text{各日における母平均の分散} \\ \sigma_r^2 : \text{併行分散} \\ N : \text{一日当たりの試験回数} \end{array} \right)$$

従って

$$\begin{aligned} \cdot \sigma_r &= \sqrt{V_r} \\ \cdot \sigma_d &= \sqrt{(V_{RW} - \sigma_r^2) / N} \end{aligned}$$

これらから、併行精度及び室内精度が求められる。

さらに、データの総平均を求め、それぞれの精度の RSD% を算出する。

$\text{併行又は室内精度 (RSD\%)} = \text{併行又は室内標準偏差} / \text{データの総平均} \times 100$

(3) 判定

上記により求められた併行精度、室内精度の RSD% 及び測定値を目標値に照らし、それぞれが目標値に適合しているか否かを確認する。

(4) その他

- ① 内部精度管理で 2 回分析を行ったデータも同様に計算することが可能である。
- ② 分析者 2 名が、それぞれ添加試料を 1 日 2 回、3 日間分析する枝分かれ実験計画 (4 (3) 注 2) の例 2) において、試験者と試験日の効果をそれぞれについて判定する必要がない場合には、上記と同様に一元配置の分散分析により解析することが可能である。

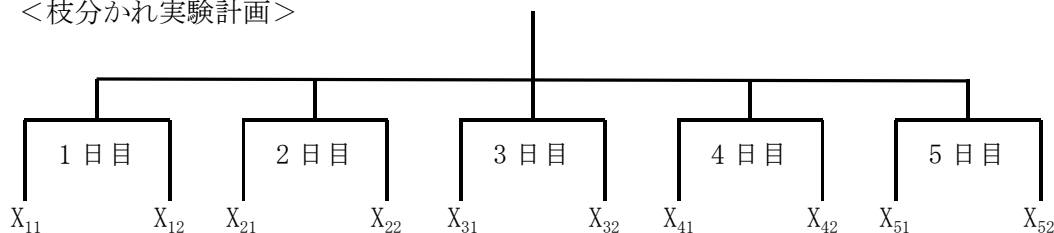
この場合、上記参考例の J は測定者数 (2 名) と日間 (3 日間) の組合せの数 (2 × 3 = 6)、N は 1 日当たりの試験回数 (2) となる。

2 具体的な解析事例

(例題)

分析者 1 名が、同一ロットの食品から作製した添加試料を 1 日 2 回、5 日間分析する枝分かれ実験計画を実施した場合

<枝分かれ実験計画>



<各測定値>

	1日	2日	3日	4日	5日
1回目	0.0485	0.0512	0.0559	0.0391	0.0468
2回目	0.0436	0.0564	0.0587	0.0385	0.0446

(解析)

(1) 一元配置の分散分析を実施し、評価に必要なパラメータ（日間標準偏差及び併行標準偏差）を算出する。

<分散分析表>

変動要因	平方和	自由度	分散の期待値
日間	0.000426636	4	0.000106659
併行	0.000032045	5	0.000006409
合計	0.000458681	9	

各日における母平均の標準偏差を σ_d 、併行標準偏差を σ_r とすると、

$$\begin{aligned} \bullet \sigma_r^2 &= V_r = 0.000006409 & \therefore \sigma_r &= 0.00253 \\ \bullet \sigma_d^2 &= (V_{RW} - \sigma_r^2) / N = (0.000106659 - 0.000006409) / 2 \\ &= 0.000050125 \\ &\therefore \sigma_d &= 0.00708 \end{aligned}$$

従って

$$\begin{aligned} \bullet \text{併行標準偏差: } \sigma_r &= 0.00253 \\ \bullet \text{室内標準偏差: } \sqrt{\sigma_r^2 + \sigma_d^2} &= \sqrt{0.00253^2 + 0.00708^2} = 0.00752 \end{aligned}$$

データの総平均は 0.0483 なので、それぞれの精度の RSD%は、

$$\begin{aligned} \bullet \text{併行精度 (RSD\%)} &= 0.00253 / 0.0483 \times 100 = 5.2\% \\ \bullet \text{室内精度 (RSD\%)} &= 0.00752 / 0.0483 \times 100 = 15.6\% \end{aligned}$$

(2) 判定

各測定値は、 $0.01 < \sim \leq 0.1$ の範囲にあるので、併行精度(RSD%)は < 15 、室内精度(RSD%)は < 20 の範囲になければならない。

上記の結果から、併行精度、室内精度ともにこの目標値に適合しているので、今回、導入しようとする試験法は妥当なものと評価される。

Ⅲ. 土壤に係る検定

i. 精度管理

1. 趣旨

これは、農用地土壤汚染対策地域の指定要件に係る土壤中のカドミウムの分析における適格な精度管理を実現するため、分析を担当する試験所等が自ら講ずべき措置等を定めたものである。

2. 内部精度管理 (Internal Quality Control)

(1) 標準作業手順書 (SOP : Standard Operating Procedure) の作成

試験機関においては以下の項目について、作業手順等を文書化しておく。この作業手順書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。

- a) 器具、機材、装置及び試薬の選択と維持管理の方法 (試薬は調製方法を含む)
- b) 試料の準備、保管及び取扱い方法 (標準物質等及びブランク試料を含む)
- c) 前処理操作の手順
- d) 装置の測定条件の設定、調整、操作手順
- e) 測定値の信頼性の評価方法
- f) データの管理及び評価方法

なお、a)、e)、f)については、それぞれ以下の(2)、(3)、(4)に示す項目について、その作業手順等を詳細に記述することが必要である。

(2) 器具、装置及び試薬の選択と維持管理

a) 器具、機材、装置

器具、機材類は、破損しがたいもので、測定を妨害する成分の溶出がなく、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品質・形状のものを選択する。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 (全量フラスコ、メスシリンダー、全量ピペット、メスピペット等) は JIS に準拠したものを用いて、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用いる。

装置に誘導結合プラズマ発光分光分析装置又は誘導結合プラズマ質量分析装置を用いる場合、試料導入系は、試験液中の懸濁物質による目詰まり

防止を考慮したネブライザー等を選択することが望ましい。

b) 試薬

使用する試薬は適切な品質・純度を持つものを準備し、妨害成分を含まないものを使用する。検定省令に定められたものと同様以上であることを確認し、メーカー、製品名、試薬のグレード、保管方法を **SOP** で規定する。

標準液については、可能な限りトレーサビリティの保証されたものを用いる。

c) 装置の調整

使用する装置は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能となるように調整する。この際、感度、直線性、安定性等の他、測定の不確かさとなる干渉の有無や大きさ、その補正機能・補正方法等、十分信頼できる分析が可能かどうか確認しておく。

d) 検量線の作成の注意点

試料の測定点を包含する濃度範囲で、濃度ゼロに相当する標準液を含む 5 水準程度とする。測定値が検量線の範囲内におさまるように適宜検量線の段階を選択すること。

e) 抽出操作の留意点

試料液の調製において、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて抽出後の懸濁液をろ過する場合には、ろ紙の目詰まりによる測定値の低下を防ぐために、30 分間程度静置した後にろ過の操作を実施する。

(3) 測定値の信頼性の評価

a) 定期的に行う精度管理

試験機関においては、以下の項目について、定期的に確認試験を行い、測定値の信頼性を評価するためのデータを記録する。

① 装置検出下限値

検量線の最低濃度程度の標準液について連続 10 回繰り返し測定を行う。測定値の標準偏差 (s) の 3 倍値を検出下限値とする。

② 装置定量下限値

装置検出下限値の算出に用いた標準偏差 (s) の 10 倍値を装置定量下限値とする。

③ 分析方法の検出下限値 (MDL : Method Detection Limit)

ブランク試料について連続 10 回繰り返し測定を行う。測定値の標準偏差 (s) の 3 倍値を分析方法の検出下限値 (MDL) とする。

④ 分析方法の定量下限値

分析方法の検出下限値の算出に用いた標準偏差 (s) の 10 倍値を分析

方法の定量下限値とする。

⑤ 真度の確認

真度を確認するために、標準液を添加した土壌浸出液（1 試料）及び添加していない土壌浸出液（1 試料）について測定を実施し、回収率を確認する。なお、これは土壌浸出液の測定法の真度の確認である。

⑥ 精度の確認

標準液を添加した土壌浸出液（1 試料）について少なくとも 5 回以上繰り返し測定を実施し、精度を確認する。なお、これは土壌浸出液の測定法の精度の確認である。

b) 日常的に行う精度管理項目

① 空試験

空試験は、測定日ごとに 1 回以上、試料液の調製又は装置への導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために行うものである。

空試験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、空試験値は極力低減化を図る。

② 感度変化等の日常チェック

概ね 20 試料ごとに 1 回、又は 1 日に 1 回以上（測定試料が 20 試料以下の場合）、検量線作成の濃度範囲の中間程度の濃度の標準液について測定し、その感度の変動が検量線作成時の感度に比べて $\pm 20\%$ 以内であることを確認する。これを超えて変動する場合にはその原因を精査し、取り除いた後、当該範囲が代表する試料について再測定する。

(4) データの管理及び評価

a) 測定操作の記録

以下の情報を記録し、整理・保管しておく。

- ① 試料採取の条件及び状況（採取方法、採取地点、採取日時）
- ② 試料液の調製条件
- ③ 装置の校正及び操作
- ④ 測定値を得るまでの各種の数値

b) 有効数字

測定値の有効数字の桁数は 2 桁とし、測定値を求める際は、その桁数より 1 桁多く求め、多く求めた 1 桁について四捨五入するものとする。

ただし、測定値の 1 桁目が定量限界として求めることのできる位となる

場合には、有効数字は1桁とする。

c) 外れ値、欠測値の取扱い

装置の感度の変動が大きい場合は、測定値の信頼性に問題があると判断される。したがって、再測定を行うこと等を示した。このような問題が起これ外れ値や欠測値が多くなると、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく測定結果全体の評価に影響するため、事前のチェックを十分に行う等、外れ値や欠測値を出さないように注意する。また、外れ値や欠測値が出た経緯を十分に検討し、記録に残し、責任者に報告して、その了解のもとに、以後の再発防止に役立てることが重要である。

(5) 精度管理に関する報告

精度管理に関する以下の情報を記録し、測定値と共に報告する。

a) SOP

b) 検出下限値及び定量下限値

c) 真度確認試験結果

d) 精度確認試験結果

e) 日常点検記録

f) 測定操作の記録

- ① 試料採取の条件及び状況（採取方法、採取地点、採取日時）
- ② 試料液の調製条件
- ③ 装置の校正及び操作
- ④ 測定値を得るまでの各種の数値

3. 外部精度管理（External quality assessment）

試験機関における分析方法の性能を確認するために、技能試験等の外部精度管理が実施される場合には積極的に参加することが望ましい。評価結果をフィードバックし、内部精度管理に活かす。