

濃度計量証明事業所の
内部精度管理のあり方
に関する検討報告書

平成 24 年 6 月

一般社団法人 日本環境測定分析協会
水質・土壌技術委員会

目 次

はじめに	1
1.内部精度管理の在り方の検討	2
2.環境省の求める内部精度管理	3
3.内部精度管理手法	7
3.1 内部精度管理手法の検討手順	7
3.2 内部精度管理の一般的事項	7
3.3 内部精度管理例	9
3.4 内部精度管理の実施手順	9
3.5 参考資料	30
4.今後の予定	36
5.参考文献	36
6.水質・土壌技術委員名簿	37

はじめに

各計量証明事業所における内部精度管理は、分析を依頼する側、特に行政からの要請が強くなってきており、社会的にも企業の責任として品質管理の取組の実施が期待されている。それに伴い、ISO9001やISO17025などの規格への取組を開始している事業所も年々増加している。

当委員会では、各事業所での内部精度管理の実施におけるガイドラインとなる資料を提供することを目的として、水質・土壌の分析に係る技術面から内部精度管理の在り方の検討を行った。

分析及び測定の精度管理項目については、基本となるJISの通則、分析化学の基礎及び不確かさに占める割合など管理の必要性の根拠となるものを示すことにより、基礎的な考え方を確認できるものを目指した。

この報告書が、試験所内での適正で効率的な精度管理実施と分析者の育成の一助となれば幸いである。

平成24年6月
一般社団法人 日本環境測定分析協会
水質・土壌技術委員会
委員長 小坂 久仁子

1. 内部精度管理の在り方の検討

本委員会では、平成 20 年度より内部精度管理手法の検討を行ってきた。この目標は、できるだけ多くの分析機関が内部精度管理を実施し、依頼主だけでなく分析結果が影響を及ぼす第三者に対してもその妥当性を示すことができるようにすることとした。

したがって、内部精度管理の方法は、標準作業手順書を作成し、その操作条件を守って実施した結果として出てくる数値を日常的に管理することにした。日常業務の中で分析結果と別に分析精度に係る数値までも管理するのは手間もかかる。しかし分析機関は、報告する値への信頼を向上させるとともに、分析に係る様々な事項の影響を確認できるようにすることが必須であり、これは問題が発生した場合の早期解決につながると考える。

検討中の平成 22 年 7 月に環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室が、「環境測定分析を外部委託する場合における精度管理に関するマニュアル」（以下、本文中「環境省のマニュアル」と略す）を公表した。これは、地方自治体を実施している環境基本法の 16 条調査をはじめ、大気汚染防止法や水質汚濁防止法等の環境監視のための環境測定分析を外部委託する場合の精度管理方法等について示したものである。

本委員会でも、この環境省のマニュアルの内容を確認したが、分析機関によっては記載のとおりの実施が難しい部分もあるため、参考に留めることとし、多くの分析機関で実際の分析業務中にできることを重視した。3 年間にわたる検討結果を平成 22 年度にまとめたので、ここに報告する。

また、多くの分析機関が実施している昭和 46 年環境庁告示第 59 号の項目を例としてとりあげたので、まずは、これを参考にして実施し、各機関独自の管理基準を作成しながら、各機関における現状を確認していただきたい。

2. 環境省が求める内部精度管理

環境省のマニュアルは地方自治体の外部委託を行う担当者向けに作成されており、外部委託の手順（表 2-1 参照）を示している。内部精度管理については、その中の 2.3.2、2.4.2②、2.6.1～2.6.3 及び 2.8 に記載されている。これによると内部精度管理に関する確認は、事前、業務実施期間中及び結果確認時の 3 段階のプロセスで実施される。具体的に確認される事項を表 2-2-1～2-2-3 に整理した。また、内部精度管理で実施される試験項目の頻度については、主なものを表 2-3 に示した。

表 2-1 環境測定分析の外部委託に関する手順

手順	確認事項等	記載箇所
委託候補機関に関する情報収集・絞り込み	環境測定分析機関の業務内容、所在地等	2.2
委託候補機関への事前調査	実施体制（測定方法等の整理、従事者、機器等）	2.3.1
	内部精度管理体制（内部精度管理の規定等）	2.3.2
	外部精度管理調査への参加と結果	2.3.3
業務仕様書等の作成	委託内容（業務内容）	2.4.1
	精度管理の観点からの要求事項	
	・実施計画書等の提出	2.4.2①
	・ 内部精度管理の実施	2.4.2②
	・外部精度管理への参加	2.4.2③
	・試料採取への立会の協力	2.4.2④
	・試験室への立入の受入	2.4.2⑤
・異常値への対応	2.4.2⑥	
業務仕様書等に基づく委託機関の選定	入札（指名競争入札又は一般入札）等による	2.5
委託期間中における調査・確認(実施計画書の確認等)	実施計画書等の確認	
	・実施体制	2.6.1
	・ 内部精度管理の実施方法の確認	2.6.1
	・外部精度管理の参加予定の確認	2.6.1
	試料採取への立会	2.6.2
試験室への立入	2.6.3	
委託期間中における調査・確認(外部精度管理調査)	委託元が実施する外部精度管理	2.7
結果の確認	・適切な操作であるかの確認	2.8
	・分析結果の妥当性の確認	2.8
	・異常値への対応	2.8

出典：「環境測定分析を外部委託する場合における精度管理に関するマニュアル」
環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室（平成 22 年 7 月）

表 2-2-1 内部精度管理に関する確認事項（業者選定前）

確認項目	確認内容
内部精度管理に関する規定	<ul style="list-style-type: none"> ● 内部精度管理の方法、実施頻度等(備考 2)を規定しているか、規定内容は適切か ● 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、規定内容は適切か
内部精度管理の実施実績とそれぞれの結果の評価	<ul style="list-style-type: none"> ● 規定に従った方法、頻度で実施しているか ● 規定に従って、結果を適切に評価しているか

表 2-2-2 内部精度管理に関する確認事項（業務実施期間中）

実施段階	確認項目	確認内容
実施計画書作成	内容および回数	<ul style="list-style-type: none"> ● 精度管理に関する試験（備考 2）を業務仕様書と同様に実施することになっているか
	評価基準	<ul style="list-style-type: none"> ● 適切な評価基準（下記参照）等となっているか ・ 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 ・ 標準液又は標準ガスのファクターは適切か ・ 検量線の範囲と直線性は適切か ・ 二重測定の違いの評価基準は適切か ・ チェック標準液又は標準ガスの測定値の評価基準は適切か ・ 回収率の評価基準は適切か ・ 既知濃度の範囲内か ・ 検出下限値は仕様書を満足しているか
試料採取	採取方法	<ul style="list-style-type: none"> ● 実施計画書どおり実施しているか ● 必要に応じて二重測定や再分析の分も採取しているか
分析中	内部精度管理の実施	<ul style="list-style-type: none"> ● 実施計画書どおりに内部精度管理調査（表 8）を実施しているか
	内部精度管理の結果	<ul style="list-style-type: none"> ● 精度管理調査の結果は得られているか
	是正処置	<ul style="list-style-type: none"> ● 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

表 2-2-3 内部精度管理に関する確認事項（結果確認時）

確認項目	確認内容
適切な操作であるかの確認	<ul style="list-style-type: none"> ● 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（表 2-3）が行われ、それらの結果は評価基準を満足しているか。
分析結果の妥当性の確認	<ul style="list-style-type: none"> ● 下記を考慮して、分析結果は妥当であるか <ul style="list-style-type: none"> ・ 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 ・ 測定方法 ・ その他
異常値への対応	<ul style="list-style-type: none"> ● 分析結果が実施計画書で定義している異常値（下記の異常値例参照）に該当するか <ul style="list-style-type: none"> ・ 基準値等を超過 ・ 過去の結果と比較して異なる（例えば、過去 5 年間の平均値の 3 倍を超過） ・ その他の定義 ● 異常値であるかを確認する <ul style="list-style-type: none"> ・ 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

出典：「環境測定分析を外部委託する場合における精度管理に関するマニュアル」

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室（平成 22 年 7 月）

表 2-3 内部精度管理項目の実施頻度

項目	実施頻度
★操作ブラン ク試験	試料の前処理又は分析機器への導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の測定に支障のない測定環境を設定し、測定値の信頼性を確保するために行われるもので、分析毎又は 10 試料を超える場合は 10 試料に 1 回程度行う。
トラベルブラ ンク試験	試料採取準備時から試料測定時までの汚染の有無を確認するために行うもので、採取操作以外は試料と全く同様に扱い、試験室に持ち運んだものを測定する。トラベルブランクは、一般に大気試料（一般環境大気及び排出ガス）で実施されている。
標準液又は標 準ガスのファ クターの確認	標準液又は標準ガスの濃度を正確に表すための係数（表記濃度と実際の濃度のズレを表す）で、標準液又は標準ガスを測定し、ファクター（実際の濃度/表記濃度）を確認するもので、分析毎に行う。
★検量線の確 認	標準液又は標準ガスを測定し、物質の量、濃度と測定値との関係を示す検量線であり、分析毎の作成又は確認（検量線を用いる測定）を行う。
★二重測定	試料分取から測定まで、同一条件の操作で 2 回以上反復して行い、定量下限値以上の濃度の調査対象物質について両者の測定値についての平均値との差がどの程度かを確認するものであり、分析毎又は 10 試料を超える場合は 10 試料に 1 回程度行う。
チェック標準 液又は標準ガ スの測定	分析機器の再現性を確認するために使用する濃度既知の標準液又は標準ガスを測定し、検量線の傾きが大きく変化していないかを確認するもので、20 試料に 1 回（検量線を用いる測定）程度行う。
回収率	試料への標準液又は標準ガスの添加（分析対象物質又はサロゲート物質）について所定の測定操作を行い、回収率を求めるもので、委託期間内に 1 回以上及び測定者が変わった場合はその都度行う。
濃度既知試料	認証標準物質等の含まれている測定対象項目の濃度が正確に求められている環境試料について所定の測定操作を行い、回収率を求めるもので、委託期間内に 1 回以上及び測定者が変わった場合はその都度行う。
★検出下限値 及び定量下限 値	測定範囲の下限に近い標準液又は標準ガスの繰り返し測定値で得られた標準偏差により検出下限値（及び定量下限値）を求めるもので、分析毎に行う。（各地方自治体では、資料の提出でなく、下限値を事前に指定しているものが多い）
★生データ	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）であり、分析毎に行う。

出典：「環境測定分析を外部委託する場合における精度管理に関するマニュアル」

環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室（平成 22 年 7 月）

★：委託候補機関又は委託機関への調査・確認する事項のうち、1. 4 参考とした資料例(1)及び(2)に掲げる地方自治体へのアンケート調査等（以下「地方自治体へのアンケート調査等」という。）の結果、委託元の半数程度以上で既に実施している事項。

3. 内部精度管理手法

3.1 内部精度管理手法の検討手順

内部精度管理手法の検討にあたり、以下の事を基本に設定した。

- 初めて分析を実施する人にもわかる内容とする。
- 日常的な分析操作から得られる数値を管理する方法を提示する。
- 分析手法毎(滴定、吸光度、ICP、他)に具体例を示し提案する。
- 対象とする範囲は水質分析項目として、溶出試験等は除く。
- 試料の保管、固定方法については、別の機会の課題とする。
- 分析の精度管理に必要な人の能力についても除外する。

内部精度管理手法の検討の手順は、まず、分析フローから分析結果に影響する項目を抽出し、内部精度管理で管理すべき項目を選択した。そして、その頻度、分析結果採用の可否を判定する基準及びその根拠について検討を行った。表 3-1 に内部精度管理すべき一般的事項を整理した。

具体的な分析項目は、昭和 46 年環境庁告示第 59 号の分析項目をとりあげ(表 3-2)、表 3-1 の事項及び項目毎に特記すべき事項等の検討を行った。検討結果は、各分析項目について分析フロー図のほかに、管理すべき項目、方法、注意事項などを整理し、表 3-3～3-12 にまとめた。

3.2 内部精度管理の一般的事項

環境省の要求する内部精度管理項目も参考にしながら、多くの分析項目に共通する事項をまとめたものが、表 3-1 である。区分を測定と維持に分け、測定については 6 項目、維持については 4 項目を取り上げ、それぞれの確認事項を示した。

表 3-1 内部精度管理の一般的事項

区分	項目	確認事項
測定	操作ブランクの実施	バッチ毎に1回以上の測定
	検量線の確認	相関係数は0.995以上
		検量線の点数はゼロを含めて4段階程度
	二重測定	試料分取から測定まで、同一条件の操作で2回以上反復して実施
	感度変動の確認	<ul style="list-style-type: none"> 検量線中間付近濃度の標準溶液を10試料毎に測定 感度変動が±20%の範囲内を超える場合は標準液を新たに調製、試料を再測定
		1ロットが10試料に満たない場合はロットの前後で測定
回収率の確認	回収試験	
定量下限値の確認	<ul style="list-style-type: none"> 定量下限値に相当する標準液のピークがS/N=10以上であることを確認する（日常） 定量下限値は5試料以上のブランクの標準偏差の10倍、又は検量線作成時の最低濃度の標準溶液を5回以上繰り返して測定したデータの標準偏差の10倍（定期） 	
維持	機器管理	①定期検査の実施 機器の取扱い説明書に従った性能検査 頻度や検査項目は機器により異なる ②日常点検の実施 分析するうえで必要な点検項目をリストアップし、実施する
	試薬管理	可能な限り JCSS を使用
		保管期限の設定
		使用する試薬のグレード
	室内管理	室内温湿度管理
		<ul style="list-style-type: none"> 試料間汚染等がないよう作業区画を分離する 温湿度を記録（基準なし）する
	試料管理	電圧変動±10%以下
保管庫(冷蔵庫) 温度管理 試薬棚、試薬庫など試薬保管場所の確保、試薬試料保管場所の汚染防止		

3.3 内部精度管理例

内部精度管理の検討は、分析頻度が高いと考えられる環境基本法の16条調査(環境基準)の項目から選定して実施した(表3-2)。各分析項目について分析フロー図と内部精度管理項目、管理頻度、採用の可否判定の基準及びその根拠等を例として掲載した(表3-3~3-12)。

管理する項目の可否判断は補足および課題の記載を参考にして、各分析機関ごとに基準を決めて行うことになる。このほか3.5参考資料には、COD_{Mn}、SSおよびVOCの繰り返し測定の結果の例などを掲載した。

表3-2 例一覧

No.	項目名
例1	COD _{Mn}
例2	SS
例3	ひ素
例4	鉛
例5	水銀
例6	シマジン
例7	チウラム
例8	VOC
例9	窒素(NO ₂ +NO ₃)
例10	ふっ素

3.4 内部精度管理の実施手順

例を参考にしながら、実際に内部精度管理を実施する手順を以下に示す。

1) 標準作業手順書の作成または内容の確認

日常的に実施している分析項目については、ほとんどの機関で分析フローや標準作業手順書が作成されている。改めて公定法の条件に従って作成されているかを確認し、標準作業手順書を必要に応じて改訂する。

2) 分析結果や精度に大きな影響を及ぼす操作の確認

標準作業手順書の中で、分析結果や精度に大きな影響を及ぼす操作を確認する。

3) 分析結果や精度に大きな影響を及ぼす操作について、その影響が表れる値の確認

2) の影響が表れる値を確認する。

4) 現状調査(データ取り)

ある期間中3)のデータ取りをして、各機関固有の値がどの範囲にあり、何の影響で変化するかを確認する。

5) 基準設定

分析操作が適切であったと考えられる分析結果から、妥当と見なされる内部精度管理基準を定める。

6) 基準を満足しない場合の対処方法の検討

内部精度管理を実施し、基準に満たない場合の対処方法を検討する。

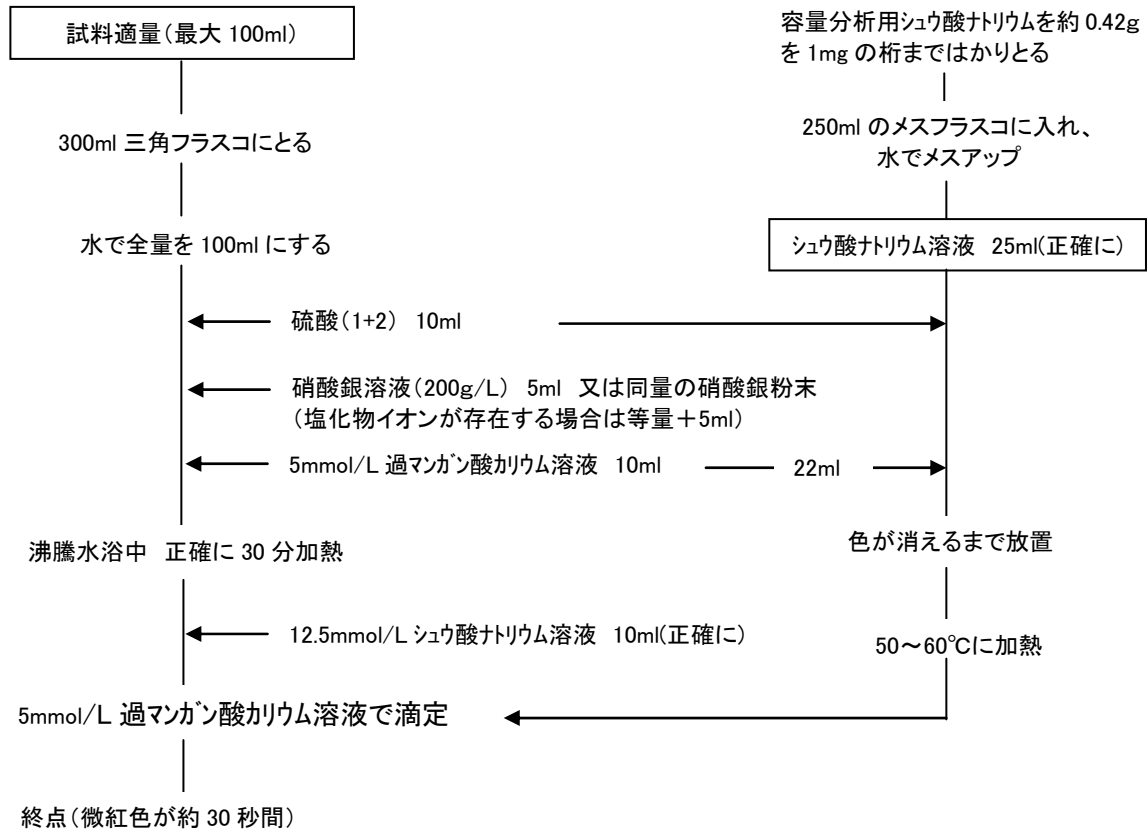
7) 基準を満足しない場合の対処方法の設定

6) の場合の対処方法を設定する。

例1 COD_{Mn}分析フローチャート

100°Cにおける過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(COD_{Mn}) JIS K 0102.17

酸化剤として過マンガン酸カリウムを加え沸騰水浴中で 30 分反応させ、その時消費した過マンガン酸カリウムの量から相当する酸素消費量に換算して表す (mgO/L)



* 4.5 ± 1.0 ml となる値を採用

ファクターの計算

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{25}{250} \times \frac{1}{x \times 0.001675}$$

a: シュウ酸ナトリウムの量 (g)

b: シュウ酸ナトリウムの純度 (%)

x: 滴定に要した 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液 (ml)

COD 値の計算

$$\text{COD}_{\text{Mn}}(\text{mg/L}) = (a - b) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2$$

a: 滴定に要した 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液 (ml)

b: ブランクの滴定値 (ml)

f: 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

V: 試料量 (ml)

0.2: 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液 1ml の酸素相当量 (g)

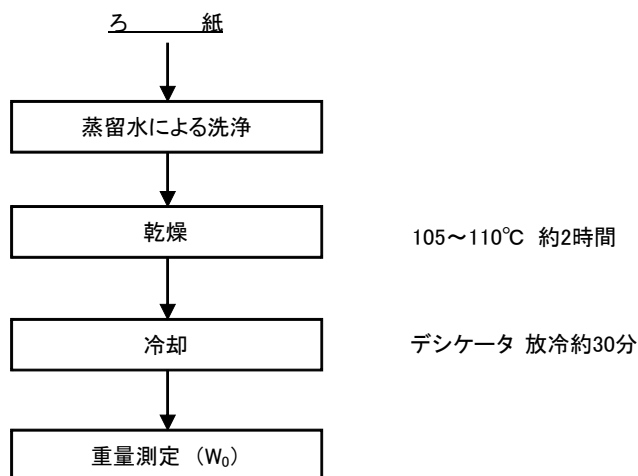
表 3-3 COD_{Mn}の内部精度管理項目

項目		共通	個別	COD _{Mn}	補足および課題	出典	
測定方法				JIS K0102 17. 100℃における過マンガン酸カリウムによる 酸素消費量			
検量線の種類				—			
測定	空試験の実施	○	○	水100mLを用いた試験(空試験):1日1回、又は バッチ毎に必ず実施する。(JIS K0102)	シュウ酸ナトリウム溶液のファクターを過マンガン酸 カリウム溶液よりも若干高く設定する必要がある。 出典では過マンガン酸カリウムの消費量が0.5~ 1.5mL程度であることが望ましいとされる。	詳解工場排水 試験方法 改 訂4版(日本規 格協会)	
	硝酸銀添加量 (塩化物イオンの マスキング)の 確認		○	等量点より、一定量多く硝酸銀溶液が添加されてい ることを確認する。目視により白濁が残っている場 合は測定値が高くなることから、注意する。定期的 に塩化物イオン濃度を測定し、添加量の確認を行 う。	残存する塩化物イオンの濃度は測定値に影響す る。また、過剰な硝酸銀も測定値に影響を及ぼすた め、適切な添加量となるように管理する。(別紙デー タ参照)		
	標準試料 の分析		○	L-グルタミン酸(105℃、3時間乾燥)0.600gを約 60℃の水300mLに溶かし、冷後、ラクトース水 物(80℃、3時間乾燥)0.120gを溶かし、水で 1000mLとし、これを標準原液とする。この標準溶液 100mLを水で1000mLとしてCOD _{Mn} 標準試料液と して用いる。この溶液のCOD _{Mn} 値は10±0.5mgO/Lで ある。	標準試料液は濃度を2倍や1/2にしても、COD _{Mn} 値 は2倍又は1/2にならないので注意する。	詳解工場排水 試験方法 改 訂4版(日本規 格協会)	
	二重測定 の実施		○	○	約10検体毎に1検体実施することが望ましい。繰り 返し分析の差が、平均値の10%以内。ただし、定量 下限値付近の場合は20%以内。	繰り返し分析の精度の確認	
	その他			○	CODは規格試験であり、調製試薬と試験温度、試 験時間が分析値に大きく影響するため、より厳密に 規格に沿った試験操作が求められる。また、分析値 に真値(正確な標準品)は存在しないため、精度確 認は分析値の変動の把握等から総合的に行う必要 がある。		
維持	機器管理		○	○	水浴: 試料を入れた後に、引続いて沸騰状態を保て ること。(JIS K0102)	数値(指標)が無い。出典では、水125mLを入れた 三角フラスコ内部温度が4~5分で90℃、7~10分で 95℃以上(いずれもサーミスタ温度計による)とな ることが目安とされている。試料投入数が多い場合 でも温度が保てるか確認する必要があるだろう。	詳解工場排水 試験方法 改 訂4版(日本規 格協会)
			○	○	ピュレット: 必要であれば校正を行う。		JIS K 0050附 属書5
	試薬管理			○	過マンガン酸カリウム溶液の標定: 設定期間毎に行 うこと。 なお、規格では過マンガン酸カリウム溶液のファク ターはなるべく10.95~1.05)に近いものを使用す ることとなっている。	出典では調製溶液は長期的に徐々に濃度が減少 するため、約1週間程度の間隔で行うこととされて いる。 また、しゅう酸ナトリウムの濃度は正確に求める必 要はないが、規格では過マンガン酸カリウム溶液の モル濃度の2.5倍よりわずかに高いモル濃度に調製 することとなっている。(出典では水100mLに対して 試験を行ったときの過マンガン酸カリウム溶液の滴 定量が0.5~1.5mL程度になるような濃度が適当と されている。)	詳解工場排水 試験方法 改 訂4版(日本規 格協会)
			○	○	試験水(希釈水)の確認: COD値に影響を与える物 質を含んでいないことを確認する。試験水100mLを 用いたとき、加熱操作有り無しによる過マンガン酸 カリウムの消費量の差が0.15~0.20mL程度である こと。(JIS K0102)	バッチ毎又は試験水のロット毎に実施する。	

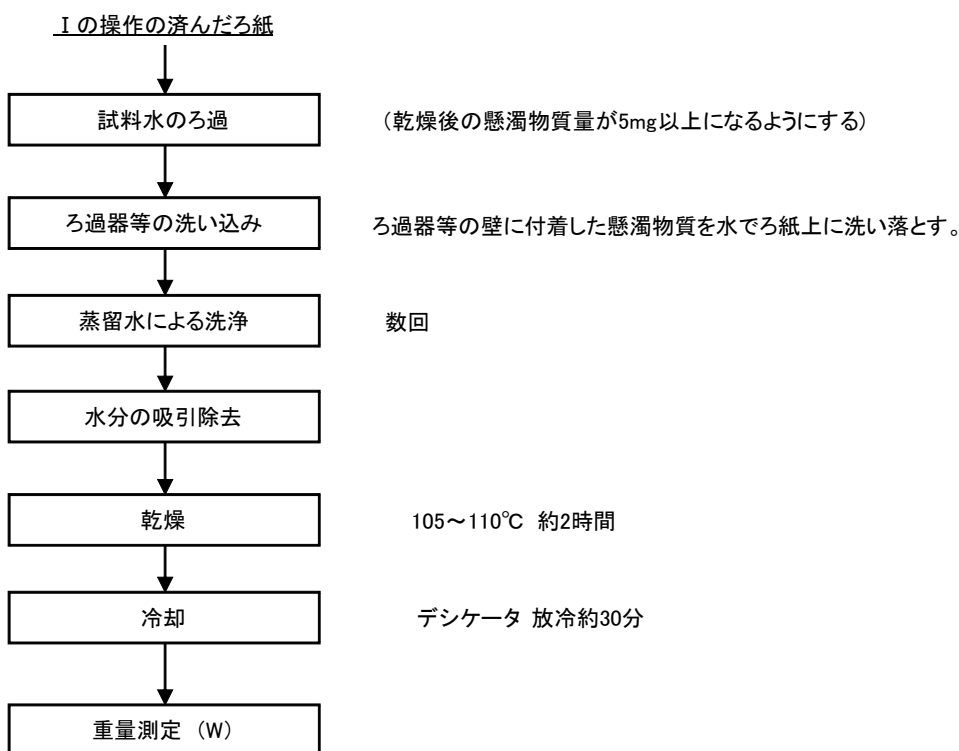
例2 SS分析フローチャート

(昭和46年環境庁告示59号付表2)

I. 準備操作



II. 試験操作



* ろ紙は時計皿に置き、乾燥、冷却、重量測定 of 各操作を行なう

計算式

$$SS \text{ (mg/L)} = (W - W_0) \times 1000/V$$

W: 懸濁物質を含んだろ紙及び時計皿の重量(mg)

W₀: ろ紙及び時計皿の重量(mg)

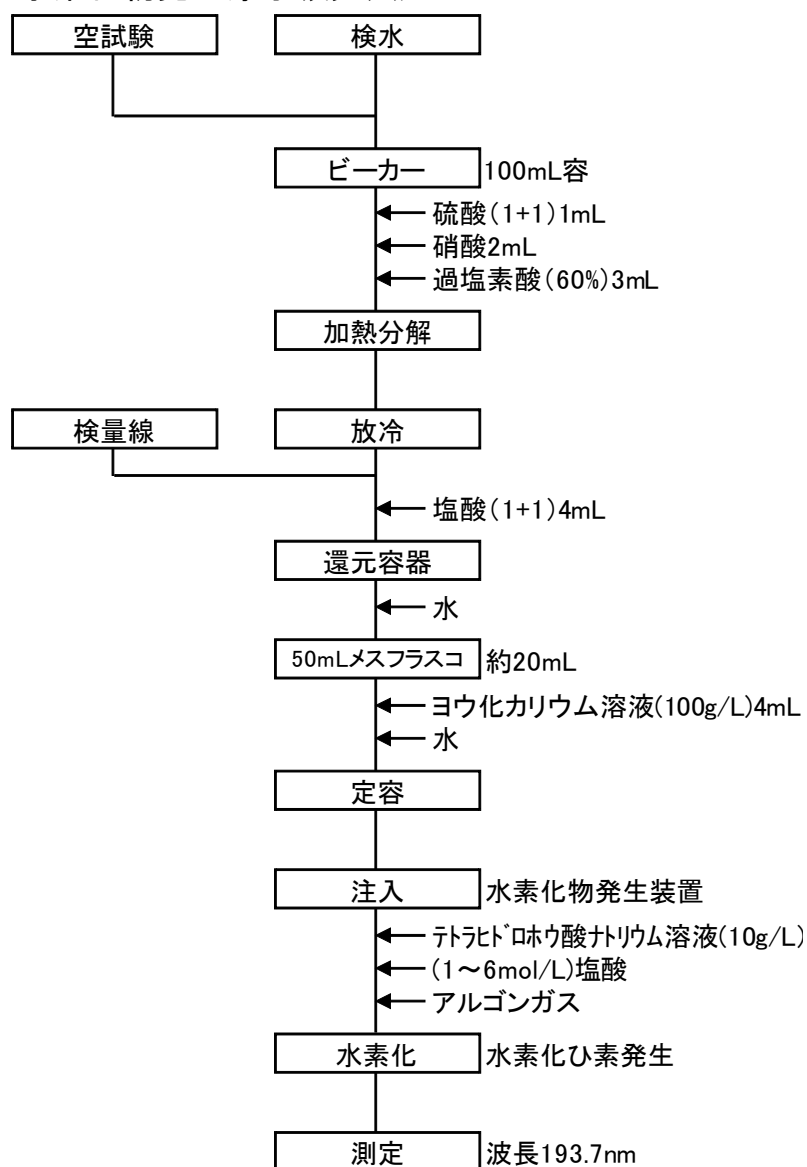
V: 試料量(mL)

表 3-4 SSの内部精度管理項目

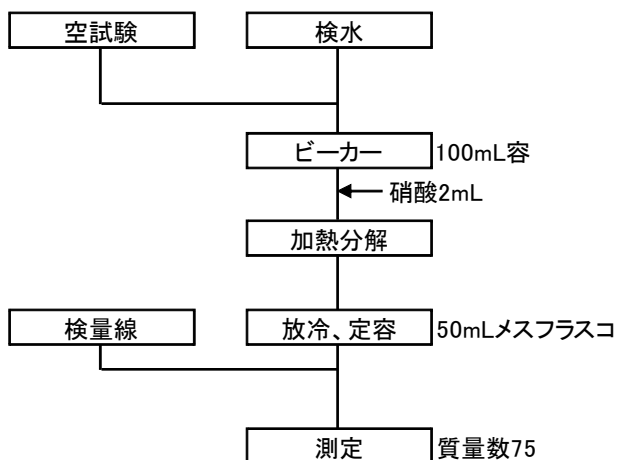
項目		共通	個別	SS	補足および課題	出典
測定方法				重量法		
検量線の種類				—		
測定	操作ブランクの実施	○		フィルターのLot毎に1回以上の測定	フィルターの質量変化、天秤の安定性、乾燥操作の妥当性を確認する。頻度については事業者の管理レベルに合わせて設定する。	
	二重測定の実施	○		実試料の二重測定（差が平均値の30%以内、1パッチ毎に1検体以上）	判定値及び頻度については事業者の管理レベルに合わせて設定する。	判定値は有害物質大気汚染物質測定マニュアル
	定量下限値の確認	○		定期:①操作ブランク(蒸留水を使用してSS分析操作を行なう)の5回以上の測定から検出限界(3σ)、定量下限(10σ)を求める。②あるいは、天秤のJCSS校正で不確かさが示されている場合には、質量差の不確かさを求め、その10倍を定量下限値とする。	JIS や環境庁告示では最低捕集量が表示されていることから、濃度でなく質量測定に対する定量下限値を確認する。	JIS K 0102、環告第59号付表9
維持	機器管理			日常点検: ○ 天秤: 外観・天秤室の汚れ、水平設置、電源・表示 ○ 乾燥機: 外観汚れ、スイッチ動作、温度表示 ○ 真空ポンプ: 異常音の有無、異常な発熱、排気量 ○ メスシリンダー: 汚れ・傷の有無	チェックシートに記載する	
				定期点検: ○ 天秤: 電源・表示、再現性、直線性、偏置誤差、校正分銅によるチェック ○ 乾燥機: 電源・表示、温度安定性 ○ 真空ポンプ: 消耗品交換 ○ メスシリンダー: 実体積の確認	自主点検またはメーカーによる点検をおこなう。天秤あるいは分銅の校正はトレーサビリティを確保する。	
	試薬管理			○ SSフィルター: メーカー等を変更した場合には、操作ブランクテストまたは操作確認テストを実施し、変更前後のデータの比較によりSSフィルターによる違いがないことを確認する。	ガラス繊維ろ紙の場合、「単位面積当たりの質量と、ろ紙の厚み、ろ過速度がほぼ同じあるかを確認」でもよい。	詳解工場排水試験方法 改訂4版(日本規格協会)
				○ デシケータ乾燥剤: シリカゲル乾燥剤の変色確認		
室内管理	○		室温: 機器の使用温度、湿度範囲を超えず、それらの変化が小さいこと。	各機器のマニュアルによる。(天秤室温10℃~30℃。変化は2℃/日以内が望ましい。)		
その他 (コメントなど)				SSの最低捕集量(JIS K0102では2mg、環告59では5mg)は課題とする。		詳解工場排水試験方法 改訂4版(日本規格協会)
				・定期的に、カオリン標準液を用いて、SS操作確認を行なってもよい。	1年に1回またはフィルターの種類を変更したとき	
				天秤設置箇所の湿度は、静電気の影響から60%~80%程度がよいとされるが、乾燥したフィルタを測定するには、湿度は低いほうがよいと思われる。なお、ビル管法における管理基準値は室温17~28℃、相対湿度40~70%。	湿度については特に規定しない	

例3 As分析フローチャート

(JIS K 0102 61.2:水素化物発生原子吸光法)



(JIS K 0102 61.4:ICP質量分析法)



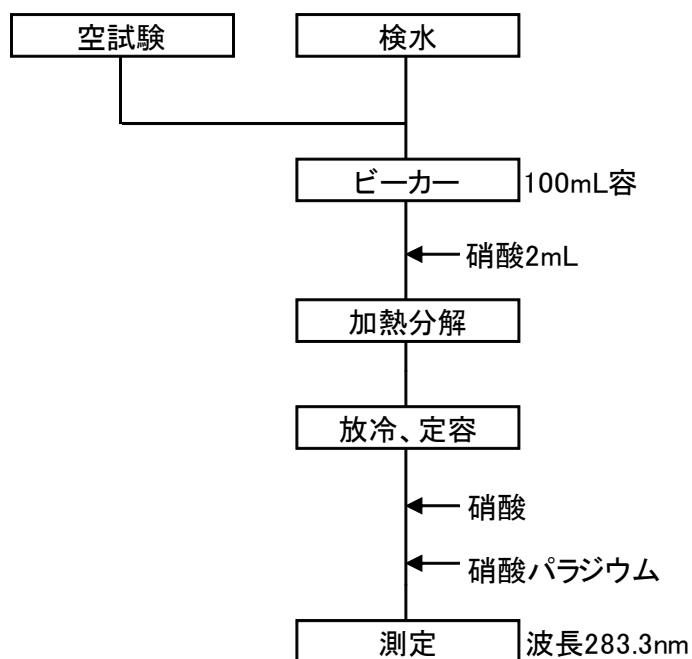
注) フローの試料前処理：過塩素酸(60%)3mL は、過マンガン酸カリウム(3g/L)を着色するまで添加する (JIS)。

表 3-5 As の内部精度管理項目

項目		共通	個別	As		補足および課題	出典
測定方法				JIS K 0102 61.2 水素化物発生原子吸光法	JIS K 0102 61.4 ICP質量分析法		
検量線の種類				絶対検量線	絶対検量線		
測定	操作ブランクの実施	○		バッチ毎に1回の測定 (最低標準濃度未満)		試料の分析結果に含まれる、操作に伴う汚染を補正する。 操作ブランク結果を蓄積し、異常な操作ブランク値でないことを確認する。	JIS K 0102
	検量線の確認	○		4点(0を含む)以上で作成、 $r=0.999$ 以上			千葉県計量検定所の指導
	二重測定の実施	○		バッチ毎に1検体実施する 繰り返し分析の差が平均値の15%以内であることを確認する ただし、定量下限値と同じ桁の場合は50%以内		・管理基準、頻度の根拠がない ・千葉県計量検定所の指導では全て二重測定	有害大気汚染物質測定方法マニュアル
	感度変動の確認	○		検量線中間付近濃度の標準溶液を10試料毎に測定する 感度変動が±10%以内であることを確認する			
	回収率の確認	○		バッチ毎に1検体、純水に標準(検量線の間濃度)を添加して調製したものを分析する。ばらつきが過去の20回の分析結果の標準偏差の3倍以内であること。		・濃度既知試料の選定方法がいろいろある ・純水+標準液による試料では、夾雑物の影響は考慮されていない	
	定量下限値の確認	○		定量下限値に相当する標準液のピークが $S/N=10$ 以上であることを確認する		分析毎に実施する	
維持	機器管理	○		①定期検査の実施 機器の取扱い説明書に従った性能検査 頻度や検査項目は機器により異なる ②日常点検の実施 分析するうえで必要な点検項目をリストアップし、実施する		・検査の判定基準は取扱い説明書に準拠するのが望ましいと考えるが、記載がない場合の判定基準を設ける根拠がない	当該機器の取扱い説明書
	試薬管理	○		有効期限内に使用する。 新たに試薬を更新(新規標準の購入、二次標準液の作成)した場合は、更新後の標準液を用いて更新前の標準液の中間濃度を分析し、室内変動の確認で求めた標準偏差の3倍以内であることを確認する。		・有効期限が明記されていない物質の期限設定の根拠がない ・希釈標準液の有効期限の設定が物質や濃度によって異なる	
	室内管理	○		試料間汚染等がないよう作業区画を分離する。 温湿度を記録(基準なし)する。		適切な環境で分析が実施されていたことを証明する	
その他							

例4 Pb分析フローチャート

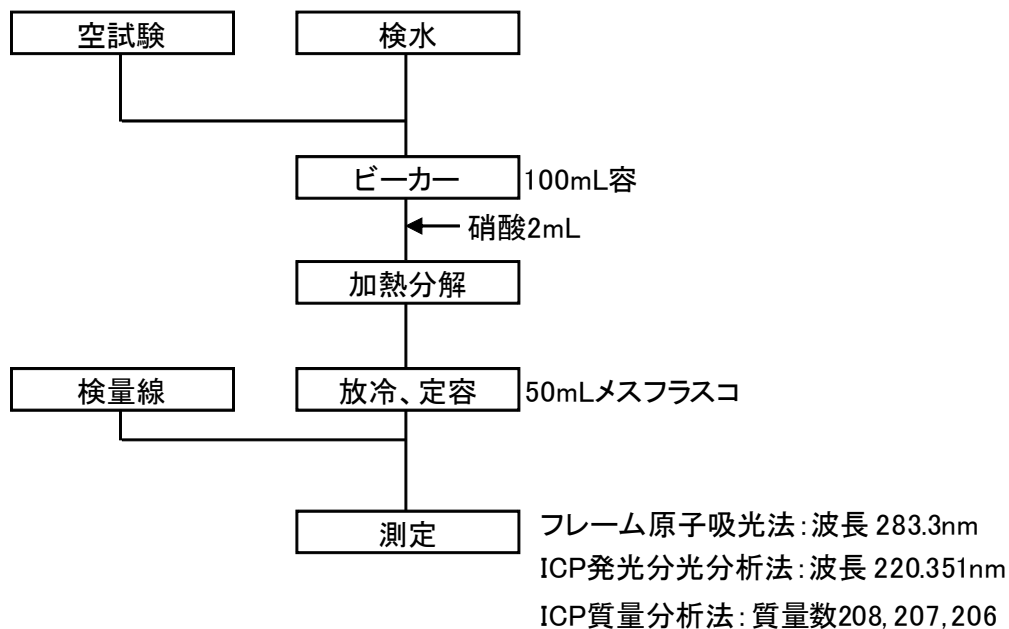
JIS K 0102 54.2:電気加熱原子吸光法



JIS K 0102 54.1:フレイム原子吸光法

JIS K 0102 54.3:ICP発光分光分析法

JIS K 0102 54.4:ICP質量分析法



※フレイム原子吸光法では必要に応じて溶媒抽出を行う。

表 3-6 Pbの内部精度管理項目

項目		共通	個別	Pb			補足および課題	出典
測定方法				JIS K 0102 54.2 電気加熱原子吸光法	JIS K0102 54.1,54.3 フレイム原子吸光法 ICP発光分光分析法	JIS K 0102 54.4 ICP質量分析法		
検量線の種類				標準添加法	絶対検量線	内部標準法		
測定	操作ブランクの実施	○	バッチ毎に1回以上の測定 (最低標準濃度の1/10以下)			試料の分析結果に含まれる、操作に伴う汚染を補正する。 操作ブランク結果を蓄積し、異常な操作ブランク値でないことを確認する。	JIS K 0102	
	検量線の確認	○	試料溶液に、分析対象元素を添加しないもの1種類と分析対象元素をそれぞれ異なる濃度で添加したもの3種類以上調製する。 (基準値の1/10濃度添加したもの1種類を含む)	0点及び基準値の1/10を含めて4点以上で作成		バックグラウンドでの汚染も考慮する。		
	二重測定の実施	○	バッチ毎に1検体実施する 繰り返し分析の差が平均値の15%以内であることを確認する ただし、定量下限値と同じ析の場合は50%以内			前処理から行う		
	感度変動の確認	○	10検体～20検体ごとに、検量線の間濃度を測定する。			繰り返し分析の精度を確認する。		
	回収率の確認	○	QC試料の測定 (中間濃度、検量線用標準物質とは違うメーカー)			前処理から分析までの工程において、異常がなかったことを確認する。		
	定量下限値の確認	○	定量下限値に相当する標準液のピークがS/N=10以上であることを確認する			分析毎に実施する		
		○	定量下限値は5試料以上のブランクの標準偏差の10倍、又は検量線作成時の最低濃度の標準溶液を5回以上繰り返し測定したデータの標準偏差の10倍			定期的または分析条件が変更された時に実施する		
維持	機器管理	○	(日常点検) AA,FLAA 波長を確認する。ランプの位置を確認する。ランプ電流を確認する。 ネプライザー吸引量・適量で、漏れがないことを確認する。 バーナー: 火口や試料吸引管に汚れがなく、位置が適切であることを確認する。 ガス: ガス圧や流量が適切で、漏れや異常がなく、残量があることを確認する。 キューベット: 汚れや傷を確認する。 石英窓: 汚れや傷を確認する。	(日常点検) ICP RFジェネレータ(高周波電源)に異常がないこと。 コーン、ネプライザー、トーチ管に汚れや傷等がないことを確認する。 チューブ類の着色、伸び、へたり等がないことを確認する。	(日常点検) ICP/MS RFジェネレータ(高周波電源)に異常がないこと。 コーン、ネプライザー、トーチ管に汚れや傷等がないことを確認する。 チューブ類の着色、伸び、へたり等がないことを確認する。 真空が確保されていることを確認する。 質量チューニングを行い、装置に異常がないことを確認する。	分析機器が定期的に性能を満たすことを確認する。 使用にあたって、異常がなかったことを記録する。	機器の取扱い説明書	
			(定期点検) 自主検査基準に従う			更新前の標準液の濃度変化がなかったことを確認する。 二次標準液の調整手順が正しかったことを確認する。		
	室内管理	○	室内ブランクの測定 分析室内での対象物質の使用状況を確認			適切な環境で分析が実施されていたことを証明する。		
その他 (コメントなど)			バッチ毎に添加回収試験を行う。 (最低標準濃度～中間濃度) 二重測定: バッチ毎に行う。					

例5 Hg分析フローチャート

(昭和46年環境庁告示59号付表1)

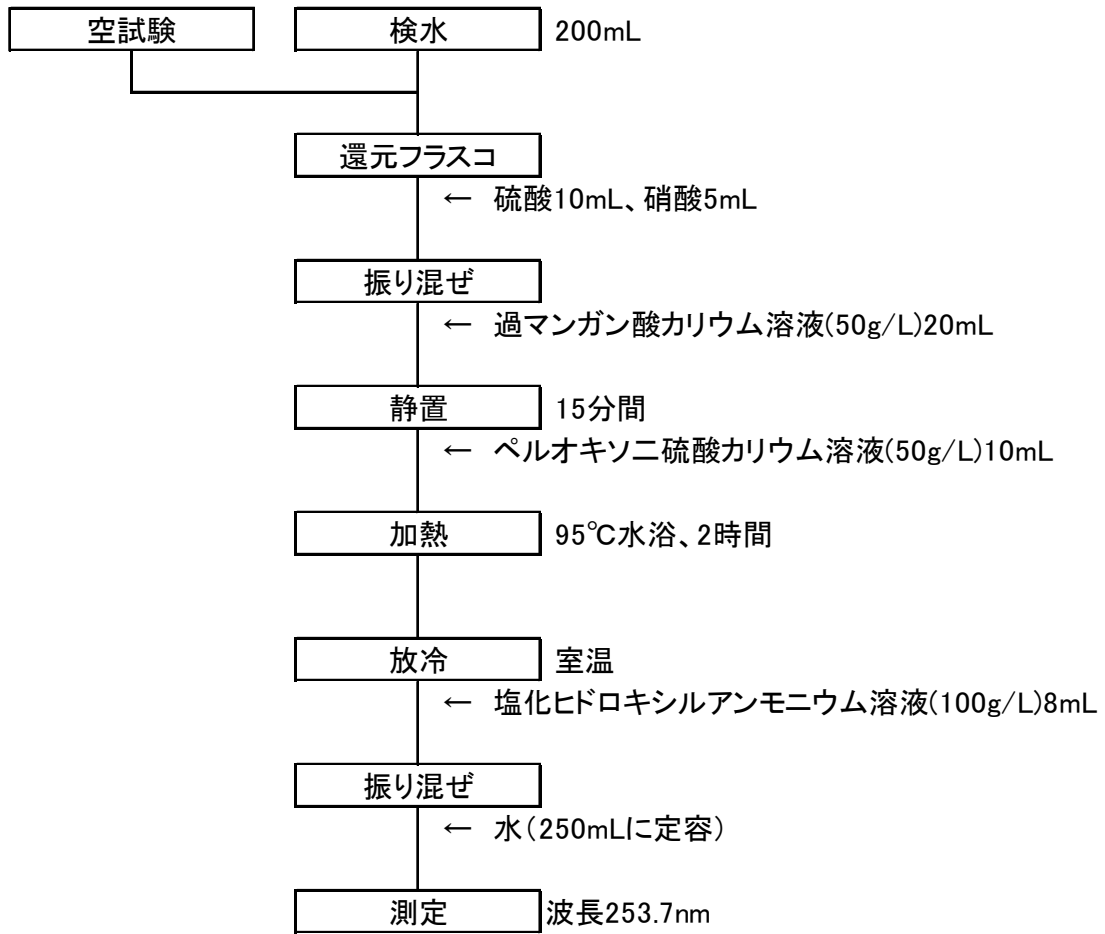


表 3-7 総水銀の内部精度管理項目

項目	共通	個別	総水銀		補足および課題	出典
			還元酸化原子吸光法			
			絶対検量線			
検量線の種類						
操作ブランクの実施	○		バッチ毎に1回以上の測定			
検量線の確認	○	○	4点(0を含む)以上で作成、 $r=0.999$ 以上			
二重測定の実施	○		バッチ毎に $n=2$ で実施する 繰り返し精度が $\pm 15\%$ 以内であることを確認する		前処理から行う	
感度変動の確認	○		検量線中間付近濃度の標準溶液を10試料毎に測定する 感度変動が $\pm 10\%$ 以内であることを確認する			
回収率の確認	○		標準添加試験又は標準試料(土壌、プラスチック)の分析を定期的実施する			
定量下限値の確認	○		定量下限値に相当する標準液のピークが $S/N=10$ 以上であることを確認する		分析毎に実施する	
			定量下限値は5試料以上のブランクの標準偏差の10倍、又は検量線作成時の最低濃度の標準溶液を5回以上繰り返し測定したデータの標準偏差の10倍		定期的または分析条件が変更された時に実施する	JISK0102-2008では最低濃度: $0.5 \mu\text{g/L}$
機器管理	○	○	①定期検査の実施 機器の取扱い説明書に従った性能検査 頻度や検査項目は機器により異なる ②日常点検の実施 分析するうえで必要な点検項目をリストアップし、実施する		下表参照	
試薬管理		○	・1次標準液(1mg/ml): 冷暗所でガラス瓶保管。保管期間は6ヶ月を限度とする			環告59号付表1
		○	・2次標準液($10 \mu\text{g/ml}$): 冷暗所でガラス瓶保管。保管期間は1ヶ月を限度とする			環告59号付表1
		○	・3次標準液($0.1 \mu\text{g/ml}$): 使用時に調製する			環告59号付表1
		○	硝酸、硫酸、過マンガン酸カリウム、精製水のグレード			環告59号付表1
室内管理	○	○	室温: $5\sim 35^\circ\text{C}$ 、湿度 85% 以下で結露しないこと			JISK0121-2006原子吸光分析通則
	○		保管室の温度管理			
	○	○	試薬、試料保管場所の汚染防止			
	○	○	水銀温度計を測定室の周辺に置かない			
	○	○	供給電源の変動は最小限に抑える			JISK0121-2006原子吸光分析通則

総水銀測定 日常点検/定期点検の例 (日本インストルメンツ製水銀分析計)

<日常点検>

箇所	頻度	内容
光源ランプ	毎回	光束窓の汚れ、点灯状況
光学系	毎回	湿っていないこと
セル	毎回	光束窓の汚れ
安定性	毎回	ゼロドリフトの確認
再現性	毎回	検量線最低濃度の標準液の繰り返し測定

<定期点検>

箇所	頻度	内容
光源ランプ	1年	ランプの交換
	1年	所定の電流値に調整
光学系	1年	波長の調整
セル	1年	セル位置の調整
ポンプ	1年	空気流量の調整
	1年	排水水銀捕集用活性炭の交換

例6 シマジン分析フロー

(JIS K 0128、環告 59号付表 5)

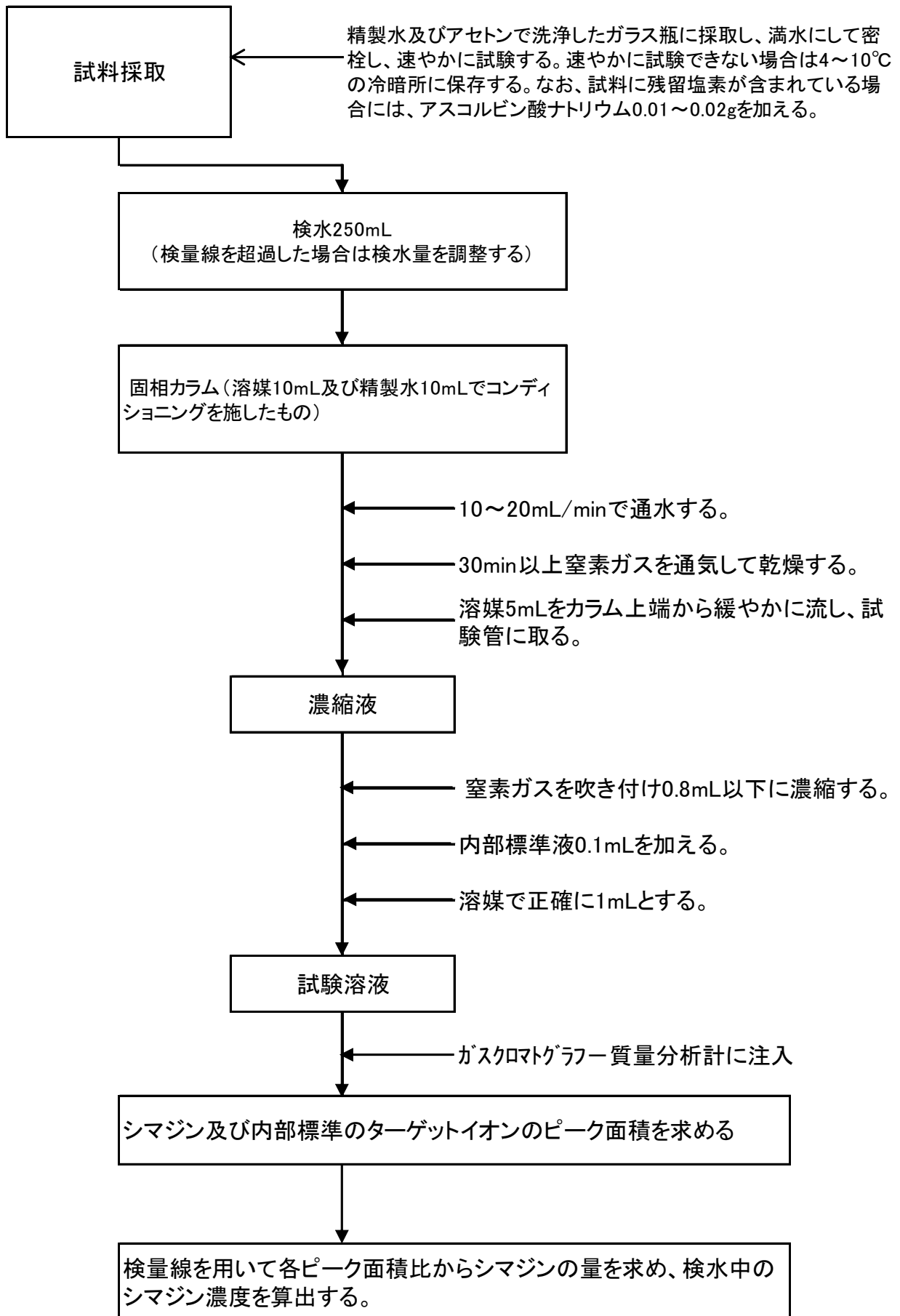


表 3-8 シマジンの内部精度管理項目

項目	共通	個別	シマジン	補足および課題	出典
			GC/MS		
			内部標準法		
測定		○	操作ブランクの実施 バッチ毎に1回測定	・検出されないことを確認する ・検出された場合、前処理に問題がないか確認する	・環告第59号付表5
	検量線の確認	○	r=0.995以上		医薬品GMP参考書※
		○	4点(0点を含む)以上で作成		有害大気汚染物質測定の実際(HCHO)
	二重測定の実施	○	バッチ毎に1検体測定 (30%以内であることを確認)	前処理から行う ・超過した場合、測定値は採用しない 検量線を再度調製後、前処理を実施し測定	・有害大気汚染物質測定マニュアル(平成20年版) 一部引用
	感度変動の確認	○	バッチ毎に検量線の間濃度を1日1回以上測定 10試料を越える場合は、10試料毎に1回以上測定 ±20%以内であることを確認(出展では±10%以内が望ましいとしている)	・超過した場合、測定値は採用しない 機器をチューニング後、検量線を再度調製し測定	・有害大気汚染物質測定マニュアル(平成20年版)
	回収率の確認	○	標準添加試験又は標準試料の分析を定期的実施する		
	定量下限値の確認	○	定量下限値に相当する標準液のピークがS/N=10以上であることを確認する	分析毎に実施する	
	○	検量線の最小標準濃度及び操作ブランク5回以上の繰返し測定から、検出下限(3σ)定量下限(10σ)を算出 分析精度10% S/N比10以上 実施頻度 年1回もしくは条件変更時	・基準値の1/10以下を満足すること (環境基準値0.003mg/L) ・基準値の1/10を満足しない場合は、機器の調整をする。濃縮率を変更するときには、回収率試験を実施する(80~120%以内)	・環告第59号付表5 ・JIS K 0128(2000) ・有害大気汚染物質測定マニュアル(平成20年版)	
その他		○	・固相カラムのLot管理	・Lot変更毎に回収率を確認する	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(平成10年)
維持	機器管理	○	・日常点検 ヘリウムガスポンプの残圧確認、真空ポンプの異音及び真空度を確認 ピークモニターの確認 検量線作成時オートチューニングの実施 チューニング結果より各諸条件の確認 ピーク形状ならび分離状態の確認 消耗品の交換 ・定期点検 フィラメントの交換 イオン源の洗浄 ロータリーポンプのオイル交換	・使用機器取扱説明書 ・チェック項目は自社規定に基づいて実施する ・使用毎にチェックシートに記載する ・日常点検で問題がある場合は、計量管理者の指示に従うこと	・JIS K 0123(2006)
	試薬管理	○	標準液の管理方法 新標準作成時、旧標準試料との比較	・標準液は適正に管理すること(1次標準液は-20℃アンブル保管し、有効期間は3ヶ月以内とする) ・新標準作成時には、必ず旧標準試料と比較し、適正に標準試料が作成されているか確認する	・JIS K 0128(2000) ・環告第59号付表5
	室内管理	○	・温湿度管理(室内) ・温度管理(試料) ・作業区域の識別(区別)	・室内温湿度の基準は設けていない ・高濃度及び低濃度における前処理方法を識別(区別)する	・JIS K 0128(2000)

例7 チウラム分析フロー

(JIS K 0128、環告59号付表4)

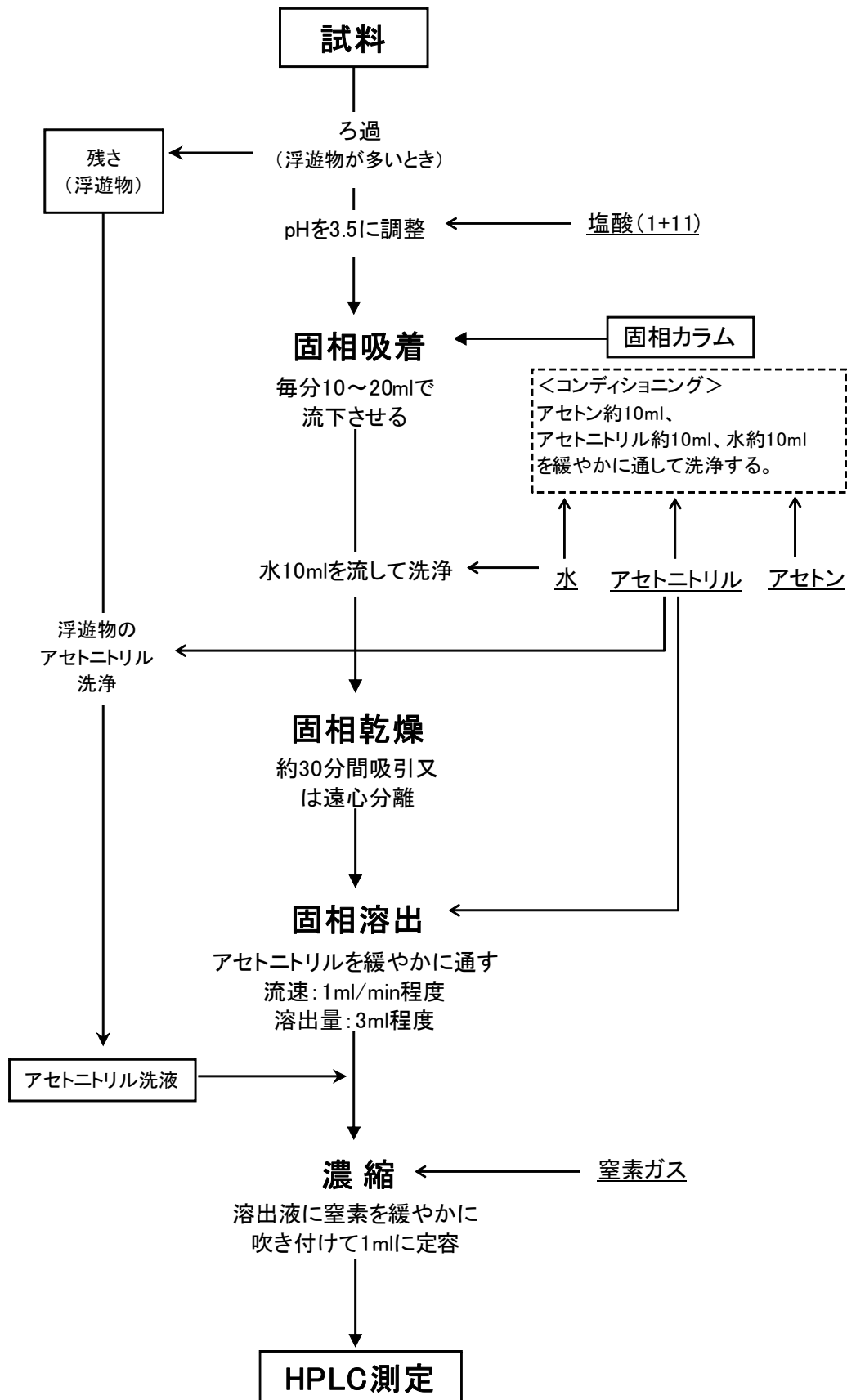


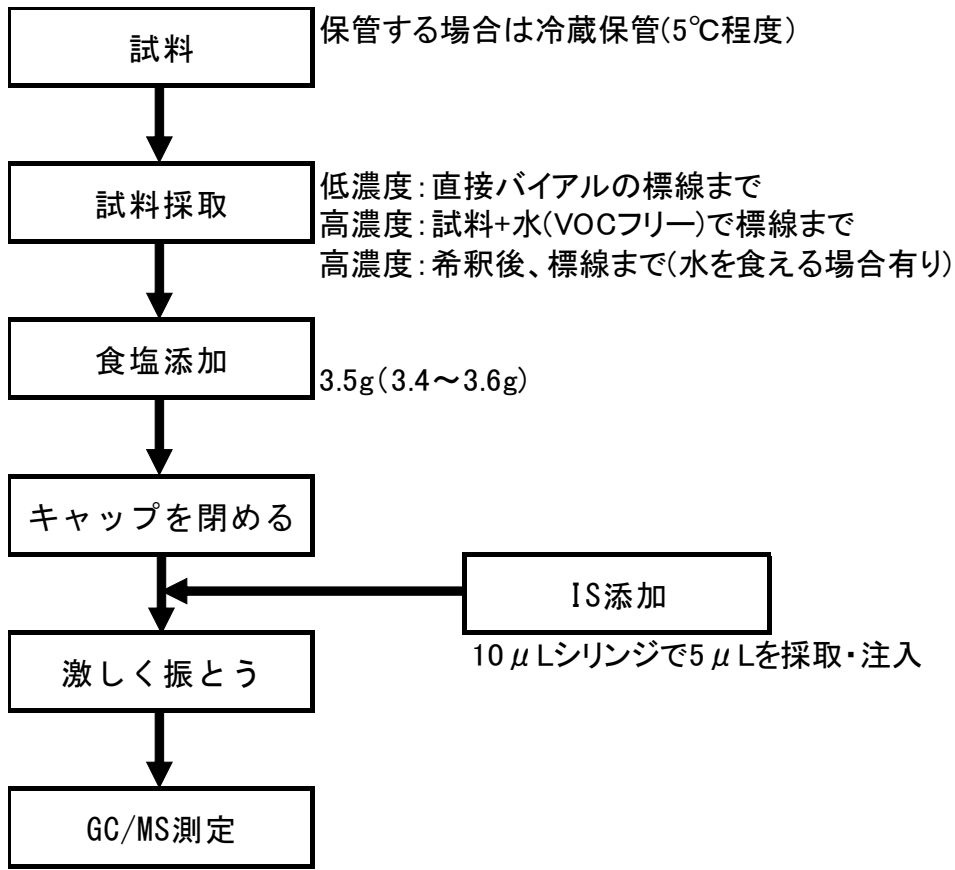
表 3-9 チウラムの内部精度管理項目

項目	共通	個別	チウラム		補足および課題	出典
			測定方法	HPLC		
検量線の種類			絶対検量線			
測定	操作ブランクの実施	○	定量下限値の20%以上検出された場合、前処理からやり直し			環告59号付表4
		○	バッチ毎に1回以上の測定			
	検量線の確認	○	r=0.995以上			医薬品GMP参考書※
		○	4点(0点を含む)以上で作成			有害大気汚染物質測定の実際(HCHO)
	二重測定の実施	○	バッチ毎に1検体測定(30%以内であることを確認)			
	感度変動の確認	○	検量線中間付近濃度の標準溶液を10試料毎に測定感度変動が±20%		範囲内を超える場合は標準液を新たに調製、試料を再測定	有害大気汚染物質測定の実際(HCHO)
		○	1バッチが10試料に満たない場合はバッチの前後で測定			
	回収率の確認	○	標準添加試験又は標準試料の分析を定期的実施する回収率は80~120%の範囲であること		作業要因(作者、カラム、固相lotなど)が変更された時に実施	外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル H10環境庁
	定量下限値の確認	○	定量下限値に相当する標準液のピークがS/N=10以上であることを確認する		分析毎に実施する	
		○	検量線の最低濃度は2ng		・試料500mlとした場合、0.0002mg/L相当(環境基準値0.006mg/L)	環告59号付表4、JISK0128-2000
○		定量下限値は5試料以上のブランクの標準偏差の10倍、又は検量線作成時の最低濃度の標準溶液を5回以上繰り返し測定したデータの標準偏差の10倍			有害大気汚染物質測定の実際(HCHOなど) JISK0128-2000 排水中の農業試験方法	
その他	○	試料濃縮液を保管する場合は0~10℃で保管			JISK0128-2000 排水中の農業試験方法	
	○	固相吸着による濃縮時は流速10~20ml/minを保つ			JISK0128-2000 排水中の農業試験方法	
維持	機器管理	○	①定期検査の実施 機器の取扱い説明書に従った性能検査 頻度や検査項目は機器により異なる ②日常点検の実施 分析するうえで必要な点検項目をリストアップし、実施する		機器説明書等参照	
		○	ベースライン安定性:測定感度のフルスケールの2%以内			医薬品GMP参考書※
		○	ノイズ、ドリフト:5~10分間記録し、解析、評価する			医薬品GMP参考書※
		○	カラム状態評価:ピーク形状、理論段数、シンメトリー係数などで評価			JISK0124-2002 高速液体クロマトグラフィー通則
	試薬管理	○	・1次標準液(1mg/ml):-20℃暗所でアンプル保管			JISK0128-2000 排水中の農業試験方法
		○	・1次標準液(1mg/ml):保管期間は90日を限度とする			環告59号付表4
		○	・2次標準液(10ug/ml):使用時に調製する			環告59号付表4
		○	・3次標準液(1ug/ml):使用時に調製する			環告59号付表4、JISK0128-2000
		○	アセトン、アセトニトリル、精製水のグレード			
		○	移動相:混合溶離液の組成は室温における混合前の体積比で表す			JISK0124-2002 高速液体クロマトグラフィー通則
	室内管理	○	標準試薬のグレード			
		○	室内温湿度管理		測定機器仕様書による	
		○	保管庫(冷蔵庫)温度管理:試料は0~10℃に保存			JISK0128-2000
		○	試薬、試料保管場所の汚染防止			
		○	試料間汚染等がないよう作業区画を分離する 温湿度を記録(基準なし)する			
○	電圧変動±10%以下			JISK0124-2002 高速液体クロマトグラフィー通則		

※「GMPテクニカルレポート 医薬品等の品質保証に係る精度管理」 監修:厚生省医薬安全局薬事研究会 著者:増井俊夫 じほう株

例8 VOCフローチャート

(JIS K 0125、HS-GC/MS法)



標準		
std-1	0.4ppm	
std-2	4ppm	
std-3	10ppm	
std-4	50ppm	
IS	4ppm	5 μL添加

表 3-10 VOCの内部精度管理項目

項目	共通	個別	VOC	補足および課題	出典	
			測定方法			HS-GC/MS
			検量線の種類			内部標準法
測定		○	バッチ毎に1回以上の測定 (最低標準濃度の1/10以下)	ラボ内で使用する溶剤に要注意		
	操作ブランクの実施					
	検量線の確認	○	4点(0点を含む)以上で作成 $r=0.995$ 以上	直線性の範囲		
	二重測定の実施	○	バッチ毎に1検体測定 (30%以内であることを確認)			
	感度変動の確認	○	検量線中間付近濃度の標準溶液を10試料毎に測定 感度変動が±20%	ISの強度で確認可 2成分のISを添加した場合に違う挙動を示すことがある		
	回収率の確認	○	標準添加試験又は標準試料の分析を定期的 に実施する 回収率は80～120%の範囲であること			
	定量下限値の確認		定量下限値に相当する標準液のピークが $S/N=10$ 以上であることを確認する (一般的には $S/N=10$ 程度で定量可能なピークであるが、自動解析では50以上が必要)	分析毎に実施する		
	○	検量線用標準液の最低濃度の5回以上の測定 から検出下限(3 σ)・定量下限(10 σ)を求める	定期的実施する 基準値の1/10よりも低いところに 定量下限がある場合、実際より 高い定量下限(報告下限)を設定 することがある			
その他 (コメントなど)		標準液の管理方法 (作り替えたときのチェック) 技能試験の参加 (Zスコアなどによる評価) 対象化合物に対する内部標準物質の種類、ピーク 形状、分離状態のチェック (一斉分析では高極性化合物でピーク形状や分 離状態をチェックする。) 標準溶液や内標準溶液の注入の仕方	問題点 2種類添加している内標準の回収 率が測定ごとに大きく異なること がある 再測定までの試料の保存方法 (試料を分取すると試料瓶に空隙 ができる)	JIS K 0125		
維持	機器管理	○	日常: 始業前点検 オートチューニング スペクトルパターンの変動 EM電圧の変動 定期: 定期点検 EMの交換時期 EMの初期値 スペクトルパターンの変動 パラメータの異常値の有無	許容範囲を設定する必要がある。 (オートチューニング時の標準物 質のマススペクトルパターンの確 認は最低限必要) 検量線の直線性、分析前後の感 度確認は必要である		
	試薬管理	○	標準液の濃度チェック 標準溶液の保管方法 試薬ブランク	標準、内標準の管理 一般的には冷蔵保存 ただし、安定性が確認できれば、 気密容器で常温保存も可能		
	室内管理		○	同じ室内での測定対象成分の使用をチェック		

例9 窒素 (NO₂+NO₃) 分析フローチャート

JIS K 0102 43.2.3 : 銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法

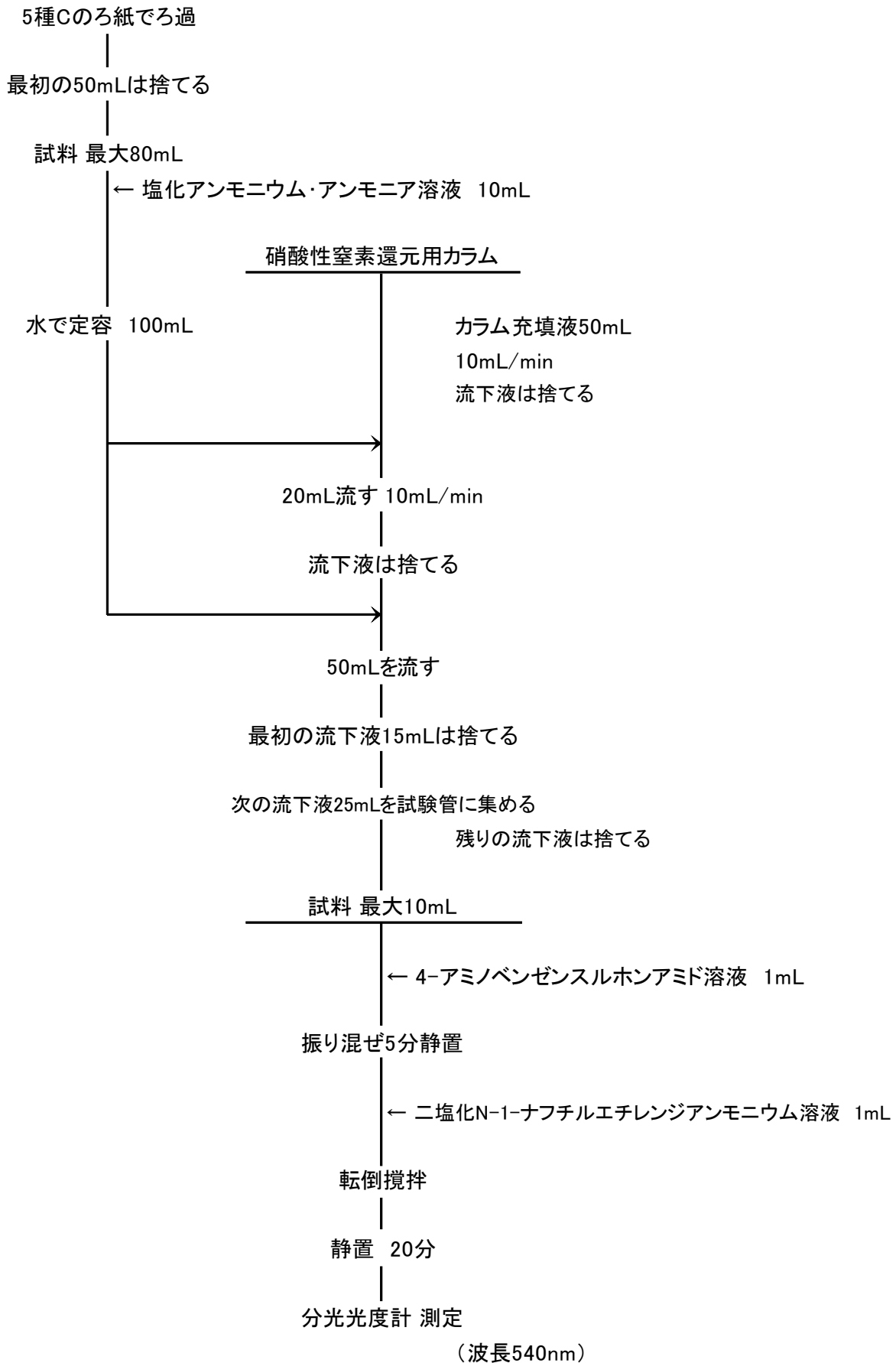


表 3-11 窒素 (NO₂+NO₃) の内部精度管理項目

項目		共通	個別	NO ₂ +NO ₃	NO ₂ +NO ₃	補足および課題	出典
測定方法				流れ分析法	JIS K 0102 43.2.3 : 銅・カドミウムカラム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光度法 JIS K 0102 43.1.1 : ナフチルエチレンジアミン吸光度法		
検量線の種類				絶対検量線	絶対検量線		
測定	操作ブランクの実施	○		バッチ毎に1回の測定 (最低標準濃度未満)		試料の分析結果に含まれる、操作に伴う汚染を補正する 操作ブランク結果を蓄積し、異常な操作ブランク値でないことを確認する	JIS K 0102
	検量線の確認	○		4点(0を含む)以上で作成、r=0.999以上		バックグラウンドでの汚染も考慮	
	二重測定の実施	○		バッチ毎に1検体測定 (30%以内であることを確認)			
	感度変動の確認	○		検量線の間時点濃度を20試料に1回入れてピーク高さを確認する 銅カドミウム還元カラム法では還元率を確認する		前処理から分析までの工程において、異常がなかったことを確認する	
	回収率の確認	○		標準添加試験又は標準試料の分析を定期的実施する 回収率は80~120%の範囲であること			
	定量下限値の確認	○		基準の1/10を検量線の最低濃度として確認		分析毎に実施する	
○			検量線用標準液の最低濃度の5回以上の測定から検出下限値(3σ)、定量下限値(10σ)を求める		定期的を実施する		
維持	機器管理	○		<ul style="list-style-type: none"> ・日常点検: 電源・比色計光源の確認 ・日常点検: 可視ランプ、紫外ランプの確認 ・日常点検: 可視ランプ、紫外ランプの確認 (フローセル使用の場合) フローセルの汚れを確認 ・定期点検: ベースライン安定度の確認 ・定期点検: 上記事項に加え、感度・再現性の確認を実施する 	<ul style="list-style-type: none"> ・日常点検: 可視ランプ、紫外ランプの確認 (フローセル使用の場合) フローセルの汚れを確認 ・定期点検: ベースライン安定度の確認 ・定期点検: 測光繰り返し精度、波長の正確さ、再現性の確認 	分析機器が定期的に性能を満たすことを確認する 使用にあたって、異常がなかったことを記録する	機器の取扱い 説明書
	試薬管理	○		有効期限内に使用する。 標準液については、測定毎に作り替えQC試料を使用したチェックを行う。		更新前の標準液の濃度変化がなかったことを確認する 二次標準液の調製手順が正しかったことを確認する	
	室内管理	○		同じ室内での測定対象成分の使用をチェック		適切な環境で分析が実施されていたことを証明する	
その他				標準液の管理方法 測定ごとに作り替え、チェックする 技能試験の参加 (Zスコアなどによる評価)			

例 10 ふっ素分析フローチャート

(JIS K 0102 34.1:ランタンアリザリンコンプレキソン吸光光度法)

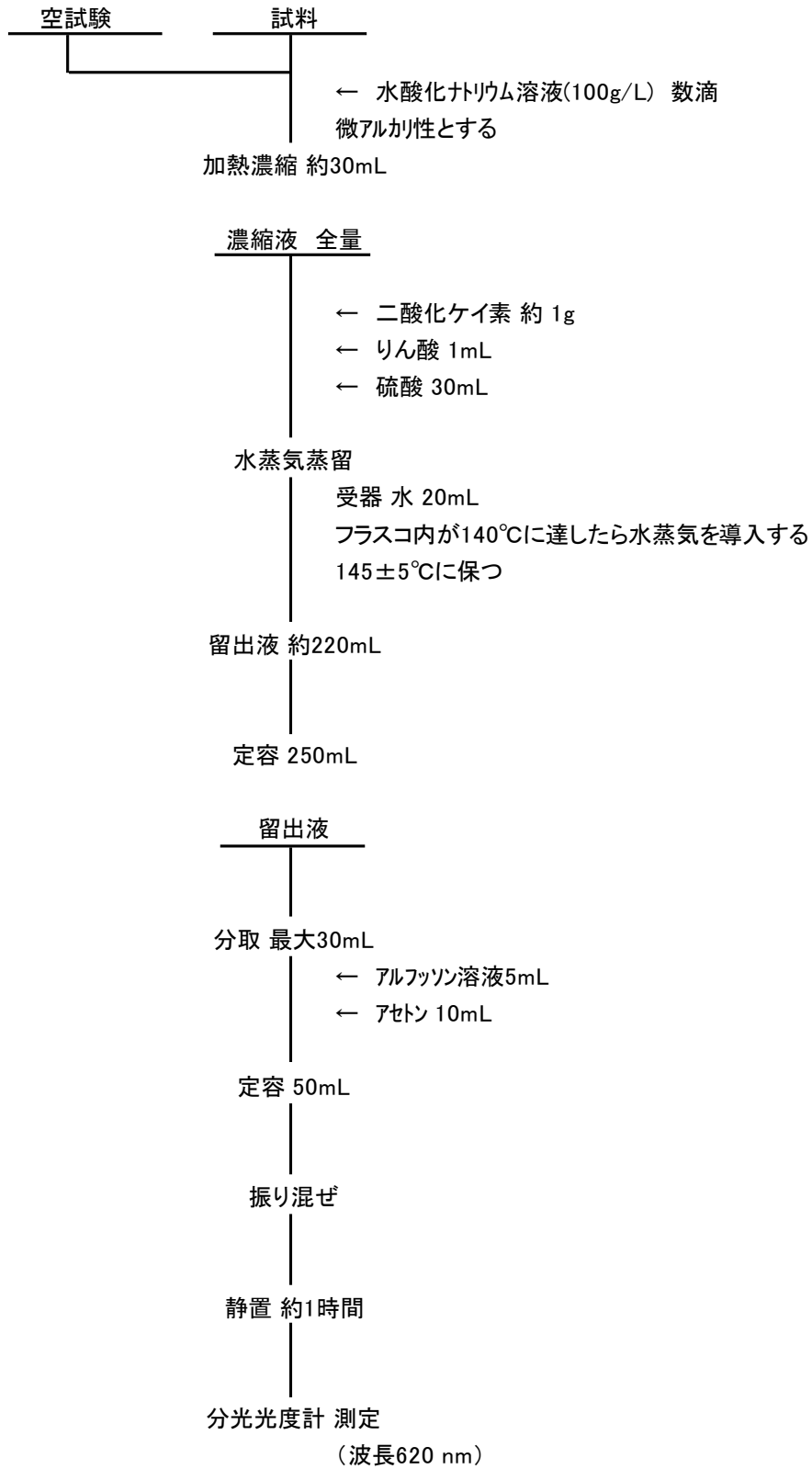


表 3-12 ふっ素の内部精度管理項目

項目		共通	個別	F	F	補足・課題	出展
測定方法				流れ分析法	JIS K 0102 34.1 ランタン-アリザリンコンプレキソン 吸光光度法		
検量線の種類				絶対検量線	絶対検量線		
測定	操作ブランクの実施	○	バッチ毎に1回の測定 (最低標準濃度未満)			試料の分析結果に含まれる、操作に伴う汚染を補正する 操作ブランク結果を蓄積し、異常な操作ブランク値でないことを確認する	JIS K 0102
	検量線の確認	○	4点(0を含む)以上で作成、 $r=0.999$ 以上			バックグラウンドでの汚染を考慮	
	二重測定の実施	○	バッチ毎に1検体測定 (30%以内であることを確認)				
	感度変動の確認	○	検量線の中間点濃度を20試料に1回入れてピーク高さを確認する			前処理から分析までの工程において、異常がなかったことを確認する	
	回収率の確認	○	標準添加試験又は標準試料の分析を定期的実施する 回収率は80~120%の範囲であること			繰り返し分析の精度を確認する	
	定量下限値の確認	○ ○	基準の1/10を検量線の最低濃度として確認 検量線用標準液の最低濃度の5回以上の測定から検出下限値(3 σ)、定量下限値(10 σ)を求める			分析毎に実施する 定期的実施する	
維持	機器管理	○	<ul style="list-style-type: none"> ・日常点検:電源・比色計光源の確認 蒸留装置が規定温度まで上昇し、保温ができているか、チューブを流れる気泡が一定の間隔・大きさで導入されているか等を確認 ・定期点検:上記事項に加え、感度・再現性の確認を実施する 	<ul style="list-style-type: none"> ・日常点検:可視ランプ、紫外ランプの確認 (フローセル使用の場合)フローセルの汚れを確認 ・定期点検:ベースライン安定度の確認 測光繰り返し精度、波長の正確さ、再現性の確認 		分析機器が定期的に性能を満たすことを確認する 使用にあたって、異常がなかったことを記録する	機器の取扱い 説明書
	試薬管理	○	有効期限内に使用する 標準液については、測定毎に作り替えQC試料を使用したチェックを行う			更新前の標準液の濃度変化がなかったことを確認する 二次標準液の調整手順が正しかったことを確認する	
	室内管理	○	同じ室内での測定対象成分の使用をチェック			適切な環境で分析が実施されていたことを証明する	
その他							

3.5 参考資料

参考資料 1. COD_{Mn}

- 試料 A 及び試料 B の繰り返し測定結果

COD繰り返し試験

測定番号	(mg/L)	
	サンプルA	サンプルB
1	19.10	16.26
2	19.77	16.63
3	19.81	16.47
4	18.96	16.75
5	19.14	16.55
6	19.59	16.63
7	19.46	16.39
8	19.63	16.22
9	19.86	16.30
10	19.19	16.75
標準偏差	0.329	0.194
分散	1.7%	1.2%

- 標準試料（L-グルタミン酸・ラクトース溶液）の濃度と COD_{Mn} の測定値を比較した図 A と標準試料（10mg/L）に塩化物イオンを添加した場合の COD_{Mn} の測定値の変化を示した図 B（硝酸銀添加量は一定・1g）

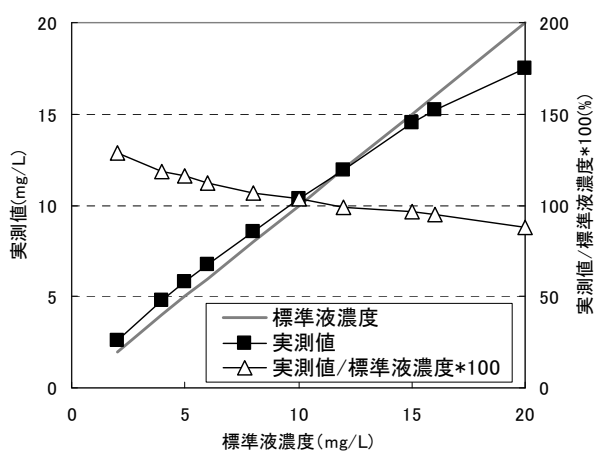


図 A. 標準液の濃度と実測値

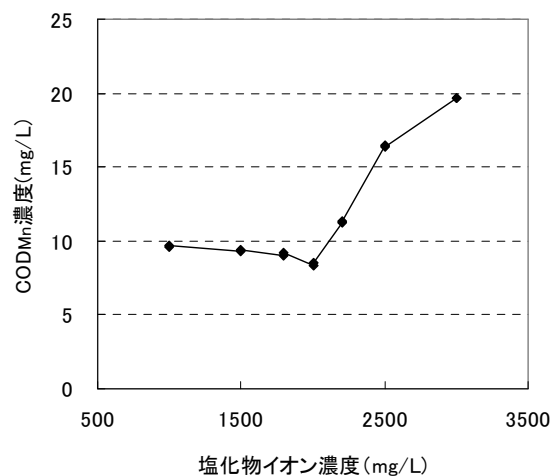


図 B 塩化物イオンの影響

(図A) 濃度が高い場合は設定値より低く、濃度低い場合は設定値より高くなる。試験方法（30分加熱した後の 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液の残留量が 4.5~6.5ml）を遵守することが重要であるが、この場合でも僅かな差が生じる。

(図B) 塩化物イオン濃度が等量点より高い場合は、COD 値に正の誤差を生じるが、等量点より低い場合でも、等量点付近は COD 値が低くなる。試験方法（硝酸銀を等量より 1g 過剰に加える）を遵守することが重要である。

参考資料 2. SS

- ブランク操作の確認
- 分析操作の確認（案）
- 測定手順確認結果
- 定量下限値の検討

1 SS ブランク操作の確認

準備操作により洗浄、乾燥、秤量を行ったろ紙を用いて蒸留水 500 mL をろ過し、ろ紙の重量変化量を調べる。

測定は5回以上とし、回数分のろ紙を用いる。

2 SS分析操作の確認方法 (案)

カオリンによるSS測定操作の確認

2-1 カオリン調製法

2-1-1 精製カオリン

- (1) はくとう土(カオリン)約 10 g をビーカー 500mL にとる。
- (2) これに水 300mL とニリン酸ナトリウム十水和物 0.2 gを加える。
- (3) マグネチックスターラーで約3分間激しくかき混ぜる。
- (4) これを共栓付メスシリンダー1000mL に移し入れる。
- (5) 水を 1000mL の標線まで加え、栓をして約1分間激しく振り混ぜる。
- (6) 室温で約1時間静置する。
- (7) その後、サイフォンを用いて上部から 250mL の液を捨て、次の 500mL までの液を採取する。
- (8) 採取した液を約 3000 min^{-1} (遠心分離機の半径によって回転数を加減する) で約 20分間 遠心分離する。
- (9) 分離採取したカオリンを105~110°Cで約3時間乾燥させる。
- (10) シリカゲルを入れたデシケータ中で放冷した後、広口瓶に保存する。

2-1-2 カオリン標準液(1000度)

精製カオリン1.00gをとり適量の水に分散させた後、全量フラスコ1000mLに移し入れ、水約 800mLとホルムアルデヒド液(37%)約10mL加えた後、水で標線まで加える。

* すぐに使用する場合には、ホルムアルデヒドは添加しない。

2-1-3 カオリン標準液(100度)

カオリン標準液[1000度(カオリン)]をよく振り混ぜた後、直ちにその100mLを全量1000mLにとり、水を標線まで加える。

2-2 カオリン標準液によるSS操作の確認

捕捉量を変えて、各5回測定する。

SS捕捉量 = 5、20、40 mg

1回当りの使用試料量

5mg : 50mL
20mg : 200mL
40mg : 400mL

SS測定手順確認結果

1. ブランク操作確認

No.	準備後 (g)	ブランク後 (g)	差 (g)
1	12.4615	12.4613	-0.0002
2	12.7977	12.7978	0.0001
3	12.7191	12.7192	0.0001
4	12.6080	12.6079	-0.0001
5	12.3988	12.3988	0.0000
6	13.0523	13.0522	-0.0001
7	12.9046	12.9045	-0.0001
8	12.4707	12.4703	-0.0004
9	12.7711	12.7709	-0.0002
10	12.9332	12.9334	0.0002
平均値	12.7117	12.71163	-0.00007
σ	0.221761	0.221834	0.000177
3 σ			0.000530
10 σ			0.001767

2. 分析操作確認

カオリン標準試料 (100度)

量 (mL)	準備後 (g)	操作後 (g)	差 (g)	SS濃度 (mg/L)
50	12.6128	12.6175	0.0047	94.0
50	12.5194	12.5244	0.0050	100.0
50	12.7874	12.7923	0.0049	98.0
50	12.9503	12.9552	0.0049	98.0
50	12.8688	12.8730	0.0042	84.0
平均値			0.0047	94.8
σ			0.00032	6.42
CV(%)			6.8	6.8

量 (mL)	準備後 (g)	操作後 (g)	差 (g)	SS濃度 (mg/L)
200	12.875	12.8943	0.0193	96.5
200	13.0564	13.0764	0.0200	100.0
200	13.0665	13.0863	0.0198	99.0
200	12.8581	12.8779	0.0198	99.0
200	12.8012	12.8199	0.0187	93.5
平均値			0.0195	97.6
σ			0.00053	2.63
CV(%)			2.7	2.7

量 (mL)	準備後 (g)	操作後 (g)	差 (g)	SS濃度 (mg/L)
400	12.924	12.9623	0.0383	95.8
400	12.4324	12.4715	0.0391	97.8
400	12.7821	12.8228	0.0407	101.8
400	12.785	12.825	0.0400	100.0
400	13.0112	13.0496	0.0384	96.0
平均値			0.0393	98.3
σ			0.00104	2.59
CV(%)			2.6	2.6

SS測定における定量下限値の検討

方法1: 繰り返し測定 ブランク操作からの見積もり
(繰り返し回数分のろ紙を用い超純水500mLをろ過)

No.	準備後 (g)	ブランク後 (g)	差 (g)
1	12.4615	12.4613	-0.0002
2	12.7977	12.7978	0.0001
3	12.7191	12.7192	0.0001
4	12.6080	12.6079	-0.0001
5	12.3988	12.3988	0.0000
6	13.0523	13.0522	-0.0001
7	12.9046	12.9045	-0.0001
8	12.4707	12.4703	-0.0004
9	12.7711	12.7709	-0.0002
10	12.9332	12.9334	0.0002
平均値	12.7117	12.71163	-0.00007
σ	0.221761	0.221834	0.000177
3σ			0.000530
10σ			0.001767

→ 定量下限値 1.8mg

方法2: 繰り返し測定 風袋のろ紙重量の繰り返し測定結果より
「平成17年度 環境分析における不確かさの評価に関する報告書」

「表2-2 風袋のろ紙重量の繰り返し測定結果」

No.	重量(mg)
1	118.63
2	118.73
3	118.68
4	118.62
5	118.55
6	118.66
7	118.76
8	118.58
9	118.70
10	118.75
平均値	118.666
σ	0.071212
10σ	0.712117

→ 定量下限値 0.72mg

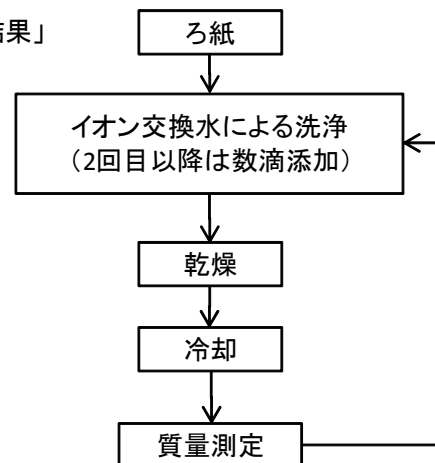


図 測定手順

方法3: 天秤の不確かさより

SS測定においては、浮遊物質捕集量は、フィルターの浮遊物質捕集前後の質量差から求めるので、不確かさの伝播式より

$$M = m_2 - m_1$$

$$u^2(M) = \left(\frac{\partial M}{\partial m_1}\right)^2 u^2(m_1) + \left(\frac{\partial M}{\partial m_2}\right)^2 u^2(m_2)$$

$$u^2(M) = u^2(m_1) + u^2(m_2)$$

用いた天秤の拡張不確かさはJCSS証明書の値から0.14mg(k=2)であるので

$$u^2(M) = (0.07)^2 + (0.07)^2 = 0.0098$$

$$u(M) = 0.0990 \text{ mg}$$

$$\text{定量下限値 : } ML = 10 \times u(M) = 0.99 \text{ mg}$$

参考資料3. VOC

- 繰り返し測定結果

6890 HS-GC/MS

測定結果 (unit: ng/5ml)

	クロホルム	ブロモジクロロメタン	ブロモホルム
n1	121.77	21.26	18.02
n2	112.96	19.65	17.99
n3	124.89	21.70	14.38
n4	125.60	21.41	16.80
n5	120.25	20.75	16.77
n6	117.27	20.94	17.65
n7	115.50	20.65	16.92
n8	112.07	20.24	18.07
n9	119.76	21.27	17.38
n10	118.91	21.39	16.39
平均値	118.90	20.93	17.04
σ	4.33	0.59	1.05
CV(%)	3.6	2.8	6.2

生データ (AREA)

	クロホルム	ブロモジクロロメタン	ブロモホルム	4-ブロモフルオロベンゼン (IS)
n1	3821055	271519	18958	124204
n2	3855224	272176	20593	135097
n3	4002284	283165	15467	126842
n4	4118921	285808	18479	129804
n5	3892631	273175	18206	128126
n6	3957730	287412	19977	133584
n7	3941388	286450	19363	135068
n8	3975502	291734	21499	140408
n9	3968184	286745	19307	131148
n10	3907928	286145	18068	130089
平均値	3944085	282433	18992	131437
σ	79186	6941	1556	4479
CV(%)	2.0	2.5	8.2	3.4

Concentration (unit: mg/L)

	クロホルム	ブロモジクロロメタン	ブロモホルム
n1	0.024354	0.004253	0.003603
n2	0.022591	0.003929	0.003599
n3	0.024978	0.004340	0.002876
n4	0.025119	0.004282	0.003360
n5	0.024051	0.004151	0.003354
n6	0.023454	0.004188	0.003530
n7	0.023101	0.004129	0.003383
n8	0.022415	0.004048	0.003615
n9	0.023953	0.004253	0.003475
n10	0.023781	0.004278	0.003278
平均値	0.023780	0.004185	0.003407
σ	0.000866	0.000118	0.000210
CV(%)	3.6	2.8	6.2

4. 今後の予定

内部精度管理の記録は、分析操作の妥当性確認の根拠や不確かさの大きさを求める資料として用いることができると考えている。まだ検討すべき課題も残っているが、今回は水質・土壌技術委員会からの提案として公表する。今後は会員からの意見収集を行い、改訂を行っていく予定である。

5. 参考文献

採用の可否判定の基準を検討する際に参考にした資料を以下に示す（必ずしも現状の最新版ではない）。各事業所で内部精度管理を実施する際の参考とされ、教育訓練に活用されることを期待する。

- 昭和 46 年環境庁告示第 59 号
- JIS K0102-2008 工場排水試験法
- JIS K0121-2006 原子吸光分析通則
- JIS K0123-2006 ガスクロマトグラフィー質量分析通則
- JIS K0124-2002 高速液体クロマトグラフィー通則
- JIS K0128-2000 用水・排水中の農薬試験方法
- JIS K0170-1～9-2011 流れ分析法による水質試験方法
- JIS K0312-2005 工業用水中のダイオキシン類の測定方法
- ISO 17025 (JIS Q17025) 試験所及び校正機関の能力に関する一般的要求事項
- 有害物質大気汚染物質測定マニュアル(平成 20 年版)
- 「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)」(平成 10 年環境庁)
- 「詳解工場排水試験方法 改訂 4 版」(日本規格協会)
- 「有害大気汚染物質測定の実際(HCHO など)」(2001 年 2 月日本環境衛生センター)
- 千葉県計量検定所の指導
- 医薬品 GMP 参考書 (HPLC) ※

※「GMP テクニカルレポート 医薬品等の品質保証に係る精度管理」

監修：厚生省医薬安全局薬事研究会 著者：増井俊夫 じほう(株)

6. 水質・土壌技術委員名簿

平成 20～23 年度の水質・土壌技術委員の氏名を以下に示す。

小坂 久仁子	委員長：(株)東京久栄
内野 洋之	副委員長：日鉄環境エンジニアリング(株)
荒井 哲雄	(株) ヤマト
梶山 雅司	(財) 千葉県環境財団
川勝 健伸	一般財団法人 化学物質評価研究機構
河野 達郎	一般財団法人 東海技術センター (平成 21 年度まで)
近野 良哉	いであ(株)
杉江 昌	(株)環境管理センター
杉田 和俊	(株)三菱化学アナリティック
蓮見 功*	日本環境(株)
前原 裕治	中外テクノス(株)
牧原 大	(株)環境科学研究所
向田 健一	(株) 総合環境分析 (平成 21 年度まで)
岡崎 成美	(社) 日本環境測定分析協会 (平成 22 年度まで)
鳶田 秀一	(社) 日本環境測定分析協会 (平成 23 年度)

* 蓮見功委員は本報告書作成期間中に急逝されました。

これまでの委員会活動にご尽力いただいたことに深く感謝するとともに、謹んでご冥福をお祈りいたします。

水質・土壌技術委員一同