

## 2.7 キャリブレーションの手順と頻度

偏りを最小限に抑え、現地や試験機関で用いる機器の各部における精密度を適切に維持管理する手順については、QAプロジェクト計画における本節で詳細に説明する。分析結果の定量化に用いられる既知の純度をもつ化学的基準、および毒性検査の積極的な管理として用いられる参照化学物質を取得し、使用し、そして保存するために、手順は作成される。所定のキャリブレーションが必要な機器とは、例えば、航海装置、化学天秤、水質計を含む。

分析機器のキャリブレーションは優先度が高く、（たとえ推定値のみ必要な場合でも）量的データが必要ないずれのプロジェクトにおいても常に必要となる。キャリブレーションは、それによって機器の応答が化学的濃度へと適切に変換される手段であるため、必要不可欠なものである。機器のキャリブレーションは、サンプルの分析が始まる前に行われる。またキャリブレーションは、プロジェクト用に設定されたデータ品質目標が満足していることを保証するために、分析手法で指定された間隔で、サンプルの分析の間継続される。

同じ目標検体に対していくつかの分析技術があり、それぞれが機器のキャリブレーションの実行について異なるガイダンスを提供するかもしれない。したがって、行われるいずれの化学的分析についても、最小限のキャリブレーション手順を確立することが重要である。最小限のキャリブレーション手順を同様に順守することで、特定のプロジェクトあるいはプロジェクト間で用いられる複数の試験機関で生成されるデータの比較可能性も向上するであろう。機器のキャリブレーションを行う際の全ての要件は、いずれのプロジェクトでも用意される QA プロジェクト計画および試験機関の作業明細書において、明確に述べられなければならない。

機器のキャリブレーションの実行に加えて、実行されたキャリブレーションの受容性についても評価されなければならない。キャリブレーションの過程の管理法を提供するために、詳細なガイドラインが示されなければならない。キャリブレーション手順の基本的な要素には、キャリブレーション頻度、キャリブレーション基準の個数およびその濃度、およびキャリブレーション許容水準が含まれる。こうした要素の要約は、以下で提供する。（特に有機化合物の分析における）異なる分析手法のキャリブレーション手順における相違点の例については、表 6 で提供する。

表 6. キャリブレーション手順の例

キャリブレーション水準	SW-846 法 (有機化合物対象) a)	EPA.CLP 法 (有機化合物対象) b)
初期キャリブレーションにおける基準の個数	全ての手法において、最少で 5 個	<ul style="list-style-type: none"> <li>・全 GC/MS 検体で 5 個</li> <li>・農薬で 3 個</li> <li>・PCB および多成分農薬で 1 個</li> </ul>
初期キャリブレーション基準濃度の最小値	全目標検体について、目標検出限界付近にあり、かつ上回っていること	契約により設定 (例:揮発性有機化合物において 10 $\mu$ g/L)
機器の線形動作範囲確立のための初期キャリブレーション濃度	<ol style="list-style-type: none"> <li>1.サンプル中にあると予測される検体の予測濃度範囲を一括する</li> <li>2.機器あるいは検出器の線形範囲を一括する</li> </ol>	契約により設定 (例:揮発性有機化合物において 10, 50, 100, 150, 200 $\mu$ g/L)
連続キャリブレーション基準濃度	GC/MS を除き明記されていない	契約により設定 (例:GC/MS において 50 $\mu$ g/L)
キャリブレーション頻度	許容水準が満足されないときに繰り返す	許容水準が満足されないときに繰り返す
初期キャリブレーションの許容水準	<ul style="list-style-type: none"> <li>・検体の RRF あるいは RF を算出し, RSD が GC/MS で 30%以下, 他の手法で 20%以下でなければならない</li> <li>・代替手段: 最小二乗線形回帰 (最大高さあるいは面積と濃度との対比) を行い, サンプル結果の計算式を使用する</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・検体の RRF あるいは RF を算出し, RSD が GC/MS において 30%以下, 農薬で 20%以下でなければならない</li> <li>・代替手段: なし</li> </ul>
連続キャリブレーションの許容水準 c)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・検体の RRF あるいは RF を算出し, 初期キャリブレーションの RRF あるいは RF の平均値との差異が, GC/MS で 25%以下, 他の手法で 15%以下でなければならない</li> <li>・代替手段: なし</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・検体の RRF あるいは RF を算出し, 初期キャリブレーションの RRF あるいは RF の平均値との差異が, GC/MS で 25%以下, 他の農薬で 15%以下でなければならない</li> <li>・代替手段: なし</li> </ul>

注意：

- CLP：契約試験機関プログラム
- GC/MS：ガスクロマトグラフィー/マススペクトロメトリー
- PCB：ポリ塩化ビフェニル
- RF：応答係数
- RRF：相対応答係数
- RSD：相対標準偏差
- TDL：目標検出限界

a) U.S.EPA (1986a)

b) U.S.EPA (1990b)

c) 機器のキャリブレーション（すなわち、初期および連続キャリブレーション）の許容水準は、表 3 に示した全有機化合物（例：樹脂酸やグアヤコール）に対して利用可能とは言えないかもしれない。有機化合物における許容可能な機器のキャリブレーション水準のうち、SW-846 法あるいは EPA-CLP において詳細に規定されていないものについての決定は、専門的な意見を用いて評価されなければならない。

### 2.7.1 キャリブレーションの頻度

ある機器が許容範囲で機能していることを検証する一般的なプロセスは、初期および連続キャリブレーションを行うことである。初期キャリブレーションは、機器の応答が目標検体の濃度の範囲で線形（すなわち、線形動作範囲）であるかどうかを決定するために、サンプルの分析に先立って行われなければならない。ある機器の初期キャリブレーションを確立するのに加えて、進行中のサンプルの分析経過の間、機器の応答が安定していることを検証することが重要である。機器の安定性の検証については、サンプルの分析が行われる期間、規則正しい間隔で連続キャリブレーション標準を分析することで評価される。各分析手法では、連続キャリブレーション標準分析が行われる頻度についてのガイダンスを提供するが、こうした基準の分析については、表 6 の分析順序の初期、以後 10 サンプル毎、そして全ての有機化合物および無機化合物の分析が行われた後に行うことが望ましい。連続キャリブレーション標準の濃度は、機器の線形動作範囲における初期キャリブレーション中の中間点の濃度に等しくなければならない。

### 2.7.2 キャリブレーション基準の個数

機器のキャリブレーションについての詳細な手順は、大半の分析手法で提供されている。ただし、異なる分析においては、キャリブレーション標準の個数に大きな差異がある。一貫

した信頼できるデータが生成されることを保証するためには、化学的分析を行う全ての試験機関において、最低限のキャリブレーション標準の個数が必要である。

概して、キャリブレーション標準の個数が増加するにつれて、目標検出限界を超えて検出される濃度についての結果の信頼性は増加する。キャリブレーション用に選択された詳細な標準は、生成されるデータの妥当性に著しい影響を与える。キャリブレーション標準は、要求される標準の範囲、選択される目標検出限界、および予想される目標検体の線形範囲に対して確立されなければならない。推奨の使用濃度を含め、キャリブレーション標準の個数の確立についての詳細な要件は、有機化学分析と無機化学分析で異なる。ただし、幾つかの一般的な推奨ガイドラインについては、以下で提供する。

機器の線形動作範囲は、サンプル分析の実行に先立って確立されなければならない。関心の全目標検体の線形動作範囲を確立する際には、有機化合物の分析では 5 つのキャリブレーション標準の最小値を、無機化合物の分析では 3 つのキャリブレーション標準の最小を使用しなければならない。一般的に、特定の分析における機器の線形動作範囲は、分析するサンプル中の目標検体の予想濃度を一括しなければならない。ただし、一部の例では、どの検体濃度を予想すべきか分からないであろう。有機化合物分析における線形動作範囲を確立するためには、初期キャリブレーションの 5 点列が推奨される。

分析される基準の個数に加え、最小の標準濃度と目標検出限界濃度の相違、および初期キャリブレーションの確立に使用した各標準間の相違が重要である。初期キャリブレーションにおける標準濃度の最小値を選択することにより、目標検出限界において未検出と報告された結果、あるいは非常に低い濃度で報告されたあらゆる結果の、文書化された偏りについての確信度が高まる。この標準の選択は、背景のノイズや母体の干渉の可能性を超えて、確実に目標検体が検出されることをも保証するであろう。浚渫土砂プログラムにおいては、この基準は表 3 に示す目標検出限界より高くなければならない。

多点のキャリブレーションにおいて特定の濃度（すなわち、キャリブレーション範囲）のどれを使用するかについては、注意深い考慮が必要である。EPA の CLP 手順において確立されている手法がキャリブレーション分析についての厳格な要件を提供する一方で、これらの要件は他の分析手法に対しては明白に規定されていない（例：SW-846 手法）（表 6 参照）。初期キャリブレーションの 5 点列は、CLP ではない全ての手法に対して推奨される。全ての標準濃度は、提示される要件を満たす最小濃度から、機器や検出器の設定における線形範囲の上方に等しい最大濃度までの範囲でなければならない。残りの 3 つの標準濃度はこれらの濃度の間で均等に分配されなければならない。線形動作範囲の確立に使用するキャリブレーション標準は、20 倍まで包含しなければならない（すなわち、最小濃度が

1 に等しく、最大濃度が最小濃度の 20 倍に等しい状態において、1 倍から 20 倍)。

### 2.7.3 キャリブレーション許容水準

一度初期キャリブレーションが行われると、生成されるデータの偏りが許容できることを保証するために、キャリブレーションの許容性の評価が行われなければならない。この評価は、いずれのサンプル分析にも先だって、全ての試験機関で行われなければならない。さらに、全ての連続キャリブレーションの許容性についても評価されなければならない。

各分析手法では、機器のキャリブレーションの許容性を決定するためのガイダンスを提供するが、そこには複数のオプションが存在する(例: 最小二乗線形回帰, パーセント相対標準偏差, パーセント誤差)。特定の許容水準の一式は、サンプル分析に先だって決定されなければならない。またこうした水準は、生成されるデータが不要な制限や棄却を受けないようにするため、契約による拘束力をもたなければならない。有機物の分析に現在最も広く用いられているキャリブレーション許容水準の要約については、表 6 にて提供する。キャリブレーション曲線の切片(すなわち,  $x$ - $y$  切片)、既定の目標検出限界、および確立された線形動作範囲の全般的な信頼性の間の関係性の観点から、キャリブレーション許容水準は、初期キャリブレーション段階の許容性を評価するために用いられなければならない。

SW-846 法で規定されている一般的な水準は、有機物分析においては概して EPA.CLP 要件よりも厳しい。表 6 に要約したような許容水準は、サンプル分析が行われる前に、明確に定義されなければならない。キャリブレーションの詳細な許容水準については、全て QA プロジェクト計画および試験機関の作業手順書に記述されなければならない。