

2.10 内部品質管理検査

品質を評価するために試験機関やサンプル採取チームによって使われる様々な管理サンプルは QA プロジェクト計画のこのセクションにて議論される。多くの環境調査において、全体の 10 - 30%のサンプルが品質管理目的のために特別に分析されるだろう。特殊ないくつかのケースでは（例えば、サンプル数が少なく、分析データの妥当性を確かなものにする必要性が大きい場合）、全体のサンプルの 50 パーセントがこの目的のために使われるだろう。それらの QC サンプルは全体の分析システムの偏りや正確性のチェックや個々の分析機器の機能もしくはチームを指揮する技術者の評価のために使われるだろう。

2.7 節にて記述されたキャリブレーション手順に加えて、ガイダンス報告者(また付録 C)のこの節では最も広く使われる QC サンプルを以下のようにまとめている

- ・ブランク
- ・マトリックススパイクサンプル
- ・サロゲートスパイク物質
- ・チェック用標準物質
 - スパイク用のブランク
 - 試験機関のコントロールサンプル
 - 参照物質
- ・マトリックスレプリケート
- ・フィールドレプリケート

底泥や水、生物組織の分析に対する QC 手順はのちの節にてより詳細に議論される。現地 QC 結果はデータが適切であると認めるために使われることはなく、包括的なデータセットのレビューによる結論の補助をするだけである。

その計画に対する政府当局は、分析に対する政府試験機関にある量のサンプルを定期的に提出するように要求することがあり、EPA もしくは USACE はいくつかの試験に参加する可能性がある。これらの活動は、それらの活動に対して、また生み出されるデータに対して独立した QA チェックを提供する。それらは 2.11 節（業務監査とシステム監査）にて議論される。

2.10.1 品質管理の頻度及び優先度

どの QC サンプルが分析において使われるかはプロジェクトプラン中に決定されるべきである。QC 行動の頻度は分析のタイプやプロジェクトの目的（2.3 節にて確立される）に左右される。EPA' s CLP (U.S. 1990d,e) の作業明細書ではサンプル分析中に使われるチ

チェックのタイプを具体的に挙げている。サンプルの実際に分析する数を決定することやそれらがどのように使われなければならないかを決定することもまたこのプロセスの一部である。それらの QC サンプル頻度と呼ばれる明細事項はプロジェクトに対する行動の最低レベルを示している。予測された化学物質濃度が検出限界に近いとき、もしくは低い化学物質濃度のデータが必要とされるとき、もしくは実在するデータが評価された化学物質濃度は除去されるべきものもしくは他の行動が求められるものと示すとき、QC サンプル頻度の上昇は適切な指標となることがある。そのようなケースでは、正確性の上昇が必要となるため特別な QC サンプルにかかるコストが正当化されるだろう。

相対的な重要性、理論的根拠、キャリブレーションの相対的な頻度や QC サンプルのそれぞれの種類は付録 C にて議論されている。以下の優先事項、論理的根拠や仕様の頻度はそれぞれの手順に対して推奨される。

1. メソッドブランクサンプル

メソッドブランクサンプルは QC において最も優先度の高いチェックの一つである、その理由は試験機関の不純物を生み出す可能性を評価する手法を提供し（そしてそのような不純物の結果を修正する手法を与える）、そして検出限界を規定するために使われるため。これらのことより、メソッドブランク分析は常に求められる：試験機関によって分析が進められるサンプルのそれぞれのグループに対して少なくとも一つの分析に対しては行われる。対して、一般的にはその他の種類のブランクサンプル（ボトル、運搬、もしくは現地機器）は特殊なプロジェクトのものであり、プロジェクトで使われる溶媒や試薬、機材（マトリックススパイクが行われた）を由来とする不純物の可能性もしくは関連した物質の不純物に依存している。ボトルブランクは野外実験室にて準備保持された未開封の空のサンプリングボトルより成り立つ。運搬ブランクは室内で準備されサンプリング地点にて運ばれた脱イオン化された水と防腐剤（サンプルに加えられた）より成り立つ。

2. マトリックススパイクサンプル

マトリックススパイクサンプルは QC において優先度の高いチェックであり、干渉物質もしくはマトリックスエフェクトによる分析上の測定値の偏りを示すために常に分析されるべきである。推奨される頻度は 20 個のサンプルに対して 1 マトリックススパイクが分析されるべきである。1 マトリックススパイク種類以上が現れる場合（例 同じグループ内で主として砂質であるサンプルと主としてシルト分であるサンプル）それぞれのマトリックスタイプは推奨される頻度にてスパイクされるべきである。20 個すべてのサンプルに対して 1 つの複製の頻度で分析される複製マトリックススパイクサンプルは個別のサンプルに対する測定方法の偏りと精密性の両方を示す受容可能な尺度を与える。複製マトリックススパイクサンプルはサンプルにおいてまれに検出される不純物に対する精密性における唯一の情報を与える。

3. サロゲートスパイク物質

サロゲートスパイク物質は個別のサンプルを端とする有機化合物の分析の再現性（例 サンプル抽出の効果）を評価するために使われる QC において優先度の高いチェックである。サンプルごとの偏りにおける抽出効果をモニタリングするために、サロゲートスパイク化合物はサンプル処理手順よりも重要なそれぞれのサンプル（ブランクサンプルやマトリックススパイクサンプルも含めて）に対して添付されるべきである。この種類のチェックはサロゲート物質の特定を理由だて確認されることができるときのみに使われる。サロゲート物質は関連した対象となる化合物に化学的に近く、既知の物質量のサンプルに付与されるという理由より、それらの既知の再現性は対象となる化合物のサンプルの兆候である。

それぞれのサンプルとともにサロゲートスパイク物質を使ったときに見られる再現性の変動性はサンプルの数が乏しい中で行われる複製マトリックススパイク分析において反映される必要性はないだろう。サロゲートスパイク分析とマトリックススパイク分析の間で起こりうる違いに対するその理由はサンプルサンプルの不均質やどのようにしてそれらの QC サンプルが準備されたかに関係がある。例として、マトリックススパイク分析は試験されたサンプルマトリックス全体の化学還元性の指標を与える。しかしながらこのマトリックスはサロゲートスパイク物質に対する復元の幅につながる個別のサンプル間で変化するだろう。加えて、サロゲートスパイク物質はマトリックススパイク化合物の濃度よりも低いものがしばしば加えられる。このスパイク濃度における違いはしばしば高い濃度のマトリックススパイク物質の価値ある還元性の結果を生み出す、しかし低い濃度のサロゲートスパイク物質の乏しい還元性の結果も生み出す。最終的には、マトリックススパイク物質は主にサンプルの中の対象の化合物と同一である、一方でサロゲートスパイク物質は通常では選択される、なぜならそれらは環境中のサンプルには存在しないが対象の化合物の振る舞いに近いいため。したがって、マトリックススパイク物質（推定されたサンプル中の対象物質の濃度を差し引いた後の）の還元性の定量化にはサロゲートスパイクサンプルよりも不確かさが存在する。

4. チェック基準

チェック基準は室内業務における高優先度のチェックが可能な時にはいつでも行われるべきである。チェック基準は試験機関コントロールサンプル、独立した試験施設によって準備された参照物質や試験機関によって準備されたスパイクドメソッドブランクなどを含む。チェック基準の結果とそれらのサンプル特性測定値（例 マトリックススパイクサンプルやサロゲート物質還元）を比べることで、偏りや精密性に関する包括的な評価が得られる。National Institute for Standards and Technology や the National Research Council of Canada などの機械によって発行されている、異

なる底質や水や生物組織にたいする参照物質カタログは利用可能である。

参照物質は試験機関間もしくは一つの試験機関の別の部署間の分析の比較のための共通基盤を与える。したがって、他のプロジェクトの結果との比較がデータの利用として意図される場合、参照物質は常に使われるべきである。それぞれの 20 サンプルに対して、少なくとも 1 つの参照物質の分析が行われることはこの目的のために推奨される。同様に、新しい手順が使われるたびおしくは標準もしくは非標準な手順にたいする追跡記録が確立されていない試験機関分析を行う際にはスパイクメソッドブランクは試験機関業務の受容できるチェックとして使われるべきである。

5. アナリティカルレプリケートサンプル

分析検証サンプルは試験機関の精密性に対する中位の優先度のチェックである。分析複製サンプルは実際のサンプルにおいて測定値の精密性をマトリックススパイク複製よりもよく示している。理由は不純物は試験機関の中でスパイクされることよりもはるかに環境過程の中でサンプルの中に入っていくからである。推奨される頻度はそれぞれの分析されたマトリックスタイプごとに 20 のサンプルに対してそれぞれ 1 つの検証サンプルが分析されるべきである。有機分析に対しては、予算が限られているのであればスパイク複製サンプルの分析はしばしばマトリックス検証サンプルよりも重要である。この優先の理由は多くの対象有機化合物はサンプル中にスパイク化合物として付与されない限り存在しないからである。

6. フィールドレプリケートサンプル

もし測定サンプルの多様性が研究計画の基準要素である場合、フィールドレプリケートサンプルは含まれるべきである。そうでない場合、フィールドレプリケートサンプルの採取は任意的でありその他の QC サンプルよりも優先度が低い。フィールドレプリケートサンプルは試験機関に詳細不明サンプルとして提出されるべきである。QC チェックに含まれるばあい、推奨される頻度は少なくとも 20 のサンプルに対して 1 つのフィールドレプリケートサンプルが分析されるべきである。フィールドレプリケートサンプルの一つは試験機関によって分析複製物へと分裂させられるべきである、そのため試験機関と試験機関のサンプリングの変動性は同じサンプルにて定義されることができる。同じサンプルの両方の測定値を得ることにより、サンプリングの変動性の影響は見極められることができる。分析の変動性は観測地点によるサンプルの変動性偽ることがあり得る。

2.10.2 品質管理限界の指定

化学分析を行うことよりも重要な、分析能力の認識された限界は確立されるべきである。それらの限界は QC サンプルの分析を通して広く確立される。QC 限界は現地測定値や物理測定、生物濃縮研究、毒性テストなどを対象としたすべての内部 QC チェックに適応され

る。多くの試験機関はそれらの自身の測定システムに適応できる限界を確立すべきである。それらの限界はそれらが少なくとも一般的なガイドラインと同じ程度の厳格さもしくは限界の厳しさがやや低い理由が受け入れられるものであるということを保証するという点を評価されるべきである。また、もし試験機関が常に一般的なガイドラインで示されているものよりも優れた業務を示し続けているのであれば、このより優れた業務に結び付いた限界は試験機関にて問題があることを示すことに使われるべきである。例えば、底質サンプル中のベンゼンに対するサロゲート復元は常に 85~100%の間にいるべきである場合、復元率が 70%であることは調査されるべき分析上の問題があることを示している、たとえ一般的なガイドラインが 50%の復元率を受容していても。それは試験機関での作業における限界の種類の違いを確立することに役に立つだろう。例えば、以下の二つの限界の種類は使われている。PSEP(1990c)とそれに近い限界が EPA' s CLP にて使われている。

警告限界は QC サンプルの分析からなるデータが修正されるべきであるということを示すという点で価値がある（例 それらが推定される価値もしくは疑問の残る価値を表している）。それらの限界はプロジェクトスタッフに分析のシステム、機器もしくは方法が通常通りに行われていないことや技術的な分析の結果を使う前にデータは推定されるものに修正されるべきであるということプロジェクトスタッフに警告する。警告限界に対する標準値は標準偏差の 2 倍以内の偏差である(U.S. EPA)。Puget Sound Estuary Program によって使われている警告限界は表 13 に示されている。そのような限界は報告されたデータが常に修正されることを保証する方法と地域のデータベースとデータが連結されるとき重要な考慮を与える。

もしプロジェクトの目的に合わせる必要性があるのであれば、プロジェクトマネージャーは試験機関の作業明細書の中でより厳しい契約上の要求として警告限界を明記するだろう。例えば、有機化合物分析に対する Puget Sound Estuary Program ガイドラインはサロゲートスパイク物質やマトリックススパイク物質の再現性の最低値に対する警告限界は付加された総量の 50%であると述べている。この最低要求にそぐわないデータは通常は概算値として修正される。しかしながら、プロジェクトマネージャーはより厳しい基準を採用でき警告限界を満たしていない QC サンプルに関連したサンプルの再分析を要求する警告限界にそぐわないデータを排除することを決定できる。それらはより厳しい基準は管理限界と呼ばれる。

管理限界は QC サンプルの分析より生まれるデータの受容性に寄せた限界である。管理限界の超過は分析者やプロジェクトマネージャーに分析上のシステムもしくは機器が正常に機能していなく修正が必要であるということを知らせる。管理限界は契約上は試験機関と結びついているべきであり、作業明細書はプロジェクトのマネージャーもしくは節案者

に限界に従う中での自由裁量を与える。それらの環境下で得られたデータはデータが試験機関によって再提出される前に集められるべきである。管理限界を超過するデータはしばしばプロジェクトのデータベースから認められず除外される、確立された価値としてデータの受容を保証する特別な状況があるだろうけれども。そのような例外を作る理由はデータに対する QA 報告書の中で記載されているべきである（付録 F 参照）。

警告限界とは異なり、管理限界とは是正措置行動（機器キャリブレーション、試験機関の不純物の原因除去もしくはサンプルの再分析）は明確に作業明細書の中で規定されるべきである。管理限界に対する標準値は標準偏差の 3 倍の偏差である(U.S. EPA 1979)。Puget Sound Estuary Program によって使われる地域管理限界の例は表 13 に示されている。適正な管理限界を規定することのプロジェクトマネージャーの決定を求めるようなそれらのケースでは、広域な適用可能性を持つデータを生み出すことに対する管理限界として関連した警告限界が使われることを推奨する（法的な手続きの使用を含めた）。いくつかの環境サンプルは本来分析が難しいため、管理限界は自由裁量とともに強要されるべきである。異なった環境下で推奨される活動はこれ以降の節にて示される。

表 13 キャリブレーションと QC サンプルに対する警告限界と管理限界例

Analysis Type	Recommended Warning Limit	Recommended Control Limit
Ongoing calibration	Project manager decision ^b	> ±25 percent of the average response measured in the initial calibration
Surrogate spikes	< 50 percent recovery ^c	Follow EPA Contract Laboratory Program guidelines
Method blanks	Exceeds the TDL	Exceeds 5 times the TDL
Reference materials	95 percent confidence interval, if certified	To be determined
Matrix spikes	50–150 percent recovery	To be determined ^d
Spiked method blanks (check standards)	50–150 percent recovery	To be determined
Matrix replicates	35 percent coefficient of variation	> ±50 percent coefficient of variation (or a factor of 2 for duplicates)
Field replicates	Project manager decision	Project manager decision

注 TDL 目標検出限界(Target detection limits)

- a) Puget Sound Estuary Program for the analysis of organic compounds (PSEP 1990c)にて使われている警告限界と管理限界
- b) 警告限界と管理限界に関するプロジェクトマネージャー決定の詳細例 U.S. EPA(1991d)を参照

- c)アイソトープディリューション技術を使うときを除いて
- d)0 パーセントのスパイク復元はデータの排除が求められる。

2.10.3 底質の物理的分析に対する QC 検討項目

底質の物理的な分析のために使われる分析過程は QA 要素を含んでいるべきである。粒度分析や蒸発残留物比重測定に対する QC 過程はそれらのデータが容認できる正確性と偏りの基準を満たしていることを保証することが必要不可欠である。正確性を定量化するために、3 種類の分析手法が分析される 20 個のサンプルすべてに対して行われるべきである。分析手法によってすすめられるものだが、すべてのサンプルが 3 通りの方法で分析された場合 TOC は特別なケースである。加えて、20 のサンプルに対して 1 つの処理過程上の猶予がなされるべきであり、その結果は TOC 分析に対して報告する。TOC 測定に対して使われる基準は分析結果の偏りを確実にするための独立したチェック基準によって確かめられるべきである。

2.10.4 底質の化学分析に対する QC 検討項目

底質中の優先汚染物質の化学分析の手法は評価を通して厳密に従われるべき詳細な QC 手順や必要性を含むべきである。一般的な手順はブランク手順、マトリックス複製、10-20 ごとの処理が進められているサンプル間のマトリックススパイクやサロゲートスパイク化合物の分析を含む。すべての分析機器は少なくとも毎日キャリブレーションされるべきである (2.7.1 節を参照)。すべてのキャリブレーションデータはレビューのために試験機関の QA プロジェクトコーディネーターに提出されるべきである。QA/QC プログラムは選択された外洋や沿岸域の英室の高含有塩分を処理するための方法の能力を記載すべきである。10-20 の分析されたサンプルごとに 1 サンプルを 2 重にもしくは 3 重に分析されることにより、分析の精密性は測定されうる。もし 2 重に分析されたのであれば相対変異割合は報告されるべきである。しかしながら、もし 3 重に分析されたのであれば相対標準偏差割合が報告されるべきである。

2.10.5 水の化学分析に対する QC 検討項目

水中の優先汚染物質の推奨される化学分析の手法は詳細な QC 手順や必要項目を含んでいるべきである。一般的な手順はブランク手順、マトリックス複製、10-20 ごとの処理が進められているサンプル間のマトリックススパイクやサロゲートスパイク化合物（有機分析のみを対象として）の分析を含む。分析上の精密性は 10-20 ごとのサンプルに対して 1 つのサンプルが 2 重もしくは 3 重に分析されることで測定される。もし 2 重に分析されたのであれば相対変異割合は報告されるべきである。しかしながら、もし 3 重に分析されたのであれば相対標準偏差割合が報告されるべきである。分析上の偏りは SRM（量が知られている純粋な試薬を含むマトリックス）を分析することによって測定される。サロゲートスパ

イクとマトリックススパイクの復元は精密性と偏りの測定のために使われるべきである；それらの分析から得られた結果は十分に記述されるべきである。特別な品質管理は ICP と GC/MS 分析にて求められる。サンプル分析の前に、三つもしくは五つの基準（濃度によって異なる）を使う初期のキャリブレーションは無機化合物有機化合物の分析にそれぞれ求められる（2.7.2 節を参照）。のちに起こるキャリブレーションチェックは 10-20 ごとの分析されるサンプルに対してそれぞれ行われるべきである。

2.10.6 生物組織の化学分析に対する QC 検討項目

生物組織中の優先汚染物質の推奨される化学分析の手法は詳細な QC 手順や必要項目を含んでいるべきである。一般的な手順はブランク手順，マトリックス複製，10-20 ごとの処理が進められているサンプル間のマトリックススパイクやサロゲートスパイク化合物（有機分析のみを対象として）の分析を含む。分析上の精密性は 10-20 ごとのサンプルに対して 1 つのサンプルが 2 重もしくは 3 重に分析されることで測定される。もし 2 重に分析されたのであれば相対変異割合は報告されるべきである。分析上の偏りは適切な SRM を用いて測定されうる。精密性と偏りの測定はブランクとマトリックススパイクと同じ頻度で行われるべきである。