

財団法人 日本塗料検査協会

西支部 検査部 加藤 礼士

1. はじめに

試験を行って得られた値について、どの程度の信頼性があるかは、検査業務を行う我々にとって非常に重要な事である。

今回、測定値の信頼性を示す指標の一つである「検出限界」及び「定量下限」を異なる方法で算出し、どのような精度で分析が実施されているか検討を行った。なお、検討対象として「ホルムアルデヒド放散量試験」と「重金属測定」を取り上げることとした。

2. 検出限界及び定量下限の定義

検出限界とは、分析対象成分の検出できる最低量のことである。ただし、このとき必ずしも定量できなくても良い。

また定量下限とは、分析対象成分の定量できる最低量のことである。具体的な算出方法については、以下に示す。

3. ホルムアルデヒド放散量測定（デシケータ法）

における検出限界及び定量下限について

今回、ホルムアルデヒド放散量測定（デシケータ法）の測定値における、検出限界ならびに定量下限として設定している数値と、一般的に使用されているブランクの標準偏差の3倍値（検出限界）と10倍値（定量下限）を求めて比較検討した。

3.1 測定機器

紫外可視分光光度計 UV-2500PC (株)島津製作所:写真1)



写真1 紫外可視分光光度計

3.2 現在設定している検出限界、定量下限について

3.2.1 測定機器の検出限界、定量下限

- ・吸光度の検出限界・・・0.0001
分析装置の読み取り限界値とする。
- ・吸光度の定量下限・・・0.001
上記、検出限界の10倍とする。

3.2.2 ホルムアルデヒド放散量の検出限界、定量下限

「JIS K 5601-4-1:2003 塗料成分試験方法一第4部：塗膜からの放散成分分析一第1節：ホルムアルデヒド」に基づき次式により、算出する¹⁾。

$$G = F \times A \times 1800 / S \dots \text{式(1)}$$

G：ホルムアルデヒド放散量 (mg/L)

F：検量線の傾き

A：吸光度

S：試験片の表面積 (cm²) (= 450)

Fに検量線の傾き、Aに吸光度の検出限界を代入すると、ホルムアルデヒド放散量の検出限界は0.003mg/Lとなる。また、Aに吸光度の定量下限を代入すると、ホルムアルデヒド放散量の定量下限は0.03mg/Lとなり、定量下限として採用している。

3.3 標準偏差より求める方法

ブランクの吸光度を測定してその標準偏差を求め、検出限界（標準偏差の3倍）と定量下限（標準偏差の10倍）を式(1)に代入してそれぞれの濃度を求める。結果を表1に示す。

3.4 考察

3.3の算出方法では検出限界、定量下限ともに3.2の算出方法で求めた値を上回っている。しかしながら、当協会ではホルムアルデヒド放散量測定における不確かさの推定として±0.03mg/Lを定めており、表1のNo.1は0.020 ≤ 0.050 ≤ 0.080、No.2は0.012 ≤ 0.042 ≤ 0.072となるので、いずれも3.2の0.03mg/Lは不確かさの範

囲内である。3.3の検出限界、定量下限を3.2の値に近づけるには、標準偏差を低くする必要があり、そのためにはブランク吸光度のばらつきを小さく抑える必要がある。

現在行っている対策としては、デシケータを管理する恒温恒湿室内や、定量作業を行う試験室内のホルムアルデヒド濃度を定期的に測定して、室内空気質の安定に留意している。また恒温恒湿室内に空気清浄機を導入して、室内のホルムアルデヒド濃度を低減化することに努めている。



写真2 フレーム・ファーン型原子吸光光度計

表1 ホルムアルデヒド放散量測定における定量下限の算出例

	No. 1	No. 2
ブランク吸光度	0.0021	0.0020
	0.0021	0.0024
	0.0022	0.0023
	0.0020	0.0025
	0.0021	0.0024
	0.0022	0.0025
	0.0021	0.0024
	0.0023	0.0024
	0.0025	0.0024
	0.0025	0.0025
標準偏差 (σ)	0.000173	0.000148
検出限界 (3σ)	0.0005	0.0004
定量下限 (10σ)	0.0017	0.0014
検量線の傾き (F)	7.3969	7.4346
検出限界値 (濃度:mg/L)	0.015	0.012
定量下限値 (濃度:mg/L)	0.050	0.042

4. 重金属測定における検出限界及び定量下限について

4.1 フレーム型原子吸光光度計を用いた場合

塗料製品規格において塗膜中の重金属を定量する際は、「JIS K 0121:2006 原子吸光分析通則」に規定されているフレーム型原子吸光光度計を使用する²⁾。このとき、測定値の検出限界と定量下限をどのように設定するかを検討した。

4.1.1 測定元素

鉛、クロム、カドミウムの3種類

4.1.2 測定機器

フレーム・ファーン型原子吸光光度計 AA-6800 (株島津製作所: 写真2)

4.1.3 測定機器の検出限界 (株島津製作所設定値)

鉛: 0.05、クロム: 0.015、

カドミウム: 0.005 (単位: mg/L)

4.1.4 検出限界、定量下限の算出①

(1) 検出限界の算出方法

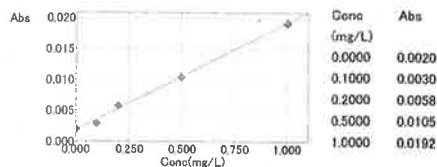
ブランクの繰り返し測定より吸光度の標準偏差 σ を求め、その3倍の吸光度 3σ を検量線より濃度に換算する。

(2) 定量下限の算出方法

各元素の検出限界を検量線に代入して吸光度 3σ を求め、定量下限の吸光度を 10σ として検量線より濃度を算出する。

(3) 算出結果

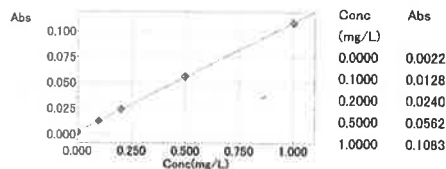
鉛、クロム及びカドミウムの各検量線を図1、2及び3に、また、各成分の検出限界及び定量下限を表2に示す。



$$\text{Abs} = 0.0173773 \text{Conc} + 0.00184417$$

$$r = 0.9985$$

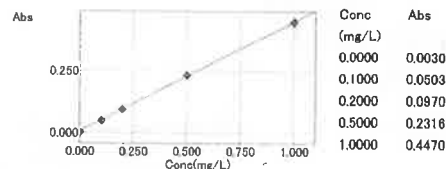
図1 鉛検量線



$$\text{Abs} = 0.106166 \text{Conc} + 0.00248037$$

$$r = 0.9999$$

図2 クロム検量線



$$\text{Abs} = 0.442985 \text{Conc} + 0.00630552$$

$$r = 0.9999$$

図3 カドミウム検量線

表2 算出結果

	検出限界 (mg/L)	検出限界吸光度 (3σ)	定量下限吸光度 (10σ)	定量下限 (mg/L)
鉛	0.05	0.0027	0.0090	0.41
クロム	0.015	0.0041	0.0136	0.10
カドミウム	0.005	0.0085	0.0284	0.05

*検出限界は、4.1.3による

4.1.5 検出限界、定量下限の算出②

(1)検出限界の算出方法 (ILOD)

「JIS K 0121:2006 原子吸光分析通則附属書(規定) 原子吸光分析装置の使用判定項目」において、装置検出下限 (Instrument limit of detection: ILOD) が定められており、その求め方は次による。

$$ILOD = 3 \times S_b / k$$

S_b : 検量線用空試験液を 10 回連続測定した表示値 (吸光度) の標準偏差

k : 検量線の傾き $[(X_1 - X_b) / C_1]$

X_1 : 検量線用溶液のうち、直線範囲の中間程度の濃度の溶液を 5 回連続測定した表示値 (吸光度) の平均値 (Abs)

X_b : 検量線用空試験液を 10 回連続測定した表示値 (吸光度) の平均値 (Abs)

C_1 : X_1 の溶液濃度 (mg/L)

(2)検出限界の算出結果 (ILOD)

鉛、クロム及びカドミウムの各装置検出下限 (ILOD) を表 3、4 及び 5 に示す。

(3)定量下限の算出方法 (MLOQ)

「JIS K 0121:2006 原子吸光分析通則附属書(規定) 原子吸光分析装置の使用判定項目」において、方法定量下限 (Method limit of quantification: MLOQ) が定められており、その求め方は次による。

$$MLOQ = \sqrt{2} \times 10 \times S_d / k$$

S_d : 操作用空試験液を 10 回連続測定した表示値 (吸光度) の標準偏差

k : 検量線の傾き $[(X_{11} - X_{1b}) / C_2]$

X_{11} : 分析対象元素を、検量線の直線範囲の中間の濃度程度に含んだ溶液を 5 回連続測定した表示値 (吸光度) の平均値 (Abs)

X_{1b} : 操作用空試験液を 10 回連続測定した表示値 (吸光度) の平均値 (Abs)

C_2 : X_{11} の溶液濃度 (mg/L)

表3 鉛の装置検出下限 (ILOD) 算出結果

測定回数 (n)	X_b (Abs)	X_1 (Abs)	C_1 (mg/L)
1	0.0020	0.0105	0.50
2	0.0020	0.0102	
3	0.0021	0.0106	
4	0.0022	0.0108	
5	0.0020	0.0104	
6	0.0022		
7	0.0020		
8	0.0021		
9	0.0022		
10	0.0020		
平均値	0.0021	0.0105	
標準偏差	0.0000919	0.000224	

$$S_b = 0.000919$$

$$k = 0.0168$$

$$ILOD = 0.0164$$

表4 クロムの装置検出下限 (ILOD) 算出結果

測定回数 (n)	X_b (Abs)	X_1 (Abs)	C_1 (mg/L)
1	0.0020	0.0563	0.50
2	0.0019	0.0561	
3	0.0020	0.0559	
4	0.0023	0.0563	
5	0.0021	0.0564	
6	0.0021		
7	0.0020		
8	0.0019		
9	0.0018		
10	0.0020		
平均値	0.0020	0.0562	
標準偏差	0.000137	0.000200	

$$S_b = 0.000137$$

$$k = 0.108$$

$$ILOD = 0.00379$$

表5 カドミウムの装置検出下限 (ILOD) 算出結果

測定回数 (n)	X_b (Abs)	X_1 (Abs)	C_1 (mg/L)
1	0.0022	0.2315	0.50
2	0.0023	0.2317	
3	0.0020	0.2316	
4	0.0020	0.2316	
5	0.0021	0.2317	
6	0.0021		
7	0.0019		
8	0.0020		
9	0.0019		
10	0.0020		
平均値	0.0021	0.2316	
標準偏差	0.000127	0.000084	

$$S_b = 0.000127$$

$$k = 0.459$$

$$ILOD = 0.000829$$

(4) 定量下限の算出結果 (MLOQ)

鉛、クロム及びカドミウムの各方法定量下限 (MLOQ) を表 6、7 及び 8 に示す。

(5) 検出限界、定量下限の算出結果

各成分の装置検出下限 (ILOD) 及び方法定量下限 (MLOQ) を表 9 に示す。

4.1.6 考察

- (1) 4.1.4 の算出方法による定量下限は、表 2 より鉛:0.4、クロム:0.1、カドミウム:0.05(単位:mg/L) となった。鉛の定量下限は、検量線の最低濃度 0.1mg/L より高い数値になり、クロム、カドミウムについては、検量線の最低濃度 0.1mg/L と同等か低い数値になった。
- (2) 4.1.5 の算出方法による方法定量下限 (MLOQ) は、表 9 より鉛:0.1、クロム:0.02、カドミウム:0.004(単位:mg/L) となった。鉛の定量下限が検量線の最低濃度と同様の数値になり、クロム、カドミウムについては、(1)の約 1/10 の値になった。
- (3) 上記の結果より、ブランク用溶液や検量線用溶液の吸光度のばらつきの程度を抑えることで、定量下限を低くすることができる。

5. おわりに

今回、化学分析における信頼性を示す指標の一つである「検出限界」、及び「定量下限」の算出方法を取り上げ検討した。以下に注意事項を示す。

- (1) 「ホルムアルデヒド放散量試験」及び「重金属測定」の検出限界、定量下限を算出したが、上記の算出値はあくまで一例である。ブランク用溶液や検量線用溶液の吸光度は、測定毎に異なっており、検量線の傾きも同様である。従って、検出限界及び定量下限は測定毎に異なり、それらのばらつきを抑えることが、分析精度を上げることになる。
- (2) 分析機器の性能以外にばらつきが生じる要因は数多く考えられる。それらに対策を講じて、できる限りばらつきを低く抑えながら検査を行うことが重要である。

6. 参考文献

- 1) JIS K 5601-4-1:2003 塗料成分試験方法—第 4 部：塗膜からの放散成分分析—第 1 節：ホルムアルデヒド
- 2) JIS K 0121:2006 原子吸光分析通則附属書（規定）原子吸光分析装置の使用判定項目

表 6 鉛の方法定量下限 (MLOQ) 算出結果

測定回数 (n)	X _{1b} (Abs)	X ₁₁ (Abs)	C ₂ (mg/L)
1	0.0022	0.0105	0.5211
2	0.0020	0.0113	
3	0.0022	0.0108	
4	0.0022	0.0108	
5	0.0021	0.0111	
6	0.0023		
7	0.0020		
8	0.0022		
9	0.0019		
10	0.0020		
平均値	0.0021	0.0109	
標準偏差	0.000129	0.000308	

$$S_d = 0.000129$$

$$k = 0.0169$$

$$MLOQ = 0.108$$

表 7 クロムの方法定量下限 (MLOQ) 算出結果

測定回数 (n)	X _{1b} (Abs)	X ₁₁ (Abs)	C ₂ (mg/L)
1	0.0022	0.0562	0.5060
2	0.0020	0.0564	
3	0.0022	0.0562	
4	0.0022	0.0559	
5	0.0021	0.0563	
6	0.0023		
7	0.0020		
8	0.0022		
9	0.0019		
10	0.0020		
平均値	0.0021	0.0562	
標準偏差	0.000129	0.000187	

$$S_d = 0.000129$$

$$k = 0.107$$

$$MLOQ = 0.0170$$

表 8 カドミウムの方法定量下限 (MLOQ) 算出結果

測定回数 (n)	X _{1b} (Abs)	X ₁₁ (Abs)	C ₂ (mg/L)
1	0.0022	0.2316	0.5086
2	0.0020	0.2318	
3	0.0022	0.2317	
4	0.0022	0.2315	
5	0.0021	0.2316	
6	0.0023		
7	0.0020		
8	0.0022		
9	0.0019		
10	0.0020		
平均値	0.0021	0.2316	
標準偏差	0.000129	0.000114	

$$S_d = 0.000129$$

$$k = 0.451$$

$$MLOQ = 0.00403$$

表 9 算出結果

	装置検出下限 ILOD (mg/L)	方法定量下限 MLOQ (mg/L)
鉛	0.0164	0.108
クロム	0.0038	0.017
カドミウム	0.0008	0.004