

多環芳香族炭化水素測定方法
(HPLC 法及び GC-MS 法)

第 2 版

2019 年 5 月

多環芳香族炭化水素測定方法（HPLC 法及び GC-MS 法）

目 次

1. 概要.....	1
2. HPLC 分析法.....	2
2.1 装置及び器具.....	2
2.2 試薬.....	3
2.3 試験液の調製.....	4
2.4 試験操作.....	6
2.5 大気濃度の算出.....	8
3. GC-MS 分析法.....	9
3.1 装置及び器具.....	9
3.2 試薬.....	10
3.3 試験液の調製.....	12
3.4 試験操作.....	15
3.5 大気濃度の算出.....	18
4. 精度管理.....	18
4.1 検出下限値、定量下限値の測定.....	18
4.2 操作ブランク値の測定.....	19
4.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正.....	20
4.4 二重測定.....	22
4.5 装置の感度変動.....	22
4.6 回収率.....	25
4.7 条件の検討及び測定値の信頼性の確認.....	26
5. 参考文献.....	27

多環芳香族炭化水素測定方法（HPLC 法及び GC-MS 法）

1. 概要

大気中には多種の PAH が粒子状や気体状で存在するが、ここでは、縮合環数が 4 環以上の PAH（主として粒子状）を対象とした測定方法を示す。これらの PAH の一部は気体状でも存在するが、後述するようにフィルタ上に捕集されたもののみを対象としている（注 1）。

本法は、ロウボリウムエアサンプラなどを用いて約 24 時間空気を吸引し、採取された大気中の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に含まれる多環芳香族炭化水素 (PAH) 類を測定する方法を記したものである（注 2）。即ち、この方法はフィルタ上に捕集された PM_{2.5} から PAH 類をジクロロメタン等で抽出した後（注 3）、必要に応じてクリーンアップを行い、高速液体クロマトグラフ蛍光検出法 (HPLC) 或いはガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS) で測定する方法を中心に記述してある。HPLC で測定する場合は、測定対象 PAH の適切な励起波長と蛍光波長を設定し、得られたクロマトグラムから検量線法を用いて定量を行う。また、GC-MS で測定する場合には、抽出時にサロゲートを添加し、それを内標準物質とする内標準法を用いて定量を行う。本法における試料採取については「成分測定用微小粒子状物質捕集方法（第 2 版）」に基づいて実施するが、PAH を測定対象とすることにより補足される事項については、注 4 に整理している（注 4）。

（注 1）測定対象物質を選定するための情報を下表に整理するが、これを推奨するものではなく、このほかにも地域の実情に応じて選定されたい。

	縮合環 の数	有害大気汚染物質 または該当する可 能性のある物質	代表的な混合標 準試薬に含まれ る成分
フルオランテン	4	○	○
ビ°レン	4	○	○
ベンゾ°[a]アントラセン	4	○	○
クリセン	4	○	○
ベンゾ°[b]フルオランテン	5	○	○
ベンゾ°[j]フルオランテン	5	○	-
ベンゾ°[k]フルオランテン	5	○	○
ベンゾ°[e]ビ°レン	5	○	-
ベンゾ°[a]ビ°レン	5	○	○
ジ°ベンゾ°[a,h]アントラセン	5	○	○
インデ°ノ[1,2,3-cd]ビ°レン	6	○	○
ベンゾ°[ghi]°リレン	6	-	○
ジ°ベンゾ°[a,e]ビ°レン	6	○	-
ジ°ベンゾ°[a,h]ビ°レン	6	○	-

ジベンゾ [a,i]ピレン	6	○	-
ジベンゾ [a,l]ピレン	6	○	-

(注2) 長時間にわたる捕集では、一部の PAH の揮散や化学変化などの可能性がある。PAH は大気中では気体状と粒子状の両方で存在し、環数が小さいほど気体状の割合が多くなり、また、気象条件も影響し、例えば気温が高い時期には気体状の割合が多くなる。ピレン (4 環) などの環数の小さな PAH 類を粒子状だけでなく気体状も捕集するためには、フィルタによる捕集に加えて、ガス状物質の吸着剤を使用する必要がある。

(注3) ベンゼン/エタノールの使用も考えられるが、ベンゼンの発がん性など測定者の安全性を考慮し、ジクロロメタンを用いる方法を記載した。

(注4) 「成分測定用微小粒子状物質捕集方法 (第2版)」では PTFE 製フィルタ及び石英繊維製フィルタのどちらとも PAH が分析可能成分とされているので、他の成分分析に必要な試料量との兼ね合いにより適切なフィルタを選択する。試料の運搬、保管については、成分測定用微小粒子状物質捕集方法 (第2版) の 3.1.3 炭素成分測定用フィルタと同様に取り扱う。なお、PTFE 製フィルタの加熱処理は行わないこと。

2. HPLC 分析法

2.1 装置及び器具

2.1.1 抽出装置、器具

大気浮遊粒子試料の抽出操作には次の装置を用いる。

(1) 超音波抽出装置

(2) ソックスレー抽出装置

150 mL 用或いは同等の機能を有するもの (注5)

(3) ベルトポンチまたはカッター

ベルトポンチは直径 47 mm など

(4) 遠心分離器

3000 rpm 以上の運転が可能なもの。

(5) 遠心沈殿管、試験管

共栓付またはねじ口のガラス製のもので、遠心沈殿管は遠心力に耐えうるもの。

(6) 濃縮装置

クデルナ・ダニッシュ (KD) 濃縮装置またはロータリーエバポレータ及び窒素ガス濃縮装置。

(7) 円筒ろ紙

分析対象 PAH 類などの分析妨害成分が吸着していないこと、またそれらの溶出が

無いこと。使用前に溶媒で洗浄を行うか加熱処理を行い、妨害成分を予め取り除いておく（注5）。

（注5）ソックスレー抽出器のサイフォン管の上部より円筒ろ紙の上部が高くなるように、ソックスレー管及び円筒ろ紙を選ぶ。

2.1.2 分析装置

大気浮遊粒子中 PAH の HPLC 測定では以下の装置を用いる。

(1) 送液ポンプ

定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なものを用いる。

(2) 試料導入装置

試験液 10～30 μL 程度を、カラムに定量的に注入できるものを用いる。

(3) 分離カラム

内径 3～5 mm、長さ 15～25 cm のステンレス管にオクタデシルシリル基（ODS）を化学結合したシリカゲル（粒径 5～10 μm ）を充てんしたものなどで、理論段数がカラム 1 本当たり 10000 以上あるものを用いる。

(4) 検出器

波長可変型の蛍光検出器で、適切な検出波長、例えば励起波長 365 nm、蛍光波長 410 nm などに設定できるものを用いる。

(5) カラム恒温槽

温度制御範囲が 20 $^{\circ}\text{C}$ （室温）～50 $^{\circ}\text{C}$ 程度で、HPLC 測定において最適な温度条件にカラム温度を設定・維持できるものを用いる。

(6) マイクロシリンジ

容量 50 μL 程度のものを用いる。

2.2 試薬

(1) ジクロロメタン

HPLC 用または残留農薬試験用などの純度の高いものを用いる。試料調製から分析操作で用いた同液量を濃縮しアセトニトリルに溶媒転換して、HPLC に注入した時、測定対象物質の保持時間にピークを与えない純度のものとする。

(2) 精製水

HPLC 用或いは超純水製造装置等を用いて精製したものを用いる。精製直後のものが望ましい。

(3) アセトニトリル、メタノール

分析操作に従って濃縮し HPLC に注入した時、測定対象物質の保持時間にピークを与えないものを用いる。

(4) 移動相

アセトニトリルまたはメタノールと水を一定の割合で混合したもので、多成分の PAH を分離するためにはグラジエント分析を行うとよい（注 6）。脱酸素したものをを用いる（注 7）。または、これと同等の分析が可能なもの。

(5) 標準物質

① 標準物質

純度 95%以上のものをを用いる。

② 標準原液 (0.1 mg/mL)

①の標準物質の 10 mg を正確に秤量し、ジメチルスルホキサイド、アセトニトリルあるいはトルエンに溶解して全量フラスコで 100 mL に定容する。その他の標準物質においても同様に調製する（注 8）。

③ 標準試料 (SRM)

測定対象成分の濃度が認証された試料を用いる（注 9）。

(注 6) ピーク形状、分離状態などにより適宜変更する。グラジエント分析を行ってもよい。

(注 7) 希ガスによるバブリング、ガス透過膜、アスピレータ等を用いて脱酸素する。この操作は溶存酸素による蛍光のクエンチングを防止するものである。脱酸素したものでも、長時間使用していると再び酸素が溶存することがあるので注意を要する。

(注 8) 標準溶液の調製は手早く行い、PAH 類の光分解や溶媒の揮散による濃縮を避けるために冷蔵庫などの冷暗所に保存する。

(注 9) SRM として、NIST 1649b Urban Dust/Organic などがある。

2.3 試験液の調製

環境大気中の浮遊粒子試料では、原則としてジクロロメタンを抽出溶媒として、ソックスレー抽出または超音波抽出法で捕集フィルタから PAH 類を抽出する（注 10）。一般に環境大気中の浮遊粒子試料では、どの抽出法を用いても抽出できるが、特に、ディーゼル粒子のような炭素含量の多い浮遊粒子試料の場合は、ソックスレー抽出を用いる必要がある。また、抽出中の紫外線による PAH 類の分解等を避けるため、各操作はできるだけ遮光下で行う。

(1) ソックスレー抽出

① 捕集フィルタ試料からベルトポンチ、カッターなどを用いて分析に用いる試料を切りぬき（注 11）、円筒ろ紙に入れ、ソックスレー抽出部に入れる。操作ブランク、トラベルブランク及びフィールドブランクも同様に行う。

② これにジクロロメタン（抽出器の大きさに応じて適量）を加え、少なくとも、3~4 回転/時間で 16 時間以上（注 12）のソックスレー抽出を行う。

③ 抽出後、抽出液と抽出容器を洗った洗液を合わせ、一定の抽出液量 (V_e : mL) とする。

- ④この抽出液の全部或いは一部 (v_e : mL) (注 11)を共栓付またはねじ口試験管に移し、弱い窒素气流を吹き付けて溶媒をゆっくりと留去する (注 13)。
- ⑤アセトニトリルを加えて一定量 (E : mL) (例えば全量を 1.00 mL) とし、攪拌した後、HPLC 測定用試験液とする。

(2) 超音波抽出

- ①捕集フィルタ試料からベルトポンチ、カッターなどを用いて分析に用いる試料を切りぬき、折りたたむかもしくは必要に応じてよく洗浄したハサミ等を用いて小さく刻んだ後、共栓付またはねじ口試験管に入れる。操作ブランク、トラベルブランク及びフィールドブランクも同様に行う。
- ②これにジクロロメタンの一定量 (V_e : mL) (例えば、10.0 mL) を加え、共栓またはねじ口を上からシールテープ等で固定する。超音波抽出装置内で 10 分間超音波を照射した後、生じた気泡を軽く振って除き、更に 10 分間超音波を照射する。
- ③この抽出液を 3000 rpm で 10 分間遠心沈殿処理をした後、ホールピペットでその上澄みを一定量 (v_e : mL) (例えば、7.00 mL) 分取し、別の共栓付またはねじ口試験管に移す。ただし、遠心沈殿処理でも粉じんが沈殿しない場合は、遠心沈殿処理の代わりに、ディスクフィルタ (PTFE 製) で抽出液をろ過してよい。このとき、ろ過器具を事前に十分に洗浄しておくなど、汚染に注意する。
- ④この抽出液の全部或いは一部 (注 11) を別の共栓付またはねじ口試験管に移し、弱い窒素气流を吹き付けて溶媒をゆっくりと留去する (注 13)。
- ⑤アセトニトリルを加えて一定量 (E : mL) (例えば全量を 1.00 mL) とし、攪拌した後、HPLC 測定用試験液とする。

(注 10) 抽出溶媒や抽出法を限定するものではない。抽出溶媒や抽出法及び試料の性状等の組み合わせで抽出効率、操作の煩雑さ及び抽出物質の安定性などに違いがあるので、あらかじめ用いる抽出法について、ベンゼン/エタノールまたはジクロロメタンを用いたソックスレー抽出法と比較し、抽出率が 90%以上となることを確認しておく。また、抽出率のばらつきについても検討する必要がある。認証標準試料 (SRM: Standard Reference Material) や対象試料などを用いて十分な抽出効率を得られることを確認し、抽出方法を決定する。また、抽出する方法以外にも、捕集したフィルタを石英管等に詰め、加熱脱着法により PAH を GC-MS に導入する分析例も報告されている。^{4,5,6}

(注 11) 測定法の感度などにより試料量を調節する必要がある。ベルトポンチで切り抜くフィルタの大きさや分取量などは記録をするとともに SOP に明記しておく。濃度が予想出来る時は、ベルトポンチで切り抜くろ紙の大きさや枚数、あるいは分取量などの変更が可能であるが必ず記録する。

(注 12) 抽出時間については、ベンゼン/エタノールまたはジクロロメタンを用いた 16 時間のソックスレー抽出法と比較し、抽出率が 90%以上となることを確認しておけば、16 時間より短くてもよい。また、既知濃度試料 (CRM な

ど) を用いた検討 (確認) で、16 時間のソックスレー抽出を行っても、既知濃度 (認証濃度) の 90% に満たないときは、抽出時間や抽出溶媒などの抽出方法を変更する必要がある。

(注 13) 窒素ガスは静かに噴きつけ、乾固させない。

2.4 試験操作

2.4.1 分析条件の設定と機器の調製

HPLC の測定における各 PAH の検出波長や保持時間は、前もって文献等による調査を行い、更に実際に測定し確認を行う。HPLC の分析条件として、以下に示す例は一般的なものであり、これを参考にして適宜設定すると良い。参考までに PAH 類 19 種類の検出波長の一例を表 2.4-1 に示す。

使用カラム	: ODS 系カラム 内径 4.6 mm、長さ 25 cm
移動相	: (一例として図 2.4-1 を参照)
流量	: 1.0 mL/min
試料注入量	: 20 μ L
カラム温度	: 40°C
検出器	: 蛍光検出器 (表 2.4-1 を参照)

表 2.4-1 PAH 類の検出波長の一例

	縮合環 の数	励起波長 (nm)	蛍光波長 (nm)
フルオランテン	4	358	435
ピレン	4	320	391
ベンゾ [a]アントラセン	4	275	432
クリセン	4	265	381
ベンゾ [b]フルオランテン	5	295	420
ベンゾ [j]フルオランテン	5	314	509
ベンゾ [k]フルオランテン	5	295	420
ベンゾ [e]ピレン	5	275	396
ベンゾ [a]ピレン	5	295	420
ジベンゾ [a,h]アントラセン	5	286	397
インデノ [1,2,3-cd]ピレン	6	300	500
ベンゾ [ghi]ペリレン	6	295	400
ジベンゾ [a,e]ピレン	6	371	416
ジベンゾ [a,h]ピレン	6	307	451
ジベンゾ [a,i]ピレン	6	392	435
ジベンゾ [a,l]ピレン	6	388	446

グラジエント分析の例を図 2.4-1 に示す。

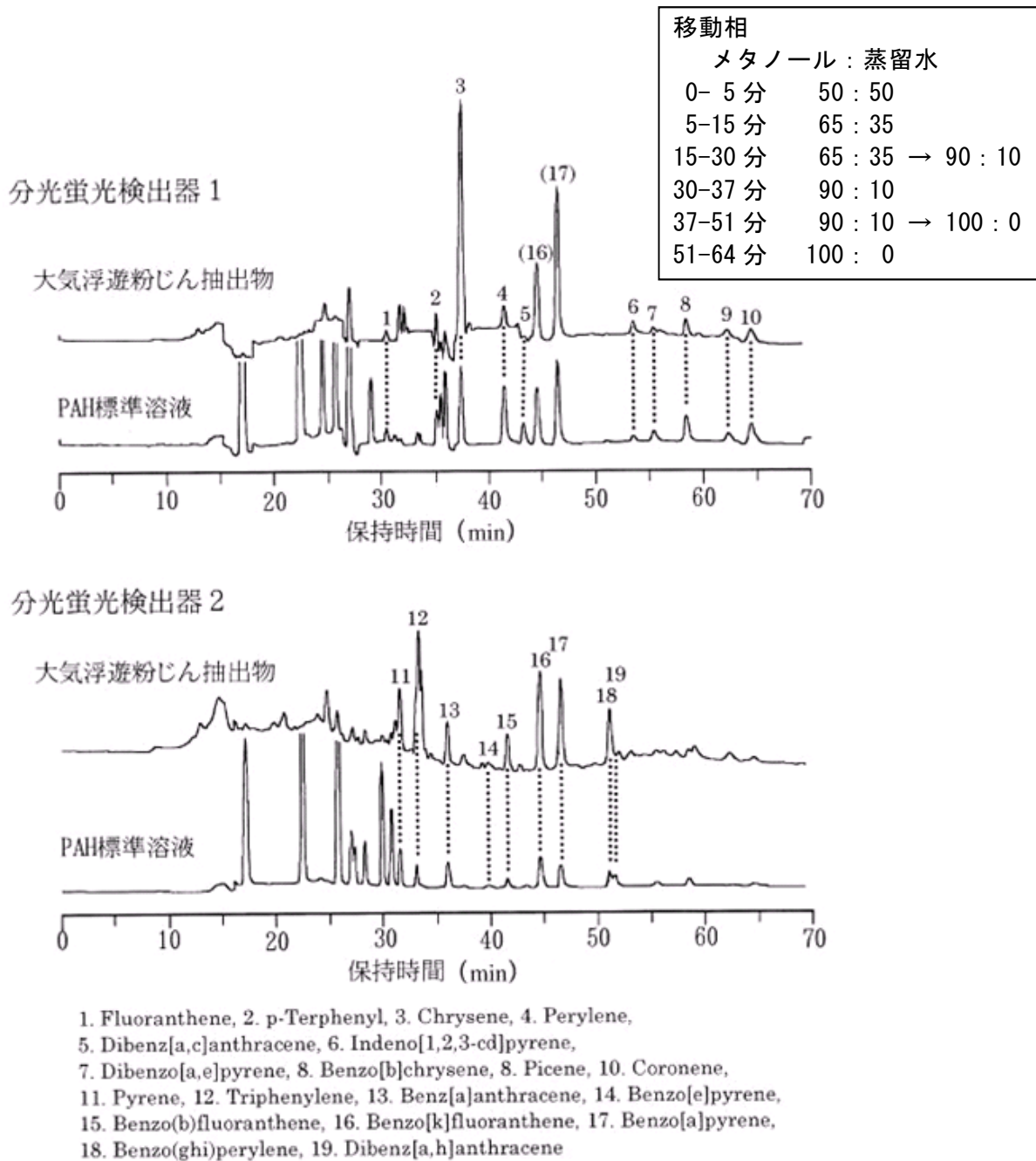


図 2.4-1 大気浮遊粉じん抽出物と PHA 標準溶液の HPLC クロマトグラムの一例

出典：生活環境中の汚染物質測定マニュアル【改訂版】（生活環境中の汚染物質の存在状況の把握に関する研究検討委員会 編） 第Ⅱ章分析法マニュアルⅡ-1 高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いた室内外空気中の粒子状多環芳香族炭化水素 (PAH) の多成分分析法より転載

2.4.2 試料の分析

(1)設定した条件で HPLC 及び蛍光検出器を稼働させ、約 1 時間程度空運転すると良い。この時、HPLC の流路に気泡が入らないように注意する。また波長変更やグラジ

メントなどが必要な場合、事前にタイムプログラムが正常に作動することを確認しておく。

- (2)最終試験液からマイクロシリンジで 20 μL を量り取り、HPLC に注入して測定を開始し、そのクロマトグラムを記録する。この時、オートインジェクターを用いても良い。
- (3)各 PAH の保持時間のピークについて、ピーク面積またはピーク高さを求める。
- (4)各 PAH のピーク面積またはピーク高さから、あらかじめ作成した検量線を元に試験液中の各 PAH の濃度 (M_s : ng/mL) を求める。
- (5) M_s から空試験（操作ブランク値、トラベルブランク値、フィールドブランク値）の結果 (M_b) を差し引き、単位吸引量当たりの各 PAH の濃度を算出する。但し、操作ブランク値とトラベルブランク値またはフィールドブランク値が同等の場合は操作ブランクを差し引く。

2.4.3 検量線の作成

- (1)各 PAH の標準原液 (0.1 mg/mL) を 1~1000 ng/mL (注 14) になるようにアセトニトリルで希釈し、標準濃度系列を作成する。この時、必要があれば、混合標準溶液を作成する。標準濃度系列はゼロを入れて 5 段階以上とする (注 15)。
- (2)調製した標準濃度系列の 20 μL を HPLC に注入して測定を行い、各 PAH のクロマトグラムを記録し、ピーク面積またはピーク高さを求める。
- (3)各 PAH の濃度とピーク面積またはピーク高さとの関係から検量線を作成する。

(注 14) 検出器の感度や注入方式により検出感度が異なることが考えられるため、検量線の範囲は検出下限値付近から分析系が飽和状態になるまでの間に設定すること。

(注 15) 標準濃度系列はその都度作成するのが望ましいが、保存方法や保存期間を検討し、濃度や変質が避けられるなら、保存してもよい。保存方法、保存期間及び濃度の確認方法などは SOP に明記すること。

2.5 大気濃度の算出

大気中の微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) に含まれる対象 PAH の濃度は式 1 及び式 2 を用いて算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E \times S}{s \times V} \quad (\text{式1})$$

- C : 大気中の微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) に含まれる対象 PAH 濃度 (ng/m^3)
 M_s : 試験液の対象 PAH 分析値 (ng/mL)
 M_b : 試験液の対象 PAH ブランク値 (ng/mL)

※ 操作ブランク値とトラベルブランク値またはフィールドブランク値が同等の場合は操作ブランク値を差し引く。

E : 試験液の定容量 (mL)

S : PM_{2.5} 試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)

s : 分析に用いたフィルタ面積 (cm²)

V : 捕集量 (m³)

ただし、抽出液の分取を行った場合には、 V_e/v_e を乗じて分取量の補正を行う。

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E \times S \times V_e}{s \times V \times v_e} \quad (\text{式2})$$

ここで、

V_e : 抽出液量 (mL)

v_e : 分取した液量 (mL)

3. GC-MS 分析法

3.1 装置及び器具

3.1.1 抽出装置、器具

大気浮遊粒子試料の抽出操作には次の装置を用いる。

(1) 超音波抽出装置

(2) ソックスレー抽出装置

150 mL 用或いは同等の機能を有するもの (注 5)。

(3) ベルトポンチ

直径 47 mm など

(4) 遠心分離器

3000 rpm 以上の運転が可能なもの。

(5) 遠心沈殿管、試験管

共栓付またはねじ口のガラス製のもので、遠心沈殿管は遠心力に耐えるもの。

(6) 円筒ろ紙

対象 PAH 類など分析妨害成分が吸着していないこと、またそれらの溶出が無いこと。使用前に溶媒で洗浄を行うか加熱処理を行い、妨害成分を予め取り除いておく。

3.1.2 前処理装置、器具

大気浮遊粒子試料の前処理操作には次の装置を用いる。

(1) 固相抽出カートリッジ

固定相にシリカゲルを用いた市販の前処理・固相抽出用カートリッジ型またはシリ

ンジ型カラムを用いる。

(2) カラムクロマト管

内径 10 mm × 長さ 300 mm 程度のガラス製のもので、少量のガラスウールを詰め、活性化したシリカゲル 3 g を *n*-ヘキサンで湿式充てんし、更に 1 g の無水硫酸ナトリウムを積層して用いる。

(3) 濃縮装置

クデルナ・ダニッシュ (KD) 濃縮装置またはロータリーエバポレータ及び窒素ガス濃縮装置。

3.1.3 分析装置

大気浮遊粒子中 PAH 分析における GC-MS 測定では以下の装置を用いる。

(1) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が 35~350℃であり、測定対象 PAH 類の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムが可能なものを用いる。

(2) キャピラリーカラム

内径 0.25 mm~0.32 mm、長さ 25 m~60 m のキャピラリーカラムに膜厚 0.25 μm 以下の 5%フェニルメチルシリコーン等を化学結合させたものなどで、これと同等以上の性能を有するものを用いる。

(3) 試料導入部

試験液 1 μL 程度をカラムに全量または大部分が入れられる構造のもの（スプリット/スプリットレス注入口、プログラム昇温気化注入或いはオンカラム等）。

(4) 質量分析計(検出器)

イオン化電圧 35~70 eV、電子衝撃イオン化法（以降 EI 法と省略）が可能で、選択イオン検出法（以降 SIM 検出法という）またはこれと同等の定量が可能なもの。

(5) オートサンプラー

1~2 μL を精度良く試料導入部に注入でき、かつ試料を汚染しないもの。

(6) マイクロシリンジ

容量 5 μL 或いは 10 μL 程度のもの。

3.2 試薬

大気浮遊粒子試料の抽出操作には次の試薬及び材料を用いる。

(1) ジクロロメタン

HPLC 用または残留農薬試験用などの純度の高いものを用いる。試料調製から分析操作で用いた同液量を濃縮し GC-MS に注入した時、測定対象物質の保持時間にピークを与えない純度のものとする。

(2) *n*-ヘキサン

HPLC 用または残留農薬試験用などの純度の高いものを用いる。分析操作に従って

濃縮し GC-MS に注入した時、測定対象物質の保持時間にピークを与えないものとする。

(3) トルエン

HPLC 用または残留農薬試験用などの純度の高いものを用いる。分析操作に従って濃縮し GC-MS に注入した時、測定対象物質の保持時間にピークを与えないものとする。

(4) 硫酸ナトリウム

残留農薬試験用を用いる。

(5) シリカゲル

カラムクロマトグラフ用の高純度(例えばタイプ 60 ; 粒度 75~200 μm)のものを用いる。ジクロロメタンで 6 時間以上ソックスレー抽出した後、溶媒を完全に留去する。次にアルミ箔で覆ったガラス容器に入れ、130°C で 3 時間以上加熱して活性化し、デシケータ中で放冷したもの。または同等の性能を有すること。使用時に調製すること。

(6) 標準物質

① 標準物質

純度 95%以上のものを用いる。

② 標準原液 (0.1 mg/mL)

標準物質 10 mg を正確に秤量し、ジメチルスルホキサイド、アセトニトリルあるいはトルエンに溶解して全量フラスコで 100 mL とする。

③ 内標準物質 (サロゲート用)

一例として、ピレン- $^{13}\text{C}_3$ 、ベンゾ[a]ピレン- $^{13}\text{C}_4$ 、ベンゾ[ghi]ペリレン- $^{13}\text{C}_{12}$ (注 16)

④ 内標準物質 (シリンジスパイク用)

一例として、ピレン- d_{10} 、ベンゾ[a]ピレン- d_{12} 、ベンゾ[ghi]ペリレン- d_{12} (注 16)

⑤ 内標準原液 (サロゲート用) 0.2 mg/mL

③の内標準物質(サロゲート用)のそれぞれ 5 mg をトルエンに溶解し、25 mL に定容したもので、本溶液 1 mL 中には 200 μg の内標準物質 (サロゲート用) が含まれる。

⑥ 内標準原液 (シリンジスパイク用) 0.2 mg/mL

内標準物質 (シリンジスパイク用) のそれぞれ 5 mg をトルエンに溶解し、全量フラスコで 25 mL に定容したもので、本溶液 1 mL 中には 200 μg の内標準物質 (シリンジスパイク用) が含まれる (注 16)。

⑦ 内標準溶液(サロゲート用)

2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (注 17)。内標準原液 (サロゲート用) 1.00 mL をトルエンで 100 mL にする。

⑧ 内標準溶液 (シリンジスパイク用)

内標準原液 (シリンジスパイク用) をトルエンで希釈して作成する (注 17)。

⑨ 標準試料 (SRM)

測定対象成分の濃度が認証された試料とする (注 9)。

(注 16) サロゲート用内標準物質として、すべての化合物に対してその安定同位体標識化合物を用いることが望ましいが、少なくとも各環数に最低 1 種類添加する。本文中に例示した以外の成分でもよい。また、水素の安定同位体でもよいが、シリンジスパイクに使用した成分以外のものを用いる。シリンジスパイクは例示した以外の成分を使用してよく、サロゲート用と重複しなければ炭素の安定同位体を用いてもよい。なお、炭素の安定同位体として、次のような成分を含む混合試薬が市販されている；フルオランテン- $^{13}\text{C}_6$ 、ピレン- $^{13}\text{C}_3$ 、ベンゾ[a]アントラセン- $^{13}\text{C}_6$ 、クリセン- $^{13}\text{C}_6$ 、ベンゾ[b]フルオランテン- $^{13}\text{C}_6$ 、ベンゾ[k]フルオランテン- $^{13}\text{C}_6$ 、ベンゾ[a]ピレン- $^{13}\text{C}_4$ 、ジベンゾ[a,h]アントラセン- $^{13}\text{C}_6$ 、インデノ[1,2,3-cd]ピレン- $^{13}\text{C}_6$ 、ベンゾ[ghi]ペリレン- $^{13}\text{C}_{12}$

(注 17) 最終液量、最終濃度、試料への添加量や回収試験の結果などを考慮し調製する濃度は変えてもよい。

3.3 試験液の調製

3.3.1 抽出

環境大気中の浮遊粒子試料では、原則としてジクロロメタンを抽出溶媒としてソックスレー抽出または超音波抽出法で捕集フィルタから PAH 類を抽出する（注 10）。一般に環境大気中の浮遊粒子試料では、どの抽出法を用いても抽出できるが、特にディーゼル粒子のような炭素含有量の多い浮遊粒子試料の場合は、ソックスレー抽出を用いる必要がある。また、抽出中の紫外線による PAH 類の分解等を避けるため、抽出操作はできるだけ遮光下で行う。また、GC-MS による測定精度を向上させるために、内標準物質としてサロゲート（注 18）を添加し測定結果を補正するとともに、回収率の測定等を行い分析の精度管理を行う。

(1) ソックスレー抽出

- ① 捕集フィルタ試料からベルトポンチ、カッターなどを用いて分析に用いる試料を切りぬき（注 11）、円筒ろ紙に入れ、ソックスレー抽出部に入れる。操作ブランク、トラベルブランク及びフィールドブランクも同様に行う。
- ② 内標準溶液（サロゲート用）をマイクロシリンジ等で一定量 ($Q_{io(sr)}$ ng)（例えば 25.0 μL ）を正確に添加する（注 18）（注 19）。
- ③ これにジクロロメタン（抽出器の大きさに応じて適量）を加え、少なくとも 1 時間に 3~4 回転として 16 時間以上のソックスレー抽出を行う（注 12）。
- ④ 抽出後、抽出液と抽出容器を洗った洗液を合わせ、一定の液量 (V_e : mL) とし、これを粗抽出液とする。この粗抽出液の全部 (V_e : mL) 或いは一部 (v_e : mL) を前処理用試料とする（注 19）。

(3) 超音波抽出

- ① 捕集フィルタ試料からベルトポンチ、カッターなどを用いて分析に用いる試料を切りぬき、小さく刻んだ後、共栓付またはねじ口試験管に入れる。操作ブランク、ト

ラベルブランク及びフィールドブランクも同様に行う。

- ②内標準溶液(サロゲート用)をマイクロシリンジ等で一定量 ($Q_{io(sr)}$: ng) (例えば 50.0 μL) を正確に添加する (注 18) (注 19)。
- ③これにジクロロメタンを一定量 (例えば 10.0 mL) 加え、共栓またはねじ口を上からシールテープ等で固定する。超音波抽出装置内で 10 分間超音波を照射した後、生じた気泡を除き、更に 10 分間超音波を照射する (粗抽出液 V_e : mL)。
- ④この抽出液を 3000 rpm で 10 分間遠心沈殿処理をした後、その上澄みの一定量 (v_e : mL) (例えば、5.00 mL) を前処理用試料とする (注 19)。

ただし、遠心沈殿処理でも粉じんが沈殿しない場合は、遠心沈殿処理の代わりに、ディスクフィルタ (PTFE 製) で抽出液をろ過してよい。このとき、ろ過器具を事前に十分に洗浄しておくなど、汚染に注意する。

(注 18) 一般には 13C 体や d 体を用いた安定同位体で作られた対象成分を用いる。

(注 19) 最終液量や回収試験の結果などを考慮し添加する液量を変えてもよい。最終的な試験液濃度が検量線作成用の標準濃度系列と計算上同じ濃度になるように添加する。前処理操作中に試験液を分取する場合には、それに応じた添加量を計算する必要がある。

3.3.2 前処理

大気浮遊粒子には PAH 以外にも多くの夾雑物が含まれており、PAH 類の精度の高い分析を行うためには夾雑成分を除くための前処理を行う必要がある。一般に GC-MS 分析では、夾雑物の量に応じて固相抽出 (シリカゲル) またはシリカゲルカラム処理が行われる。本マニュアルにおいても 2 法について記述しているが、これらの前処理操作はあらかじめ同一条件で標準物質を添加し、目的とする画分に測定対象 PAH 類が十分に回収されていることを確認しておく必要がある (注 20)。

(1) 固相抽出処理

- ①粗抽出液を 1 mL 以下の n -ヘキサン溶液にする (注 21)。
- ②固相抽出カートリッジをヘキサン 10 mL で洗浄する (コンディショニング)。
- ③固相抽出カートリッジに試料溶液 1 mL を注入し、さらにそのヘキサン洗液を加える。
- ④ジクロロメタン : n -ヘキサン = 1:9 (v/v) 10 mL を用いて 1 mL/min 程度の流速で PAH 類を溶出する (注 22)。
- ⑤溶出液を濃縮装置を用いて 2 mL 程度まで濃縮し、さらに弱い窒素ガスを上から吹き付けてゆっくりと溶媒を留去する (注 13)。
- ⑥これに、シリンジスパイクとして内標準溶液 (シリンジスパイク用) を一定量 (例えば 2 $\mu\text{g/mL}$ を 25 μL) 加え、トルエンを加えて 0.5 mL とし、攪拌した後、GC-MS 用試験液とする (注 18)。

(2) シリカゲルカラム処理

- ①粗抽出液を 1 mL 以下の *n*-ヘキサン溶液にする（注 21）。
- ②カラムクロマトグラフィー用シリカゲルを 130°C で 3 時間以上活性化し、これをデシケーター内で放冷する。
- ③活性化したシリカゲル 3 g をビーカー内に測り取り、速やかに *n*-ヘキサンを加えスラリー状にする。
- ④カラムクロマト管にウールをつめ、予め *n*-ヘキサンで洗浄し、少量の *n*-ヘキサンを加え、コックを閉じる。また、リザーバータンク（上部の分液ロート或いはカラムヘッド）には *n*-ヘキサン 25 mL を入れる。
- ⑤カラムクロマト管の上部にロートを置き、スラリー状にしたシリカゲルを一気にクロマト管に流しいれ、下部のコックを開け、溶媒を流しながらシリカゲルを詰める。気泡が入らないように注意しながら、内壁に付いたシリカゲルを洗い落とす。
- ⑥ほぼ、シリカゲルが沈殿したら、シリカゲルの上面 2~3 cm 程度まで、*n*-ヘキサンを加え（流し）、コックを閉める。
- ⑦硫酸ナトリウム 1 g 程度を加え、さらに少量の *n*-ヘキサンで洗いこむ。
- ⑧*n*-ヘキサンを流しながら、硫酸ナトリウムまで液面を下げる。
- ⑨シリカゲルカラムに試料溶液（*n*-ヘキサン溶液）1 mL を注入し、更に少量の *n*-ヘキサンで流し込み、硫酸ナトリウム表面まで液面を下げる。
- ⑩ *n*-ヘキサン 25 mL で 2 mL/min 程度の流速で洗浄する（この画分には脂肪族炭化水素分が含まれる）。この溶出液は試料の状態により溶出条件が変わることがあるため、分析が終了するまで保存する。
- ⑪次に、ジクロロメタン：*n*-ヘキサン=1:9 (v/v) 25 mL を 2 mL/min 程度の流速で溶出する。（注 22）
- ⑫溶出液を濃縮装置を用いて 2 mL 程度まで濃縮し、さらに弱い窒素ガスを上から吹き付けて溶媒をゆっくりと留去する。
- ⑬これに、シリンジスパイクとして内標準溶液（シリンジスパイク用）を一定量（例えば 2 µg/mL を 25 µL）加え、トルエンを加えて 0.5 mL とし、1 分間激しく攪拌した後、GC-MS 用試験液とする。

（注 20）回収率は 90%以上、ばらつきは相対標準偏差で±20%以内。可能であれば、CRM 等を測定し、認証値の±15%以内の結果が得られることなど。

（注 21）固相抽出やシリカゲルカラム処理を行う場合に、ジクロロメタン溶液の試料に対して溶媒を *n*-ヘキサンに換える必要がある。一般に抽出溶媒と抽出後の処理に適した溶媒が異なる場合、溶媒を換える（溶媒転換）必要がある。溶媒量が多い場合（20 mL 以上）にはエバポレータや KD 濃縮などを行い約 10 mL 程度まで濃縮する。次に、穏やかな窒素気流下で更に溶媒を留去させ（完全に乾固させると回収率が下がる）てから、条件に合った溶媒を加え（こ

の場合倍は *n*-ヘキサン) 定容する。なお、沸点などの類似した溶媒に転換する場合には、留去させるときに残す液量を多めに (数百 μL) にし、溶媒を加えた後、同様の操作を 2~3 回繰り返す、徐々に溶媒を換える。

(注 22) 事前に溶出試験或いは分画試験を行い、対象とする PAH 化合物が溶出する画分を確認しておく。溶出に必要な溶媒の量や濃度はこの分画試験等の結果を参考に決める。

3.4 試験操作

3.4.1 分析条件の設定と機器の調整

PAH 測定を選択的高感度検出には SIM (Selected Ion Monitoring) 法を用いる (注 23)。測定する PAH 類によっては、溶出時間によりグルーピングを行い、対象 PAH のピーク面積と内標準物質のピーク面積との比から検出量を算出し、濃度を求める。以下に示す例は一般的なものであり、これを参考に適宜設定すると良い。

カラム	: 5%フェニルメチルシリコーンキャピラリーカラム 内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μm
カラム温度	: (90°C; 1 min) – (22.5°C/min) – 270°C – (5°C/min) – 300°C – (20°C/min) – 320°C
キャリアーガス	: ヘリウム 150 kPa (流速約 1 mL/min)
注入方法	: スプリットレス
注入量	: 1 μL
注入口温度	: 280°C
イオン化法	: EI 法
イオン化電圧	: 70 eV
イオン源温度	: 250°C
インターフェース温度	: 300°C
測定方法	: SIM 検出法
設定質量数	: 表 3.4-1 を参照。

表 3.4-1 PAH 類の設定質量数の一例 (注 16)

	縮合環の数	定量用 <i>m/z</i>	確認用 <i>m/z</i>
フルオランテン	4	202	101
ピレン	4	202	101
ベンゾ [<i>a</i>]アントラセン	4	228	114
クリセン	4	228	114
ベンゾ [<i>b</i>]フルオランテン	5	252	126
ベンゾ [<i>j</i>]フルオランテン	5	252	126
ベンゾ [<i>k</i>]フルオランテン	5	252	126
ベンゾ [<i>e</i>]ピレン	5	252	126
ベンゾ [<i>a</i>]ピレン	5	252	126
ジベンゾ [<i>a,h</i>]アントラセン	5	278	139
インデノ [<i>1,2,3-cd</i>]ピレン	6	276	138
ベンゾ [<i>ghi</i>]ペリレン	6	276	138
ジベンゾ [<i>a,e</i>]ピレン	6	302	151
ジベンゾ [<i>a,h</i>]ピレン	6	302	151
ジベンゾ [<i>a,i</i>]ピレン	6	302	151
ジベンゾ [<i>a,l</i>]ピレン	6	302	151
ピレン- ¹³ C ₃	4	205	
ベンゾ [<i>a</i>]ピレン- ¹³ C ₄	5	256	
ベンゾ [<i>ghi</i>]ペリレン- ¹³ C ₁₂	6	288	
ピレン- <i>d</i> ₁₀	4	212	
ベンゾ [<i>a</i>]ピレン- <i>d</i> ₁₂	5	264	
ベンゾ [<i>ghi</i>]ペリレン- <i>d</i> ₁₂	6	288	

(注 23) 必要な測定感度、測定精度が得られれば、scan による測定を行い、マスクロによるピーク同定、定量を行ってもよい。

3.4.2 試料の分析

- (1)GC-MS を稼働させ、初期の動作チェックを行う。また、質量分析計についてはオートキャリブレーションにより、検出条件の最適化を行う。
- (2)GC-MS の設定条件を呼び出し、測定条件を設定する。
- (3)カラムの焼き出しを行い、GC-MS のコンディショニングを行う。
- (4)標準物質の測定を行い、3.4.3 のように検量線を作成する。事前に検量線が作成されていれば、検量線作成時と比較して相対感度係数 (*RRF_{sr}*) 及び保持時間が許容範囲内であることの確認を行う (「4.5 装置の感度変動」を参照)。

- (5)試験液を入れたバイアルをオートサンプラーにセットし、GC-MS 測定を行う。この時、試料の入れ違いなどに注意する。また、高濃度が予想されるものや、最終溶液ににごりや沈殿が認められた試料については、測定の順番を考慮し、他の試料がそれらの影響を受けないようにする。
- (6)得られたクロマトグラムから各 PAH の定量用質量数と確認用質量数のピークの強度比を求め、3.4.3(3)による標準溶液測定時の強度比(理論比)と比較し、対象 PAH であることを確認する。
- (7)標準溶液及び試験液における対象ピークと内標準物質 (サロゲート) のピーク強度及び検量線から式 3 により PAH 含有量を求め、濃度を算出する。

$$Q_s = \frac{A_s}{A_{i(sr)}} \times \frac{Q_{io(sr)}}{RRF_{sr}} \quad (\text{式3})$$

- Q_s : 抽出に用いる試料中の対象 PAH の量 (ng)
 A_s : 試験液中の対象 PAH のピーク面積
 $A_{i(sr)}$: 試験液中のサロゲートのピーク面積
 $Q_{io(sr)}$: 抽出に用いる試料へのサロゲートの添加量 (ng)
 RRF_{sr} : 対象 PAH のサロゲートに対する相対感度係数

3.4.3 検量線の作成及び相対感度係数の算出

- (1)各 PAH の標準原液 (0.1 mg/mL) と内標準原液 (0.2 mg/mL) を用いて、各 PAH の濃度が 1~1000 ng/mL (注 14) 及び内標準物質が一定濃度 (一例として 100 ng/mL) になるようにトルエンで希釈し、標準濃度系列を作成する。この時、必要があれば、混合標準溶液を作成する。この標準濃度系列はゼロを入れて 5 段階以上とする。このサロゲート及びシリンジスパイクは標準濃度系列の中間付近の濃度になるように設定する。
- (2)調製した標準濃度系列の 1 μ L を GC-MS に注入し、各 PAH (定量用質量数及び確認用質量数)、サロゲート及びシリンジスパイクのクロマトグラムを記録する。
- (3)検量線の中間程度の濃度の標準溶液について、PAH の定量用質量数と確認用質量数のピーク面積の強度比を求める。
- (4)他の濃度毎に PAH の定量用質量数と確認用質量数のピーク面積の強度比を求め、天然同位体比または(3)で求めた PAH の強度比と $\pm 15\%$ の範囲で一致することを確認する。
- (5)注入した標準溶液中の測定対象 PAH とサロゲートの濃度の比を横軸 (X 軸) に、測定対象 PAH の定量用質量とサロゲートの質量数のピーク面積比を縦軸 (Y 軸) にして検量線を作成する。各濃度で 3 回以上の測定を行う。
- (6)式 4 により各濃度系列における PAH のサロゲートに対する相対感度係数 (RRF_{sr}) を算出し、その試料中の PAH 含有量の算出にはこの平均値を用いる。

$$RRF_{sr} = \frac{A_{st}}{A_{i(sr)}} \times \frac{C_{io(sr)}}{C_{st}} \quad (\text{式4})$$

- A_{st} : 標準溶液中の PAH のピーク面積
 $A_{i(sr)}$: 標準溶液中のサロゲートのピーク面積
 C_{st} : 標準溶液中の PAH の濃度 (ng/mL)
 $C_{io(sr)}$: 標準溶液中のサロゲートの濃度 (ng/mL) (一定)

3.5 大気濃度の算出

大気中の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に含まれる対象 PAH の濃度は式 5 を用いて算出する。

$$C = \frac{(Q_s - Q_t)}{V} \times \frac{S}{s} \quad (\text{式5})$$

- C : 大気中の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に含まれる対象 PAH 濃度 (ng/m³)
 Q_s : 抽出に用いる試料中の対象 PAH の量 (ng)
 Q_t : 抽出に用いる試料中の対象 PAH のブランク量 (ng)
 ※ 操作ブランク値とトラベルブランク値またはフィールドブランク値が同等の場合は操作ブランク値を差し引く。
 V : 大気試料捕集量 (m³)
 S : PM_{2.5} 試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)
 s : 分析に用いたフィルタ面積 (cm²)

4. 精度管理

多環芳香族炭化水素の測定にあたり、以下に示す精度管理を実施する。なお、各精度管理項目の詳細や注意事項、ここに示されていない内容については「精度管理解説」を参照のこと。

4.1 検出下限値、定量下限値の測定

(1) 装置検出下限、装置定量下限

測定条件の設定等により最適化した分析装置において、十分に低い濃度まで測定できることを確認するために、装置検出下限値、装置定量下限値を算出する。

検量線作成時の最低濃度 (装置定量下限付近) の標準溶液について、所定の操作により 5 回以上の測定を行い、HPLC 法では得られた測定値 (M_i : ng/mL) を式 1 あるいは式 2 の ($M_s - M_b$) に、GC-MS 法では得られた測定値 (Q_i : ng) を式 5 の ($Q_s - Q_b$) にそれぞれ代入し大気濃度に換算する。その標準偏差 (σ_i) を算出し、その 3 倍を装置検出下限、10 倍を装置定量下限とする。

装置検出下限 ($DL_i = 3\sigma_i$) (ng/m³)

装置定量下限 ($QL_i = 10\sigma_i$) (ng/m³)

(2) 方法検出下限、方法定量下限

フィルタや試薬に由来するブランクや前処理操作中の汚染等が低減できていることを確認するために、方法検出下限値、方法定量下限値を算出する。

操作ブランク値がある場合には、5 試料以上の操作ブランク試験液について所定の操作により測定を行い、HPLC 法では得られた測定値 (M_m : ng/mL) を式 1 あるいは式 2 の ($M_s - M_b$) に、GC-MS 法では得られた測定値 (Q_m : ng) を式 5 の ($Q_s - Q_b$) にそれぞれ代入し大気濃度に換算する。その標準偏差 (σ_m) を算出し、その 3 倍を方法検出下限、10 倍を方法定量下限とする。

方法検出下限 ($DL_m = 3\sigma_m$) (ng/m³)

方法定量下限 ($QL_m = 10\sigma_m$) (ng/m³)

(3) 検出下限値、定量下限値の算出

(1)及び(2)で得られた下限値をそれぞれ比較し、大きい方を検出下限値、定量下限値とする。PM_{2.5} 中の PAH 濃度は、この検出下限値、定量下限値と測定値の比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告する。検出下限値及び定量下限値が大きい時には、試薬、器具、機器等を確認して、低減するよう調整する（対処方法等については「精度管理解説」の 4 章も参照のこと）。

DL_i や QL_i は使用する分析装置や測定条件によって異なるため、分析装置や測定条件の設定した変更した場合、カラムの劣化などにより分析装置の感度低下が見られた場合等には、必要に応じて 1 回以上の測定を行って再度 (1) の操作を行い、十分に低いことを確認する必要がある。

DL_m や QL_m は操作ブランクの影響を大きく受けるので、操作ブランク値を適切に管理する必要があるが、これについての頻度や対処法は 4.2 に示す。

4.2 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、フィルタの前処理操作、試験液の調製、分析装置への試料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、試料の測定に先だって行うものである。

【実施頻度】

測定条件や測定環境の影響を受けるため、器具、試薬、操作手順等を変更する場合や一連の作業毎に、その都度確認を行うこと。

【試料数】

操作ブランク用フィルタとして、捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも 5 試料 (5 枚) 以上用意する。

【試験方法及び操作ブランク値の算出と評価】

5 試料以上の操作ブランク用フィルタについて、所定の操作を行い、測定対象の各

成分の操作ブランク値（平均値）を算出する。操作ブランク値の大気濃度への換算値は極力低減を図るように管理するが、大きくなった場合には、使用したフィルタ、前処理操作、分析装置、測定環境等を十分に確認し、操作ブランク値を低減した後に、再測定を行うこと（算出方法や評価方法については「精度管理解説」の6章も参照のこと）。

4.3 トラベルブランク値、フィールドブランク値の測定及び測定値の補正

4.3.1 トラベルブランク値

トラベルブランク試験は、捕集用フィルタの準備時から捕集した試料の分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、トラベルブランク値を求めて、汚染の程度に応じて測定値の補正を行う必要がある。

【実施頻度】

トラベルブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の10%程度の頻度で実施する。ただし、トラベルブランク値はフィールドブランク値に含まれるため、フィールドブランク試験を実施する場合には、トラベルブランク試験を省略できる。（「精度管理解説」の7.1も参照のこと）

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも3試料（3枚）以上用意する。トラベルブランクのばらつきが大きい場合には、トラベルブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

3試料以上のトラベルブランク用フィルタを、捕集操作以外は捕集用フィルタと全く同様に取り扱う。実験室での準備から試料捕集場所でのトラベルブランク用フィルタの取り扱いは「成分測定用微小粒子状物質捕集方法（第2版）」の3.2.2及び「精度管理解説」の7.1を参照のこと。トラベルブランク試験後のトラベルブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様の実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【トラベルブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3試料以上のトラベルブランクの分析結果から、トラベルブランク値（平均値）及び標準偏差(σ_t)を算出する。測定値のブランク補正方法は次のとおり。

- (1) トラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、輸送中の汚染は無視できるものとして、2.3や3.3で調製した試験液の測定値から操作ブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。4.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告する。
- (2) 輸送中に汚染がありトラベルブランク値が操作ブランク値より大きい場合は、2.3や3.3で調製した試験液の測定値からトラベルブランク値を差し引いて大気濃度を計算し、検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらの大小関係が分かる形で報告すること。ここで比較に使用する下限値、定量下限値は、4.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と、トラベルブランク値を測定した時の標準偏差 (σ_t) から求めた検出下

限值 ($DL_t = 3\sigma_t$)、定量下限値 ($QL_t = 10\sigma_t$) の大きいほうをとる (つまり、検出下限値は、 DL_i 、 DL_m 、 DL_t の最も大きい値とする)。輸送中の汚染の影響を受けてトラベルブランク値による検出下限値が大きくなってしまった場合、通常では検出されるような濃度の試料であっても検出下限値未満となることがあるので、このような場合には、次の調査のために汚染の原因を発見して取り除くこと。(算出方法や評価方法については「精度管理解説」の 7.1 も参照のこと)

4.3.2 フィールドブランク値

フィルタを自動的に交換できる機能を備えた捕集装置では、毎日フィルタが回収されず、捕集装置内に放置されることになる。そのため、ガス状成分の吸着や捕集装置内の汚れ等による汚染を受ける可能性がある。このような捕集装置を用いる場合には、フィールドブランク試験を行い、試料の汚染の有無を把握し、汚染の程度に応じて測定値の補正を行うことが必要である。

【実施頻度】

フィールドブランク試験は、調査地域、調査時期、輸送方法、輸送距離等について同等と見なされる一連の捕集において、測定数の 10%程度の頻度で行う。

【試料数】

捕集用フィルタと同一ロットのフィルタを少なくとも 3 試料 (3 枚) 以上用意する。フィールドブランクのばらつきが大きい場合には、フィールドブランク値を正確に把握するために、統計的に妥当と考えられる試料数とすることが望ましい。

【試験方法】

フィールドブランク用フィルタは、捕集操作以外は捕集用フィルタと全く同様に取り扱う。実験室での準備から試料捕集場所でのフィールド用フィルタの取り扱いには「成分測定用微小粒子状物質捕集方法 (第 2 版)」の 3.2.2 及び「精度管理解説」の 7.2 を参照のこと。フィールドブランク試験後のフィールドブランク用フィルタは、捕集用フィルタと全く同様の実験室等へ輸送し、保管及び分析を行う。

【フィールドブランク値の算出及び測定値の補正と報告】

3 試料以上のフィールドブランクの分析結果から、フィールドブランク値 (平均値) 及び標準偏差 (σ_f) を算出する。測定値の算出及び報告については、次の通りである。

- (1) フィールドブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合は、フィルタのセットから回収までの間の汚染は無視できるものとして、測定値から操作ブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。
- (2) フィルタのセットから回収までの間に汚染があり、フィールドブランク値が操作ブランク値より大きい場合は、測定値からフィールドブランク値を差し引いて大気濃度を計算する。

(1)~(2)ともに、試料の大気濃度は 4.1(3)で求めた検出下限値、定量下限値と比較を行い、これらとの大小関係が分かる形で報告する(算出方法や評価方法については「精度管理解説」の 7.2 を参照)。

4.4 二重測定（二重測定全体について「精度管理解説」8章も参照のこと）

捕集及び分析における総合的な信頼性を確保するために実施する。

【実施頻度】

二重測定試験は、一連の測定数の10%程度の頻度で行う。

【試験方法】

捕集試料と同一ロットのフィルタを用意し、同一条件で2つ以上の試料を捕集する。

【二重測定結果の算出と報告】

同一条件で捕集した2つ以上の試料について同様に分析し、定量下限値以上の濃度である測定対象の各成分について、2つの測定値の差が30%以内であることを確認する（個々の測定値が2つの平均値から $\pm 15\%$ 以内であることを確認する）。この判定基準を超過する場合には、測定値の信頼性に問題があるため、原則では欠測扱いとなるが、環境省への報告では、二重測定の判定基準超過を明示するフラグを付記して測定値を報告すること。

なお、通常の成分測定で使用している捕集装置（「A」とする）に対して、二重測定用として別の捕集装置（「B」とする）を用意して二重測定試験を実施した場合、成分測定結果には「A」の測定値を報告し、二重測定試験には「A」と「B」の両方の結果を報告すること。

二重測定の判定基準を超えた場合には、次回の調査に向けて、捕集流量、系の漏れの有無、分析装置の安定性など、必要な事項について確認して改善すること。

4.5 装置の感度変動

本試験は、捕集試料やブランク試料の一定数の分析毎に標準溶液を分析し、検量線作成時に比べて感度変動が大きい場合に感度補正や再分析を実施するものである。

感度変動の補正は、分析値の系統誤差（偏り）を小さくするために行う必要があるが、一方で、補正計算に伴う誤差の伝搬によって分析値のランダム誤差（偶然誤差）が大きくなる。そこで、感度変動が小さい場合は感度の補正を行わず、変動が大きい場合に補正を行う方法としている。ただし感度変動が一定の範囲を超えたら、それまでに分析した試料は再分析の対象となる。

感度補正や再分析の実施に係る判定は、表4.5-1の判定基準との比較により行う。ただし、この判定には標準溶液の分析値に含まれる誤差も考慮する必要がある。そのため、事前に分析値の再現性を求めておく必要がある。分析値の再現性により、標準溶液の分析回数や、感度変動の判定における対応が異なる。

詳細については「精度管理解説」第5章を参照のこと。

【実施頻度】

捕集した10試料毎に、検量線の間程度濃度の標準溶液を原則として1～3試料分析する。装置の感度が安定していれば標準溶液の分析間隔を延ばしてもよい。ただし、捕集試料の一連の分析後には必ず実施すること。なお、分析を行う前には、チューニング等により分析条件が変化していないことを必ず確認すること。

【判定基準】

表 4.5-1 に示すように、感度が大きく外れた場合に再分析の実施を判定する基準 $R(\%)$ と、感度の変動分の補正を実施するための判定基準 $C(\%)$ がある。感度補正の判定基準 C は再分析の判定基準 R の 2 分の 1 とする。

感度変動が、再分析の判定基準 R を超過した場合は、それ以前に分析した試料の再分析を行う。判定基準 R 以内で、かつ、感度補正の判定基準 C を超えた場合には系統誤差（偏り）を小さくするために感度補正を行い、判定基準 C 以内の場合には感度補正を行わない。感度補正を必要最小限にすることで、感度補正によるランダム誤差（偶然誤差）の増大と、測定の煩雑化が避けられる。

また、再分析や感度補正の判定基準に対応した分析再現性 $A(\%)$ 及び $B(\%)$ を設定した。ただし、分析再現性が判定基準 B を超える場合には、「精度管理解説」第 5 章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

表4.5-1 感度変動に係る判定基準

分析項目	分析再現性の判定基準(A)	分析再現性の判定基準(B)	感度変動に伴う判定	
			再分析の判定基準(R)	感度補正の判定基準(C)
多環芳香族 炭化水素	3.03%	5.25%	±20%（できるだけ ±10%を目標とする）	±10%

【試験方法と評価】

1) 事前の分析再現性の確認

事前（装置下限の算出時等）に分析再現性($a\%$)を算出する。感度変動の確認用の濃度の標準溶液を繰り返し5回以上分析して標準偏差を求め、標準偏差÷標準溶液濃度×100より算出する。この分析再現性は再分析や感度補正の判定に使用する。表4.5-1の判定基準 B 未満であることを確認し、この値以上の場合には「精度管理解説」第5章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

2) 感度の補正と再分析の判定

再分析や感度補正の実施を精度よく判定するために、分析再現性が悪い場合には感度変動確認時の標準溶液の分析回数を増やす必要がある。

表 4.5-1 に示す分析再現性の判定基準 A は、1 回分析の判定による信頼区間が、再分析の判定基準に対して 25%の誤差に相当する範囲、感度補正の判定基準に対して 50%の誤差に相当する範囲となるように設定した。1)で算出した分析再現性が判定基準 A 以上かつ判定基準 B 未満の場合には、以下のように状況に応じて 3 回の分析が必要となる。

以下に、感度の補正と再分析の判定の手順を示す。

2-1) 1)の結果による分析再現性がA%以内の場合 ($a \leq A$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動($b\%$)が表4.5-1の感度補正の判定基準 C 以内であれば ($|b| \leq |C|$)、感度補正は行わない。

② 感度の補正

感度変動 b が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |b| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

感度変動 b が再分析の判定基準 R を超えている場合 ($|b| > |R|$) には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

2-2) 1)の結果による分析再現性がA%を超える場合 ($A < a \leq B$)

① 感度補正の実施に係る判定

感度変動の確認のための標準溶液を1回分析し、感度変動 b が、分析再現性を考慮したうえで感度補正の判定基準内に入れば ($|b| \leq |C| - 1.65 \times a$)、感度補正は行わない。

分析再現性を考慮に入れると感度補正の判定基準を超過する可能性がある場合 ($|b| > |C| - 1.65 \times a$) には、さらに2回、標準溶液を分析し、合計3回の標準溶液の感度変動の平均値 $E(b)$ が補正基準内 ($|E(b)| \leq |C|$) であれば、感度補正は行わない。

② 感度の補正

この平均値が感度補正の判定基準 C を超えている場合、再分析の判定基準 R を超えていないことを確認して ($|C| < |E(b)| \leq |R|$)、それ以前の試料の感度補正を行う。補正方法は以下の【感度の補正方法】に従う。

③ 再分析の実施に係る判定

標準溶液を1回分析の感度変動 b が、分析再現性が考慮された再分析の判定基準を超過すれば ($|b| > |R| + 1.65 \times a$)、再分析と判定できる。また、①で求めた3回分析の平均値が再分析の判定基準 R を超えて変動する場合 ($|E(b)| > |R|$) にも再分析と判定できるので、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

【感度の補正方法】

10試料に1回の感度確認を行う場合、その間の感度が直線的に変動したと仮定して、個々の分析値に対して相当する感度の変動分を補正する（具体的な補正方法は「精度管理解説」第5章を参照）。

なお、詳細な検量線を作成した日と分析する日が大きく異なるために長期的な感度変動を補正する場合にも、上記と同様に感度の補正を実施する（注24）。

(注 24) 詳細な検量線を作成して直線性等を確認した後、分析条件の変更が無ければ、日々の分析では感度変動が判定基準内であることを確認した上で、検量線を作成する代わりに感度を補正する方法を可能としている。このとき、内標準を使用する分析法の場合は、内標準物質の感度が検量線作成時と大きく変動していないことを確認すること。

【その他の確認】

クロマトグラムを得る分析では、分析成分のピークの保持時間が、分離カラムの劣化等の場合のように徐々に変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間（目安としては、1日に保持時間が±5%以上）に変動する場合には、その原因を取り除き、検量線を再度作成し、それ以前の試料の再分析を行う。

【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】

分析再現性 a が判定基準 B を超える場合 ($a > B$) には、「精度管理解説」第 5 章【分析再現性が判定基準 B を超える場合の対応】に従う。

とくに、GC-MS による分析では分析再現性がやや悪い場合もあることが想定され、このような事例では再分析等の実施の判定を誤る可能性もある。

4.6 回収率

(1) サロゲートのピーク面積とシリンジスパイク (ss) のピーク面積、シリンジスパイクの添加量及び予め求めたシリンジスパイクに対するサロゲートの相対感度係数 (RRF_{ss}) を用いて、式 6 により試験液中のサロゲートの量 ($C_{i(sr)}$) を算出する。 RRF_{ss} の算出方法は(3)に示す。

$$C_{i(sr)} = \frac{A_{i(sr)}}{A_{i(ss)}} \times \frac{C_{io(ss)}}{RRF_{ss}} \quad (\text{式6})$$

$C_{i(sr)}$: 試験液中のサロゲートの濃度 (ng/mL)

$A_{i(sr)}$: 試験液中のサロゲートのピーク面積

$A_{i(ss)}$: 試験液中のシリンジスパイクのピーク面積

$C_{io(ss)}$: 試験液中のシリンジスパイクの濃度 (ng/mL) (一定)

RRF_{ss} : シリンジスパイクに対するサロゲートの相対感度係数

(2) 回収されたサロゲートの量と、試料へのサロゲート添加量 ($Q_{io(sr)}$) を用いて式 7 により回収率を計算する。

$$R = \frac{Q_{i(sr)}}{Q_{io(sr)}} \times 100 \quad (\text{式7})$$

- R : 回収率 (%)
 $Q_{i(sr)}$: 粗抽出液全量をクリーンアップに供したと仮定した時のサロゲートの回収量 (ng)

$$Q_{i(sr)} = \frac{C_{i(sr)} \times E \times V_e}{v_e} \quad (\text{式8})$$

- E : 試験液量 (mL)
 V_e : 粗抽出液全量 (mL)
 v_e : クリーンアップに用いた粗抽出液量 (mL)
 $Q_{io(sr)}$: 試料へのサロゲートの添加量 (ng)

(3)サロゲートとシリンジスパイクのピーク面積を求め、標準溶液中のサロゲートとシリンジスパイクの濃度比を用いて、式 9 によりシリンジスパイクに対するサロゲートの相対感度係数 (RRF_{ss}) を算出する。

$$RRF_{ss} = \frac{A_{i(sr)}}{A_{i(ss)}} \times \frac{C_{io(ss)}}{C_{io(sr)}} \quad (\text{式9})$$

- $A_{i(sr)}$: 標準溶液中のサロゲートのピーク面積
 $A_{i(ss)}$: 標準溶液中のシリンジスパイクのピーク面積
 $C_{io(ss)}$: 標準溶液中のシリンジスパイクの濃度 (ng/mL) (一定)
 $C_{io(sr)}$: 標準溶液中のサロゲートの濃度 (ng/mL) (一定)

4.7 条件の検討及び測定値の信頼性の確認

抽出法、分析法等の測定条件の検討には認証標準物質 (Certified Reference Material: CRM) を用いるとよい。一連の分析操作により得られる測定値の信頼性を担保するために定期的に確認を行うことが必要である。

認証標準試料とは、その物質中の成分の含有量が保証されている物質である。特に大気粉じんのように組成が複雑な環境試料については、測定対象物質とできるだけ組成が似た標準試料を分析することにより、分析法の妥当性を確認して測定システムを総合的に校正することができる。

5. 参考文献

- 1 生活環境中の汚染物質の存在状況の把握に関する研究検討委員会 編: 生活環境中の汚染物質測定マニュアル【改訂版】, 独立行政法人環境再生保全機構, 川崎, (2004).
 - 2 環境省: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル, 127-156 (2011).
 - 3 日本工業規格: JIS K0124 高速液体クロマトグラフィー通則, (2002).
 - 4 伏見 暁洋, 長谷川 就一, 藤谷 雄二, 高橋 克行, 斉藤 勝美, 田邊 潔, 小林 伸治: 加熱脱着 GC/MS によるディーゼル排気および大気中ナノ粒子の有機成分分析, *エアロゾル研究*, **23(3)**, 163-171 (2008).
 - 5 柴田 慶子, 柳沢 伸浩, 田代 欣久, 坂本 和彦: ディーゼル排気粒子中多環芳香族炭化水素の排出特性: 酸化触媒の効果, *大気環境学会誌*, **45(3)**, 144-152 (2010).
 - 6 上野広行, 横田久司, 石井康一郎, 秋山薫, 内田悠太, 斎藤伸治, 名古屋俊士: 誘導体化ー加熱脱着 GC/MS 法による PM2.5 中の極性及び非極性有機成分の簡易迅速分析, *大気環境学会誌*, **47(6)**, 241-251 (2012).
- 以下、参考情報として、得られた PAH 濃度の測定結果の解析事例を示す。
- 7 Lima, A. L. C., Farrington, J. W., Reddy, C. M.: Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment, *Environ Forensics*, **6**, 109–131 (2005).
 - 8 Cecinato, A., Brancaleoni, E.: PAH as candidate markers for biomass combustion in the Amazonian forest area, *Annali di Chimica*, **87(9)**, 555-569 (1997).
 - 9 Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., Sylvestre, S.: PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry*, **33**, 489-515 (2002).
 - 10 小田 淳子, 西川 雅高, 黄 業茹, 全 浩: 中国 3 都市における大気中の多環芳香族炭化水素類の汚染特性, *環境化学*, **13(3)**, 653-671 (2003).
 - 11 Cotham, W.E., Bidleman, T.F.: Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air an urban site near Lake Michigan, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2782-2789 (1995).