

排出ガス中の多環芳香族炭化水素(PAHs)の
測定方法マニュアル

平成 23 年 3 月

環境省水・大気環境局大気環境課

目次

第1章 測定方法の総論	1
第1節 測定方法の概要	1
1 測定対象物質	1
2 用語の定義と参照資料	4
3 試料採取方法の分類と適用	5
4 分析方法の適用	6
5 表示方法	6
6 測定方法の精度管理の概要	7
第2節 分析精度の管理	10
1 事前評価	10
2 標準作業手順 (SOPs)	10
3 器具、装置の性能の評価と維持管理	10
4 測定の信頼性の評価	12
5 データの管理及び評価	14
6 精度管理に関する報告	15
第2章 排出ガス中の多環芳香族炭化水素多成分測定方法	16
第1節 フィルタ(ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法	16
1 測定方法の概要	16
2 試薬	18
3 器具及び装置	20
4 試料採取及び前処理	23
5 機器測定	28
6 検出下限値、定量下限値の測定	34
7 濃度の算出	34
第2節 固相捕集法	38
1 測定方法の概要	38
2 試薬	39
3 器具及び装置	40
4 試料採取及び前処理	43
5 機器測定	48
6 検出下限値、定量下限値の測定	48
7 濃度の算出	48

第1章 測定方法の総論

はじめに

本マニュアルは、排出ガス中の多環芳香族炭化水素（PAHs）の標準的測定方法である。ここに示す方法は、類似する媒体及び物質についてこれまでに開発されている実績ある測定方法を基に検討し、検証試験によってその基本的性能を確認した2種類の方法（（1）フィルタ（ろ紙）+ 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法、（2）固相捕集法）である。

なお、今後本マニュアルに示されている測定方法以外の方法で、検証試験の結果本マニュアルと同等以上の性能を有すると認められるものについては、必要に応じて本マニュアルに追加することとする。

第1節 測定方法の概要

1 測定対象物質

本マニュアルにおける測定対象物質は、多環芳香族炭化水素（PAHs）26物質（ナフタレン、アセナフチレン、アセナフテン、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、フルオランテン、ベンゾ[a]アントラセン、クリセン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[j]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[g,h,i]ペリレン、インデノ[1,2,3-cd]ピレン、ジベンゾ[a,h]アントラセン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、シクロペンタ[cd]ピレン、5-メチルクリセン、ベンゾ[e]ピレン、ジベンゾ[a,e]ピレン、ジベンゾ[a,h]ピレン、ジベンゾ[a,i]ピレン、ジベンゾ[a,l]ピレン）とする。目的に応じて、この中より適宜選定する。図1-1-1に測定対象物質を、表1-1-1に測定対象物質と測定方法の対応表を示す。

印の物質については、特に酸性雰囲気下での酸化反応等により分解しやすいので、捕集できていることを確認できる場合に限り、測定対象とする(注1)。

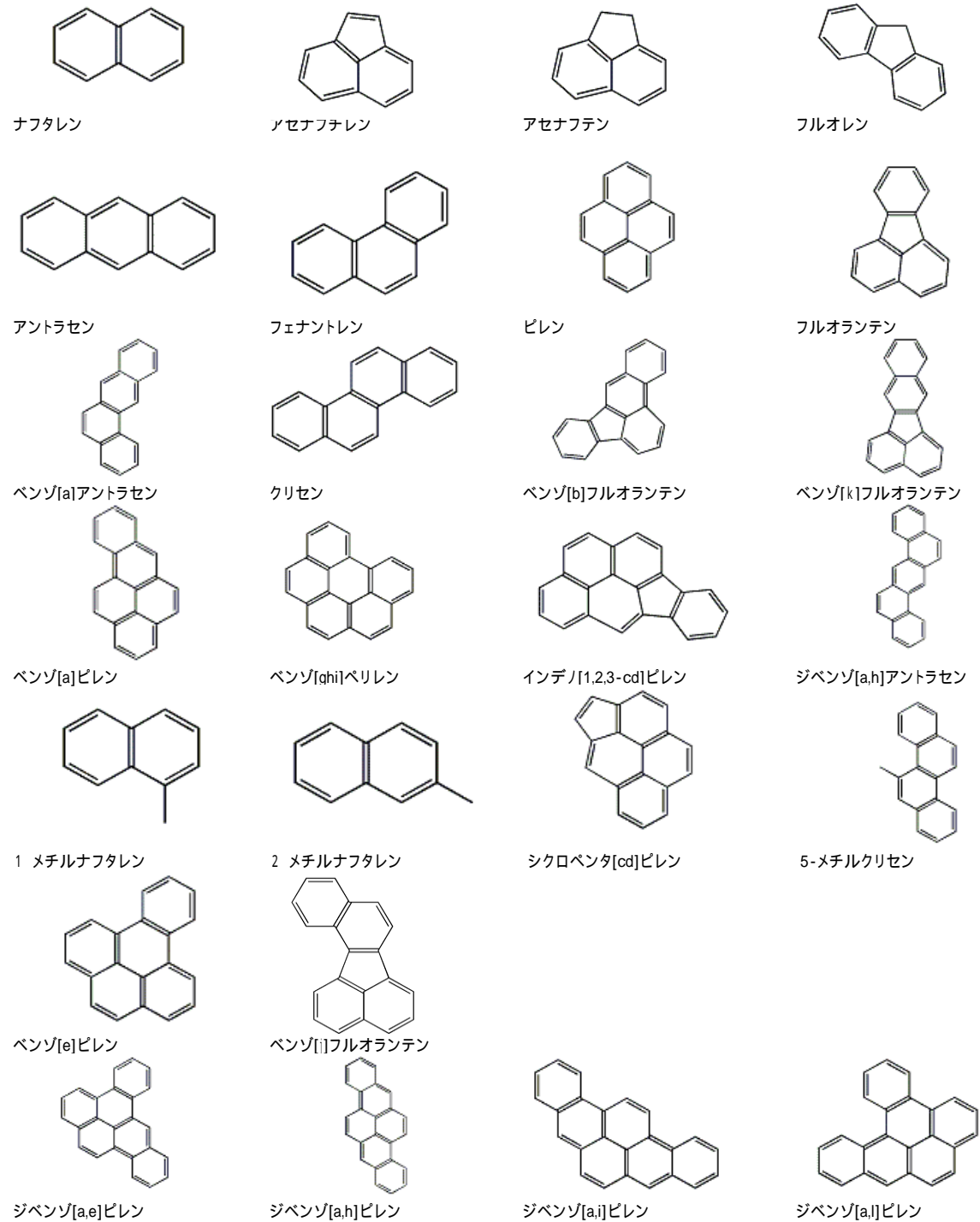


図 1-1-1 測定対象 PAHs

表 1-1-1 測定対象物質と測定方法の対応表

環数	対象物質	フィルタ (ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラ ム捕集法	固相捕集 法
2	ナフタレン		
	1-メチルナフタレン		
	2-メチルナフタレン		
3	アセナフチレン		
	アセナフテン		
	フルオレン		
	アントラセン		
	フェナントレン		
4	ピレン		
	フルオランテン		
	ベンゾ[a]アントラセン		
	クリセン		
	5-メチルクリセン		
5	ベンゾ[b]フルオランテン		-
	ベンゾ[j]フルオランテン		-
	ベンゾ[k]フルオランテン		-
	ベンゾ[a]ピレン		-
	シクロペンタ[cd]ピレン		-
	ジベンゾ[a,h]アントラセン		-
	ベンゾ[e]ピレン		-
6	ベンゾ[g,h,i]ペリレン		-
	インデノ[1,2,3-cd]ピレン		-
	ジベンゾ[a,e]ピレン		-
	ジベンゾ[a,h]ピレン		-
	ジベンゾ[a,i]ピレン		-
	ジベンゾ[a,l]ピレン		-

いずれの測定方法においても事前の回収率等の確認は必要事項であるが、印となっているこれらの測定方法は、印の採取方法と同等の捕集効率、抽出効率であることが確認された場合に用いることができる。また、印となっているこれらの測定方法は、ブランクの影響が大きいため、目標とする下限または試料の測定値と比較してブランク値が十分低いことが確認された場合に用いることができる。

印の物質（アントラセン、ベンゾ[a]ピレン）については、特に酸性雰囲気下での酸化反応等により分解しやすいので、捕集できていることを確認できる場合に限り、測定対象とする（注1）。

2 用語の定義と参照資料

(1)用語の定義

本測定方法を利用するにあたって使用されている用語の定義を示す。

GC ガスクロマトグラフィ (Gas Chromatography) 又はガスクロマトグラフ (Gas Chromatograph)

MS 質量分析法 (Mass Spectrometry) 又は質量分析計 (Mass Spectrometer)

GC-MS ガスクロマトグラフ質量分析法 又はガスクロマトグラフ質量分析計

SIM 選択イオン検出法 (Selected Ion Monitoring)

EI 電子イオン化法

ppm 100 万分の 1 (Parts per million; 10^{-6})

kPa キロパスカル (kilo Pascal、760mmHg = 101.325 kPa)

μg 10^{-6} g (microgram)

ng 10^{-9} g (nanogram)

pg 10^{-12} g (picogram)

RRF 相対感度係数 (Relative Response Factor)

(2)参照資料

(1)に示した以外で、このマニュアルに定めのない事項、測定装置等の構成及び測定方法の原理等については、次の規格等による。

JIS K 0050 (化学分析方法通則)

JIS K 0095 (排ガス試料採取方法)

JIS K 0114 (ガスクロマトグラフ分析通則)

JIS K 0123 (ガスクロマトグラフ質量分析通則)

JIS K 0211 (分析化学用語 (基礎部門))

JIS K 0214 (分析化学用語 (ガスクロマトグラフィ - 部門))

JIS K 0215 (分析化学用語 (分析機器部門))

JIS Z 8401 (数値のまるめ方)

JIS Z 8402 (分析・試験の許容差通則)

JIS Z 8808 (排ガス中のダスト濃度の測定方法)

大気汚染物質測定法指針環境庁 (昭和 62 年)

学術用語集化学編 (文部省編)

分析化学用語辞典 (日本分析化学会編)

本マニュアルに記載されている商品名は、マニュアル使用者の便宜のために、マニュアルの検証試験に使用し、かつ、一般に入手できるものを例示したものであり、これを推奨するわけではない。同等の性能を持つ別のものを用いて良い。

3 試料採取方法の分類と適用

3.1 試料採取の基本的な考え方

本測定方法は、燃焼、化学反応などに伴って煙道、煙突及びダクトに排出される排出ガスを測定対象とする。ただし、測定対象の施設において、ばいじん、酸性ガス、PAHs 濃度等が高いなど一般的な施設と大きく異なることが予測される場合には、本方法が適用可能であるか確認を行った後、使用する。また、事前に測定対象の施設の運転状況等を十分把握し、適切な試料採取時期、時間及び方法を選択する必要がある。

本測定方法では、試料採取方法として、(1)フィルタ(ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法、(2)固相捕集法を採用する。

一般に、連続運転の焼却炉などにおける排ガスの測定においては、(1)フィルタ(ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法では、等速吸引で4時間の採取を基準とする。

また、(2)固相捕集法では、破過容量等も考慮して、使用するカートリッジの種類等に応じた適切な採取流量(通常2~5L/min)で1~4時間の採取を基準とする(注2)。

炉の燃焼状態が安定した時点から、最低1時間以上経過した後に試料ガス採取を開始する。

間欠運転炉については、定常運転時の排ガスが代表試料と考えられる場合は、炉の立上げ及び停止時を除いた定常運転時(炉の燃焼状態が安定した時点から、最低1時間以上経過した後)に試料ガスを採取し、立上げ及び停止時が大きく影響すると考えられるような場合は、それらを含むように採取するなど、その運転状況に応じて試料ガスを採取する。

なお、このような試料ガスの採取においては、温度、一酸化炭素の濃度などを連続測定するなどして試料ガスの採取開始から終了までの運転状態の変化を記録し、報告書に添付することが望ましい。

3.2 様々な排出形態における試料採取

本マニュアルにおいては、各種排出形態における個々の事例における試料採取方法については踏み込まないが、水分の多い場合、高温の場合等個別の対応については、JIS K 0311(排ガス中のダイオキシン類の測定方法)に準拠し、現地において、排出形態に応じ実状に合った採取方法を選択する。

なお、基本的には、試料採取器材はJIS K 0095(排ガス試料採取方法)に記載されているものを用いることとする。また、排出ガス中の水分が試料採取系内に凝縮する場合は、凝縮した水や溶媒中に含まれる測定対象物質も同時に測定する。

3.3 排出ガス量の測定

排出ガス量は必要に応じ、原則としてJIS Z 8808(排ガス中のダスト濃度の測定方法)に記載されている方法により測定する。

3.4 試料採取方法

3.4.1 フィルタ(ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法

フィルタ(ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法は、フィルタ(ろ紙)などによる「ろ過捕集」、吸収液(インピンジャー)による「吸収捕集」及び吸着剤カラムによる「吸着捕集」で試料を捕集する方法である。

この採取方法は、高温の排出ガス及び水分等が多く含まれる排出ガスの採取にも適用可能である。また、フィルタ、吸収液、吸着剤に捕集した測定対象物質は溶媒で抽出する。

3.4.2 固相捕集法

固相吸着剤(スチレンジビニルベンゼン共重合体)を充填した捕集カートリッジによる「吸着捕集」で試料を捕集する方法である。

この採取方法は、対象物質の中で特に揮発性の高い物質に適用可能である。また、吸着剤に捕集した測定対象物質は溶媒で抽出又は溶出する。

4 分析方法の適用

4.1 分析方法の基本的な考え方

測定対象物質の分析は、ガスクロマトグラフ質量分析(GC-MS)法により行う。

分析においては、あらかじめ発生源に関する情報や調査時の状況等、利用可能な情報に基づき、測定対象物質の分析条件を検討しておく必要がある。

測定機器としてのGC-MSは、高感度で選択性に優れている高分解能型(二重収束方式等)や汎用性のある低分解能型(四重極方式、磁場型方式、イオントラップ方式等)を用いることができる。測定は選択イオン検出法(SIM)を用いる。測定においては、これらの機器の特徴や安定性、感度応答の直線性等と試料の予想濃度を考慮して分析条件を選定する。

4.2 測定対象物質の前処理・分析方法

捕集されたPAHsを溶媒で抽出した後、必要に応じて精製し、キャピラリーカラムを装着したGC-MSを用い、SIM法により分離・定量する。注入量は、原則として1~2 μ Lとする。

本法の測定範囲は、試料採取量や前処理方法、装置、測定条件によって異なる。装置の検出下限は、変動はあるが高分解能型で0.1pg程度、四重極方式で1pg程度である。測定には必ず内標準物質を使用する。

5 表示方法

(1)濃度の表示

測定結果(濃度)は、定量下限値以上の値はそのまま記載し、定量下限値未満の値については次のとおりとする。定量下限値未満の値は定量下限値以上の値と同等の精度が保証できない値であることが分かるような表示方法(例えば、検出下限値以上・定量下限値未満の値は括弧付きにす

る、検出下限値未満は(<検出下限値(数値))等で記載する。

(2)数値の取扱い

濃度の表示における数値の取扱いは、特に指定のない場合には次による。なお、濃度算出に至るまでの過程においては、計算上の誤差が積み重ねられるため、数値の丸め操作は計算の最終結果に対してのみ行うこと。

- a)濃度については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 2 桁として表し、検出下限値未満の場合には検出下限値未満であったことを表示する。但し、試料における定量下限値の桁までとし、それより下の桁は表示しない。
- b)定量下限値については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、有効数字を 2 桁として表示する。検出下限値については、JIS Z 8401 によって数値を丸め、定量下限値の桁までとして表示する。

6 測定方法の精度管理の概要

本マニュアルでは、品質の保証の観点から測定値の信頼性を確保するため、必要な精度管理を行う。図 1-1-2 に精度管理の概要を示す。精度管理の詳細については次節で述べる。

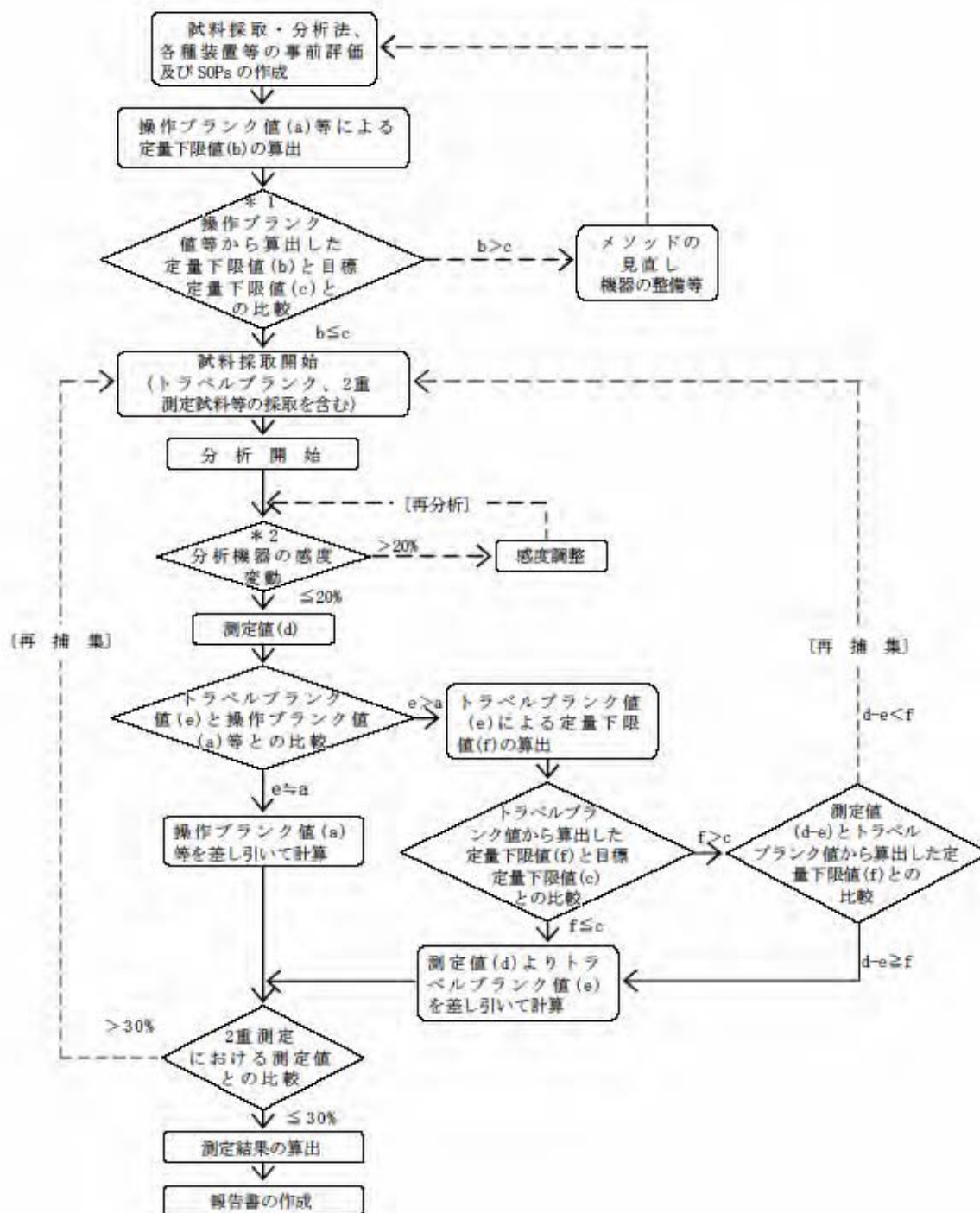


図 1-1-2 精度管理の概要

(注1) 酸化反応等を抑制するために液体捕集部またはドレン部の吸収瓶に還元剤を投入したりアルカリ性にする等の方法(例えば、アスコルビン酸ナトリウムを添加する)がある。測定対象物質への影響がないことを確認した上で用いることとする。捕集できていることの確認は、サンプリングスパイクの添加等により行う。

(注2)(2) 固相捕集法と(1) フィルタ(ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法を併用する場合は、できる限り採取時間を合わせる等の配慮が必要である。また、(2) 固相捕集法においてピレン、フルオランテン、ベンゾ[a]アントラセン、クリセン、5-メチルクリセンを対象とする場合には、等速吸引することが望ましい。

第2節 分析精度の管理

本マニュアルが対象とする試料に含まれる測定対象物質は、各種の要因による多様な性状及び濃度レベルにある。したがって、測定において一定の精度を確保するためには、試料採取から分析、同定・定量まで相応の精度管理が行われなくてはならない。そこで、以下に精度管理の基本的な項目を示す。具体的な対応等については、本文のマニュアル内に述べられている。

なお、1 事前評価、2 標準作業手順 (SOPs)、3 器具、装置の性能の評価と維持管理及び4 測定の信頼性の評価等に含まれている大部分の事項は、実際のモニタリングに先立ってその妥当性等の検証を行っておくことが望まれる。

1 事前評価

試験機関においては本マニュアルに示された測定方法を用いるにあたり、以下の項目について十分な結果が得られていることを確認し、標準作業手順(SOPs)を作成する。この確認作業は測定方法を新規に採用する場合、測定機器の交換時、測定者の変更等の体制が変わった時、その他定期的に行う必要がある。

- (1) 試料採取、前処理系からの汚染及び回収率
- (2) 操作ブランク値、トラベルブランク値
- (3) 検出下限値及び定量下限値
- (4) 試料の濃度範囲と定量可能範囲(検量線)の対応性
- (5) 吸着捕集での捕集効率と破過容量及び回収率
- (6) 再現性
- (7) 採取試料、ブランク試料の保存安定性

2 標準作業手順 (SOPs)

試験機関においては以下の項目について作業手順を設定しておく。この作業手順は具体的に分かりやすいこと及び関係者に周知徹底しておくことが必要とされる。

- (1) 試料採取用試薬類の準備、精製、保管及び取り扱い方法
- (2) 分析用試薬、標準物質等の準備、標準溶液の調製、保管及び取り扱い方法
- (3) 試料採取装置の組み立てや、機器、器具の校正、操作方法
- (4) 分析機器の測定条件の設定、調整、操作手順
- (5) 測定操作の全工程の記録(使用するコンピュータのハード及びソフトを含む)

3 器具、装置の性能の評価と維持管理

3.1 試料採取

試料採取に必要な器具類、材料及び試薬については、あらかじめ測定に妨害を及ぼす物質が認められないことを確認するとともに、測定対象物質のブランクについて可能なかぎり排除する必要がある。

試料採取においては、常に同一の品質を維持するために、器具類、材料及び試薬の管理方法について規格化しておき、その規格化についての情報あるいは根拠を要求された場合には提出できるように準備しておく。

3.1.1 試料採取用器材の準備と保管

試料採取に使用する器具・器材等は十分に洗浄し、あらかじめ汚染のないことを確認する。汚染のないことが確認された器具・器材等は、密栓して、または密閉容器等に保管する。

3.1.2 試料採取

各採取用装置に用いる器具等は洗浄し、器具等からの汚染を十分低減する。試料採取においては、装置を組み立てた後、装置の漏れが無いことを確認する。

3.1.3 試料の保管・運搬

試料採取後は、フィルタ、吸収液、吸着剤カラムまたは捕集カートリッジはアルミニウム箔等を巻き付けて遮光し、密栓し保管する。出来るだけ速やかに吸着剤等から溶媒で測定対象物質を抽出して分析することが望ましい。

3.1.4 試料採取の信頼性の管理

試料採取の信頼性を確保するために、あらかじめ試料中の測定対象物質の試料採取容器等での保存性、回収率、水分の影響等について確認しておく必要がある。これらは、使用する試料採取容器等の材質や吸着剤が変わった場合は、必ず確認する必要がある。

試料採取容器等を再使用する場合は、汚染がないことを確認する。

3.2 機器測定

機器測定に必要な器具類、材料及び試薬については、あらかじめ測定に妨害を及ぼす物質が認められないことを確認するとともに、測定対象物質のブランクについて可能なかぎり低減する必要がある。

測定に当っては、常に同一の品質を維持するために、器具類、材料及び試薬の管理方法について規格化しておき、その規格化についての情報あるいは根拠を要求された場合には提出できるように準備しておく。

3.2.1 標準物質

測定値は、試料と標準物質の測定結果の比較に基づいて求める。このため、測定値の信頼性を確保するには、濃度の保証された標準溶液を用いる必要がある。

3.2.2 分析機器の調整

分析機器は目的に応じて測定条件を設定し、試料の測定が可能なように調整する。この際、必要とされる感度、検量線の直線性、安定性等の他、測定の誤差となる妨害の有無等、十分信頼できる測定ができるかどうか確認しておく。

また、カラム槽温度、注入口温度、検出器温度、キャリア - ガス流量等の条件を設定し、検出器の応答が安定して直線性が確保されていること、測定対象物質の保持時間が適切な範囲にあり、かつ、ピ - クが十分に分離されること等を確認する。

4 測定の信頼性の評価

4.1 感度変動

1日に1回以上定期的に検量線の中央付近濃度の標準溶液を測定して、測定対象物質の感度の変動が検量線作成時の感度に比べて $\pm 20\%$ 以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超える場合には、再度、装置の調整及び検量線の作成から測定をやり直す。保持時間については、分離カラムの劣化等の要因により徐々に変化する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間に変化（通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ ）する時にはその原因を取り除き、再度装置の調整及び検量線の作成から測定をやり直す。

この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、 20% を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておく、急激な感度変動が起きないことや長時間にわたり感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。

4.2 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の標準溶液あるいは操作ブランクがある場合には操作ブランクについて、所定の測定方法により測定し、得られた測定値を各測定方法での濃度の算出式により排出ガスの濃度への換算値濃度を求める。

5試料以上測定して標準偏差(s)を求め、その3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とする。

操作ブランク値がある場合には、検量線の最低濃度と操作ブランク値で求めたsのうちいずれか大きい方を検出下限値及び定量下限値の計算に用いる。

検出下限値 = $3s$ ($\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$) 式 (1-2-1)

定量下限値 = $10s$ ($\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$) 式 (1-2-2)

定量下限値は用いる測定機器や条件によって異なるため、機器の測定条件を設定した場合など必要に応じて測定し目的に応じた目標とする濃度の1/10以下であることを確認する。

4.3 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、各測定対象物質の採取・測定等の操作を行い、フィルタ、採取容器、吸着剤カラム、捕集カートリッジあるいは試験液の調製又は分析機器への試料の導入操作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のものである。操作ブランク値の排出ガスの濃度への換算値が、各測定対象物質の目的に応じた目標とする濃度の1/10より大きい場合には、採取容器、分析環境、分析装置等を十分に検査して操作ブランク値を低減し、再測定する。

4.4 トラベルブランク値の測定と測定値の補正等（図1-1-2 精度管理の概要を参照）

トラベルブランク試験は、試料採取準備時から試料分析時までの汚染の有無を確認するためのものであり、トラベルブランクとして試料採取操作以外は試料と全く同様に扱い持ち運んだものを分析した時の量をトラベルブランク値とする。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておく、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。トラベルブランクは調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等と見なされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上を用意して測定し、その平均値(e)及び標準偏差(s)を求めて以下のように測定値の補正を行う。なお、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

トラベルブランク値の平均値(e)（以後、「トラベルブランク値」と略称）が操作ブランク値(a)と同等とみなせる(a = e)時には、トラベル中の汚染は無視できるので測定値から操作ブランク(a)を差し引いて濃度を計算する。一方、移送中に汚染がある、即ちトラベルブランク値(e)が操作ブランク(a)より大きい場合には、

トラベルブランク値(e)を測定した時の標準偏差(s)から求めた定量下限値(10s)の排出ガス濃度への換算値(f)が目的に応じた目標とする濃度の1/10(c)以下($f < c$)の時は、測定値からトラベルブランク値(e)を差し引いて濃度を計算する。

トラベルブランク値による定量下限値(f)が目的に応じた目標とする濃度の1/10(c)より大きくても($f > c$)、試料の測定値(d)からトラベルブランク値(e)を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上(f)の時($d - e > f$)には、測定値(d)からトラベルブランク値(e)を差し引いて濃度を計算する。しかし、

移送中に汚染があり(a < e)、トラベルブランク値による定量下限値(f)が目的に応じた目標とする濃度の1/10(c)より大きく(f > c)、しかも試料の測定値からトラベルブランク値(e)を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値(f)より小さい(d - e < f)場合には、測定値の信頼性に問題があるため原則として欠測扱いとする。このような場合には、汚染の原因を発見して取り除いた後、再度試料の採取を行う。

上記のようにトラベルブランク値を操作ブランク値と比較する場合、明らかにトラベルブランク値が大きければ移送中に汚染があったとみなし、トラベルブランク値を用いて濃度の算出を行う。

トラベルブランク値と操作ブランク値の差が小さい場合には、必ずしも汚染があったと考えることができない。例えば、操作ブランク値とトラベルブランク値との差が測定精度の範囲内であれば両ブランク値は同等であるとみなせる。両者の差が測定精度の範囲を超えている場合には、操作ブランク値及びトラベルブランク値の差について t 検定を行い、有意差により判断する。ただし、検定に用いるブランクの試料数は通常でトラベルブランクは3試料、操作ブランクは5試料と少ないので、検定結果には注意を払う必要がある。トラベルブランク値と操作ブランク値が同等とみなせる場合には操作ブランク値を用いて濃度の算出を行う。

試料ガスがきわめて高濃度で汚染があっても問題とされないと考えられる場合、トラベルブランクの確認を省略できる。

4.5 2重測定

試料採取及び分析測定における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した2つ以上の試料について同様に分析し、定量下限以上の濃度の測定対象物質について両者の差が30%以下であることを確認する(個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する)。差が大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。このような場合には、採取流速、系の漏れの有無、分析機器の安定性等、種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料測定を行うことになる。(注1)

2重測定は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

2重測定が難しい採取場所においては省略してもよい。省略した場合は、その理由を明記する。

$$-30 \quad \frac{(C1 - C2)}{(C1+C2) / 2} \times 100 \quad +30 \quad \dots\dots\dots \text{式(1-2-3)}$$

C1、C2: 2重測定試験により得られた個々の測定値。2試料より多く測定値がある場合には、その最大値と最小値をこれに充てる。

5 データの管理及び評価

5.1 試料採取に関する留意事項

デ - タの評価については、作業工程等と試料採取場所、時期、時間等を十分考慮し、得られたデ - タを評価する必要がある。

5.2 異常値、欠測値の取扱い

分析機器の感度の変動が大きい場合、トラベルブランク値が大きく試料の汚染がある場合、2重測定の結果が大きく異なる場合等は、測定値の信頼性に問題があるため、再測定を行う、又は欠測扱いとして再度試料の採取を行うこととする。このような問題が起きると、多大の労力、時間、コストがかかるばかりではなく異常値や欠測値が多くなると、調査結果全体の評価に影響するため、事前のチェックを十分に行うなど、異常値や欠測値を出さないように注意する。また、異常値や欠測値が出た経緯を十分に検討し、記録に残して、以後の再発防止に役立てることが重要である。

5.3 測定操作の記録

以下の一次情報を記録、整理、保管しておく。

- (1) 試料採取に使用する装置及び器具の調整、校正及び操作
- (2) フィルタ(ろ紙)、吸収液、吸着剤カラム、捕集カートリッジの準備、取り扱い及び保管の状況
- (3) 試料採取条件(排出ガス量、排出ガス温度、発生源に関するなるべく詳細な各種情報等)
- (4) 分析装置の校正及び操作
- (5) 測定値を得るまでの各種の数値

6 精度管理に関する報告

精度管理に関する以下の情報を記録し、デ - タと共に報告する。

- (1) SOPs に規定されていること
日常的点検、調整の記録(装置の校正等)
標準物質のメ - カ - 及びトレ - サビリティ
分析機器の測定条件の設定と結果
- (2) 検出下限値及び定量下限値の測定結果
- (3) 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験の結果
- (4) 試料採取、前処理操作等の回収試験の検証結果
- (5) 分析機器の日間感度の変動
- (6) 測定操作記録(試料採取から分析に関する記録)
- (7) 発生源情報

(注1) 一方が定量下限値以上であり、もう一方が検出下限値以上定量下限値未満の場合には、それぞれの測定値から2重測定を判定する。定量下限値以上と検出下限値未満の2つの測定値が得られた場合には、必ず30%を超えて欠測となるので、再度試料採取を行う。

第2章 排出ガス中の多環芳香族炭化水素多成分測定方法

第1節 フィルタ(ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法

1 測定方法の概要

排出ガス中の多環芳香族炭化水素 (PAHs : 注 1) を、フィルタ(ろ紙)などによる「ろ過捕集」、吸収液 (インピンジャー) による「吸収捕集」及び吸着剤カラムによる「吸着捕集」で捕集し、捕集された PAHs をジクロロメタン、トルエン、アセトン等(注 2)で抽出した後、必要に応じて精製し、ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS) により選択イオン検出法 (SIM) を用いて分離・定量する方法である。

測定対象とする PAHs の本測定方法採用時の検出下限の目安を表 2-1-1 に、測定対象とする PAHs と対応する内標準物質の例を表 2-1-2 に示した。

表 2-1-1 測定対象とする PAHs の検出下限の目安 (注 3)

対象物質	検出下限の目安 (ng/m ³)
ナフタレン	100 ~ 1000
1-メチルナフタレン	100 ~ 500
2-メチルナフタレン	100 ~ 500
アセナフチレン	1 ~ 10
アセナフテン	10 ~ 100
フルオレン	1 ~ 10
アントラセン	1 ~ 10
フェナントレン	10 ~ 100
ピレン	1 ~ 10
フルオランテン	1 ~ 10
ベンゾ[a]アントラセン	0.1 ~ 1
クリセン	0.1 ~ 1
5-メチルクリセン	0.1 ~ 1
ベンゾ[b]フルオランテン	0.1 ~ 1
ベンゾ[j]フルオランテン	0.1 ~ 1
ベンゾ[k]フルオランテン	0.1 ~ 1
ベンゾ[a]ピレン	0.1 ~ 1
シクロペンタ[cd]ピレン	0.1 ~ 1
ベンゾ[g,h,i]ペリレン	0.1 ~ 1
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	0.1 ~ 1
ジベンゾ[a,h]アントラセン	0.1 ~ 1
ベンゾ[e]ピレン	0.1 ~ 1
ジベンゾ[a,e]ピレン	0.1 ~ 1
ジベンゾ[a,h]ピレン	0.1 ~ 1
ジベンゾ[a,i]ピレン	0.1 ~ 1
ジベンゾ[a,l]ピレン	0.1 ~ 1

一例として、試料採取量 3m³、クリーンアップ使用量 1/100、最終濃縮液量 100 μL、GC-MS 注入量 2 μL とした場合のブランクを加味した下限を示している。

印の物質(アントラセン、ベンゾ[a]ピレン)については、特に酸性雰囲気下での酸化反応等により分解しやすいので、捕集できていることを確認できる場合に限り、測定対象とする。

印の物質については、大気中のバックグラウンドレベルが高いため、微量分析時には特に空気からの汚染に注意が必要である。具体的には試料採取装置に用いる吸着剤やろ過材の他、前処理過程での器具、試薬類、シリカゲルについても高感度分析ではブランクレベルで検出される事がある。

空気汚染を回避するためには、清浄な環境での作業、試薬類の密封保管、採取した試料の空気への接触を最小限にする対策、使用直前の洗浄や保管管理方法、ブランクが出にくい実験機材や材料の使用等に注意を払う必要がある。

なお、本方法において目的に応じた目標とする下限が達成できない場合は、第2節に示す固相捕集法等を用いる必要がある。

表 2-1-2 測定対象とする PAHs と対応する内標準物質の例

測定対象化合物	内標準物質(サロゲート)
ナフタレン	$^{13}\text{C}_6$ -ナフタレン
メチルナフタレン	$^{13}\text{C}_6$ -メチルナフタレン
アセナフチレン	$^{13}\text{C}_6$ -アセナフチレン
アセナフテン	$^{13}\text{C}_6$ -アセナフテン
フルオレン	$^{13}\text{C}_6$ -9H-フルオレン
フェナントレン	$^{13}\text{C}_6$ -フェナントレン
アントラセン	$^{13}\text{C}_6$ -アントラセン
フルオランテン	$^{13}\text{C}_6$ -フルオランテン
ピレン	$^{13}\text{C}_3$ -ピレン
シクロペンタ[cd]ピレン	$^{13}\text{C}_6$ -ベンゾ[a]アントラセン
ベンゾ[a]アントラセン	
クリセン	$^{13}\text{C}_6$ -クリセン
5-メチルクリセン	
ベンゾ[b]フルオランテン	$^{13}\text{C}_6$ -ベンゾ[b]フルオランテン
ベンゾ[j]フルオランテン	
ベンゾ[k]フルオランテン	$^{13}\text{C}_6$ -ベンゾ[k]フルオランテン
ベンゾ[e]ピレン	$^{13}\text{C}_4$ -ベンゾ[a]ピレン
ベンゾ[a]ピレン	
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	$^{13}\text{C}_6$ -インデノ[1,2,3-cd]ピレン
ベンゾ[g,h,i]ペリレン	$^{13}\text{C}_{12}$ -ベンゾ[g,h,i]ペリレン
ジベンゾ[a,h]アントラセン	$^{13}\text{C}_6$ -ジベンゾ[a,h]アントラセン
ジベンゾ[a,e]ピレン	d_{14} -ジベンゾ[a,l]ピレン
ジベンゾ[a,h]ピレン	
ジベンゾ[a,i]ピレン	
ジベンゾ[a,l]ピレン	
内標準物質(シリンジスパイク)	
d_{10} -フルオランテン	
d_{12} -クリセン	

2 試薬

(1)水

蒸留水を超純水製造装置等を用いて精製したもの。精製直後の水を使用することが望ましい。ヘキサン洗浄水でも可とする。

(2)ジクロロメタン(注2)(注4)

試薬特級または同等以上の品質のもの。分析操作に従って濃縮し、その一定量を 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。製品によっては、安定剤としてメタノール等が添加されていることがあるので分析に支障がないことを確認して利用する。

(3)ヘキサン(注4)

試薬特級または同等以上の品質のもの。分析操作に従って濃縮し、その一定量を 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。

(4)トルエン

試薬特級または同等以上の品質のもの。分析操作に従って濃縮し、その一定量を GC-MS に注入した時、測定対象物質の保持間にピークを与えないもの。

(5)アセトン

試薬特級または同等以上の品質のもの。分析操作に従って濃縮し、その一定量を GC-MS に注入した時、測定対象物質の保持間にピークを与えないもの。

(6)ジエチレングリコール(試料採取用)

試薬特級または同等以上の品質のもの。

(7)水酸化ナトリウム

試薬特級または同等以上の品質のもの。

(8)無水硫酸ナトリウム

試薬特級または同等以上の品質のもの。

(9)5%含水シリカゲル

カラムクロマトグラフィー用シリカゲルを、洗浄後活性化した後、デシケーター内で室温まで放冷した後、攪拌しながら質量比5%に相当する水を滴下して含水させ、十分混合したもの。(注5)

(10)ろ過材(試料採取用)

ろ紙は円形又は円筒形で JIS K 0901 に規定するろ過材のうち、シリカ繊維製を用いる。ダストチューブを用いる場合もシリカ繊維を用いる。いずれも使用に先立ち、アセトン及びトルエンでそれぞれ30分間超音波洗浄を行い、真空乾燥する。又はシリカ繊維製のろ過材については、電気炉を用いて600℃で6時間程度加熱する。洗浄又は加熱したろ過材は測定対象物質の空試験成分及び他の分析を妨害する成分を含まないことを確認してから使用する。

(11)吸着剤(試料採取用)

スチレンジビニルベンゼン共重合体。この吸着剤は使用前に、アセトンで洗浄し、トルエンで16時間以上のソックスレー抽出による洗浄を行う。又はアセトン、トルエン(2回)で順にそれぞれ30分間超音波洗浄を行う。その後、真空乾燥器中50℃以下で8時間加熱し、密閉容器中で保存する。洗浄した吸着剤は、排ガス試料からの抽出と同様の操作を行い、抽出液を濃縮し、測定対象物質の空試験成分及び他の分析を妨害する成分を含まないことを確認してから使用する。

参考 吸着剤として、“XAD-2”が一般に入手できるが、これを推奨するわけではない。同等以上の効果が得られることが証明されれば、他のものを用いてもよい。

(12)標準試料(CRM)

測定対象成分の濃度の保証された試料

(13)標準物質

測定対象とする PAHs。純度95%以上の試薬

(14) 標準原液(注6)

標準物質 10mg をトルエンに溶解して全量を 100mL にする(注7)(注8)。

(15) 標準溶液(1~2 µg/mL)

PAHs 標準原液を全量フラスコを用いてトルエンで希釈する(注7)(注8)。

本標準溶液は使用時に調製する。

(16) 内標準物質(注9)

表 2-1-2 を参照

(17) 内標準原液(注6)

サロゲート用としてラベル化した PAHs(可能な限り各測定対象物質に対応する ¹³C 体。2環式~6環式までそれぞれ1種類以上ずつ。ただし、¹³C 体が市販されていないものについては d 体でも可とする。)をトルエンに溶解して定容したもの。シリンジスパイク用として d₁₀-フルオランテン及び d₁₂-クリセソール等をトルエンに溶解して定容したもの(注7)(注8)。

(18) 内標準溶液(0.2 µg/mL)

内標準原液をトルエンで希釈したもの(注7)(注8)。

本内標準溶液は使用時に調製する。

3 器具及び装置

(1) 試料採取装置

試料採取装置は図 2-1-1 及び図 2-1-2 に示す構成であり、液体捕集部() (吸収液-水)、フィルタ捕集部、液体捕集部() (吸収液-ジエチレングリコール)、吸着捕集部で構成される。各捕集部の順序は、図 2-1-1 に示すとおり、フィルタ捕集部を液体捕集部 の後ろに配置するが、酸性ガス等による影響がなく、サンプリングスパイクの添加等により測定対象物質(特にベンゾ[a]ピレン)の確実な捕集が確認できる場合は、図 2-1-2 に示す方法を用いてもよい。(注10)

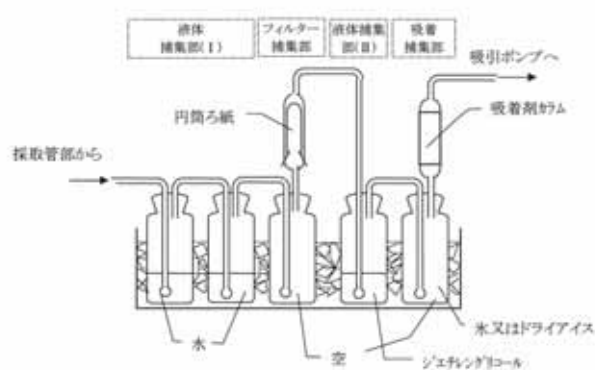


図 2-1-1 フィルタ(ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法の構成(一例)

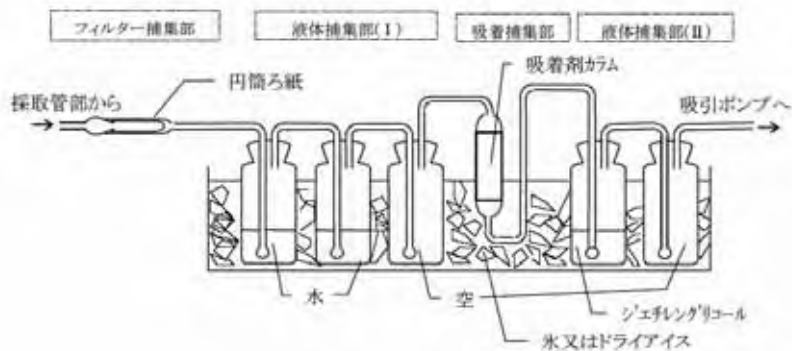


図 2-1-2 フィルタ(ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法の構成(一例)

a)採取管部

採取管は、排ガス温度に応じてホウケイ酸ガラス製又は石英ガラス製のものを用いる。採取装置のダストが捕集される部分の温度を 120 以下に保てない場合は、水冷管を用いた冷却プローブを使用する。採取管は次の条件を満足するものとする。

- 1)採取管内外のガスの流れが乱れないようにする。ノズルの内径は 4mm 以上とし、これを 0.1mm の単位まで正確に求めておく。
- 2)先端は 30° 以下の鋭角に仕上げるか、滑らかな半球状とし、内外面は滑らかになっていなければならない。
- 3)採取管のノズルから捕集部までの管内は滑らかで、急激な断面の変化及び曲がりがあるてはならない。

b)フィルタ捕集部

フィルタ捕集部には、JIS Z 8808 の 8.3 (普通形試料採取装置) に規定する 2 形のダスト捕集器(ろ紙)を用いる。ろ紙はシリカ繊維製の円形又は円筒形のものを用いる。使用に先立ち、空試験成分及び他の妨害成分がないことを確認しておく。

ダスト量が少なくサンプリング及び測定に支障を来さない場合は、フィルタ捕集部を省略することができる。また、燃焼装置の種類によっては、円筒ろ紙の前にシリカ繊維などの入ったダストチューブを用いる。

c)液体捕集部

内容積 0.5 ~ 1L の吸収瓶を直列に連結し、水を 100 ~ 300mL 入れたものとジエチレングリコールを 100 ~ 300mL 入れたものの 2 種類を用いる。図 2-1-1 及び図 2-1-2 の例では、捕集部 () では 1 本目と 2 本目の吸収瓶に水を入れ、3 本目の吸収瓶は空とし、捕集部 () では 1 本目にジエチレングリコールを入れ、2 本目は空としている。

d)吸着捕集部

洗浄、乾燥した吸着剤 40 ~ 70g 程度をガラス管 (内径 30 ~ 50mm、長さ 70 ~ 200mm、容量 100 ~

150ml) に充てんし、両端をガラスウールなどによって、吸着剤が動かないように固定してカラムとし、液体捕集部()の後ろに縦形に連結して固定する。

場合によっては吸着剤カラムを2段で用いてもよい。

e) 連結部

フィルタ捕集部から液体捕集部までの連結導管はできるだけ短くし、ガラス製のものを用いる。各部の接続には、共通球面すり合せ接手管、ふっ素樹脂製管継手などを用い、接続部にグリースは使用しない。

f) ポンプ

フィルタ装着時に、10～30L/min の流量で吸引できる能力を持ち、流量調節機能を有し、1～4時間以上連続的に使用できるもの。

g) 流量測定部

指示流量計としてはフロート型面積流量計、マスフローメータ、ガスメータ等を用いる。10～30L/min の範囲の一定流量を0.5L/minまで測定できるもの。指示流量計の目盛りは、通常の使用状態の下で基準流量計により校正しておく。

(2) ソックスレー抽出装置

JIS R 3503 に規定するもの又はそれと同等の品質のもの。接続部にグリースを使用してはならない。

(3) 分液ロート

(4) 遠心分離器

(5) 遠心沈殿試験管

内容積 10mL 共栓付きのもので、栓をストッパで固定できるもの(注11)。

(6) シリカゲルカラム

シリカゲルカラムは少量のガラスウールを詰めた容量 15～25mL (内径 10 mm × 長さ 300 mm 程度) のガラス製のクロマト管に 5% 含水シリカゲル 5g をヘキサンで湿式充てんし、更に無水硫酸ナトリウム 1g を積層して調製する(注5)。

夾雑物が少ないと予想される場合には、市販の前処理・固相抽出用カートリッジ型又はシリンジ型カラムを用いてもよい(注12)。

(7) 濃縮器

クデルナ - ダニッシュ (KD) 濃縮器又はロータリーエバポレーター。接続部にグリースを使用してはならない。

(8) マイクロシリンジ

容量 10 μL のもの。

(9) サンプル保存用バイアル

内容積 10～20mL 程度の共栓つきで密閉できるもの。

(10) ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS)

a) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が 35～350 であり、測定対象物質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。

b) キャピラリーカラム (注 13)

内径 0.25～0.32mm、長さ 25m～30m のキャピラリーに膜厚 0.25mm 以下の 5% フェニルメチルシリコン等を化学結合させたもの。又はこれと同等の分離性能を有するもの。

c) 試料導入部

試験液 1～2 μ L 程度をカラムに全量又は大部分が入られる構造のもの (スプリットレス、プログラム昇温気化注入 (以降、PTV という)、オンカラム等)。

d) 検出器 (MS) (注 14)

高分解能型 (二重収束方式など): 分解能が 8000～10000 程度で電子イオン化法 (以降 EI 法という) 及び質量校正用標準物質を用いたロックマス方式による選択イオン検出 (SIM) 法が可能なもの。

低分解能型 (四重極方式など): イオン化電圧 70eV で EI 法及び SIM 検出法が可能なもの。

e) キャリヤ - ガス

ヘリウム (純度 99.999vol% 以上)

4 試料採取及び前処理

(1) 試料採取

a) 捕集条件

試料の採取位置は、代表的な性状のガスが採取できる位置とし、JIS Z 8808 の 4 (測定位置、測定孔及び測定点) に規定する流速測定点のうち、可能な限り平均流速に近い地点 (等速吸引が可能な地点) とする。

b) 試料の捕集

試料の捕集は、以下の手順で行う。

JIS Z8808 に準じて、排ガスの温度、流速、圧力、水分量などを測定し、測定点における排ガス流速を計算する。

試料ガスの採取量、採取時間を考慮して吸引流量を算出し、等速吸引となるようにノズルの内径を決定する。

採取装置を組み立て、漏れ試験を行う。漏れ試験は、採取管のノズルの口をふさいで吸引ポンプを作動させ、ガスメータの指針が停止することを確認する。この試験結果を記録しておく。

採取管のノズルを、排ガスの流れと逆向きにして測定孔から測定点まで挿入し、ガスメータの指示値を読み取っておく。吸引ポンプの作動とともに採取管のノズルの方向を排ガスの流れに正しく直面させ、等速吸引によって排ガスを吸引する。その時の注意点は、以下による。

- 1) 採取管のノズルから吸引するガスの流速は、測定点の排ガス流速に対して相対誤差 -5～+10% の範囲内とする。排ガスの流速を 60 分間ごとに測定し、等速吸引量を調節することが望ましい。また、等速吸引を行っているうちに吸引流量が低下し、等速吸引が困難な場合

には、吸引を一時停止し、捕集部のろ過材などを交換する。

- 2) 試料採取中も少なくとも1回は採取装置の漏れ試験を行う。この場合は、試料採取点の酸素の濃度と採取装置のポンプ出口の酸素の濃度とに差がないことで漏れないことを確認する。この試験結果は記録しておく。酸素濃度の測定は、JIS K 0301による。また、フィルタ捕集部のろ過材の交換やドレインの水抜きなどでラインがはずされた場合には、復帰後に必ず行う。
- 3) 排ガスの温度が高温でダスト捕集される部分が120℃を超える可能性のある場合には、採取管を空冷などで冷やして120℃を超えないようにする。また、場合によっては、冷却プローブなどを使用し、ダスト捕集される部分が120℃を超えないようにする。
- 4) 液体捕集部は、排ガスの採取中、吸収瓶を5~6℃以下に保てるように、氷浴又はドライアイス浴に入れる。
- 5) 吸着捕集部は、30℃以下に保つ。ただし、雰囲気温度が高く30℃以下に保つことが困難である場合には、液体捕集部と同様に氷浴等で冷却しても差し支えない。
- 6) 捕集部は、すべて遮光する。

排ガスの温度及び圧力を記録しておく。

試料ガスの必要採取量を吸引採取したならば、採取管のノズルを再び逆向きにし、吸引ポンプを停止し、ガスメータの指示を読み取った後、採取管を取り出す。なお、ダクト内が負圧の場合は、吸引ポンプを作動させたまま速やかに採取管をダクト外に取り出し、ポンプを停止する。

なお、積算流量計をポンプの出口に接続させている時は、その積算流量を0、101.3kPaに換算したものを捕集量 V_0 (m^3N)とする。

$$V_0 = \frac{(F_s + F_e) \times S_t}{2 \times 1000} \times \frac{273}{(273 + t)} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots \text{式 (2-1)}$$

V_0 : 0、101.3kPaにおける捕集量(m^3N)

(積算流量計が付属している場合は、その読み取り値に気温、気圧の補正したもの)

F_s : 開始時の流量(L/min)

F_e : 終了時の流量(L/min)

S_t : 捕集時間(min)

t : ガスメータにおける吸引ガスの温度(℃)(注15)

P : ガスメータにおける吸引ガスのゲージ圧力(kPa)(注15)

採取管及び導管はメタノール、ジクロロメタンで十分に洗浄回収する。洗浄液、捕集液は、褐色瓶に洗い移して保存する。フィルター、吸着剤カラムは各専用栓で密栓後、遮光保存する。保存した試料は、速やかに前処理以降の操作を行う。

試料は4℃以下に保管し、実験室に持ち帰ったのち、2週間以内に抽出する。

操作ブランク試験用として試料採取と同一ロットのフィルタ、吸収液、吸着剤カラムを、前処理操作の時まで冷蔵庫に保管する。

c) トラベルブランク試験のための操作

トラベルブランク試験用として試料採取に際して、試料採取用と同一ロットのフィルタ、吸収液、吸着剤カラムを、試料採取操作を除いて試料採取用のものと同様に持ち運ぶ。即ちトラベルブランク用のフィルタ、吸収液、吸着剤カラムについては、試料採取準備中(試料採取用のフィルタ、吸収液、吸着剤カラムを保存容器等から取り出してから試料採取を開始するまでの間)は開封しておき、再び密封して試料採取中は試料を採取しているフィルタ、吸収液、吸着剤カラムの側に置いておく。試料採取終了後に再び開封し、試料採取用のフィルタ、吸収液、吸着剤カラムと同時に密閉し、分析時まで同様に保存する。

この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。この操作は調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、3試料以上実施する。(注16)

d) 2重測定のための試料採取

2重測定試験用として、同一条件で2つ以上の試料を同時に捕集する。この試料採取は一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

試料の前処理から測定までのフローの一例を図 2-1-3 に示す。

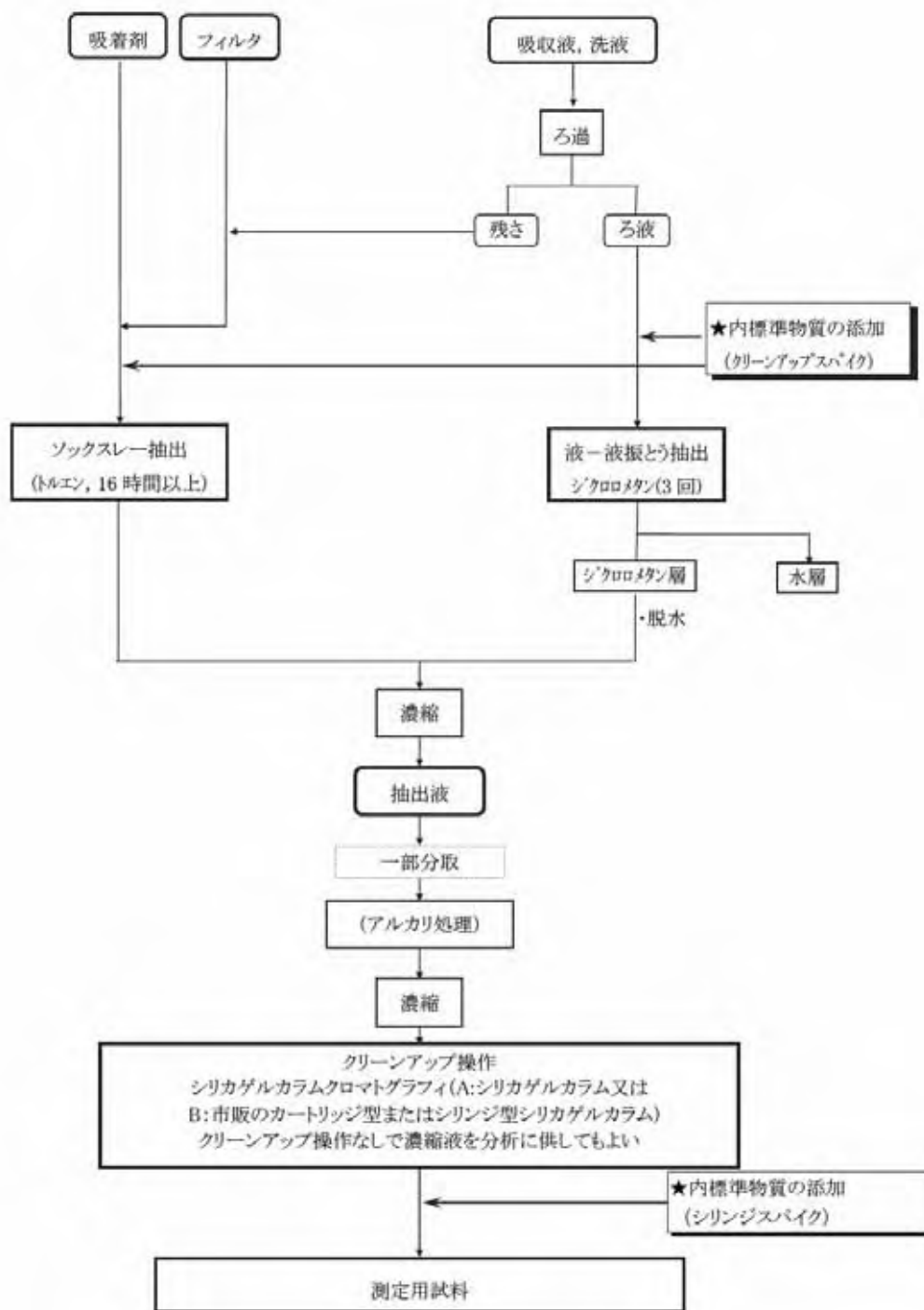


図 2-1-3 試料の前処理から測定までのフロー(一例)

(2)抽出操作(注2)

サロゲートの添加は、抽出前のクリーンアップスパイクを原則とするが、試料中の PAHs 成分の濃度が予測できない場合や、PAHs 成分の濃度差が大きい場合を考慮し、抽出後の添加も可とする。

操作はアルミ箔等で覆いできるだけ遮光して行う。

フィルタと吸着剤をそれぞれホルダーから取り出し、予め石英ウールを底に敷いて予備洗浄を行ったソックスレー抽出管に入れる。これにトルエンを加え、還流回数が少なくとも1時間に3~4回となるように16時間以上ソックスレー抽出を行う(注17)。吸収液と採取に使用した容器の洗液を合わせて分液ロートに入れ、試料溶液1Lに対してジクロロメタン100mLを加えて液々抽出を行う。これを3回繰り返す。ソックスレー抽出液と液々抽出液をそれぞれ脱水後濃縮し、2つの溶液を混合し一定の液量とし、粗抽出液とする(注18)。

(3)クリンアップ(注19)

粗抽出液の一部を他の遠心沈殿管に移し、5%水酸化ナトリウム水溶液3mLを加え、約1分間激しく攪拌した後、3000rpmで15分間遠心沈殿処理する。ただし、分析に際して妨害が少ないと予想される場合にはこの操作を省略しても良い。

粗抽出液の一部を他の共栓付き遠心沈殿管に移し、ロータリーエバポレータを80kPa以上に圧力調整しながら試料液を濃縮し、溶媒をほとんど除去した後(注20)、一定量(通常100µL)の溶媒(ヘキサンなど)に再溶解したものをシリカゲルカラム用試験液とする。なお、本試験液をそのまま分析に供してもよい。

精製が必要な場合、シリカゲルカラムクロマトグラフィによりGC-MS測定での妨害物質を取り除く。シリカゲルカラムとして、5%含水シリカゲルを充てんしたクロマト管を自作して使用する。しかし、夾雑物が少ないと予想される場合には、市販の前処理・固相抽出用カートリッジ型又はシリンジ型カラムを用いることも可能である。

A.シリカゲルカラムによる分画の場合(注19)

- シリカゲルカラムにシリカゲルカラム用試験液(粗抽出液:ヘキサン溶液)1mLを負荷し、更にヘキサン2mLで完全にカラムに移した後、無水硫酸ナトリウム表面まで液面を下げる。
- ヘキサン約12mL(試料液のヘキサンも含めてヘキサン総量約15mL)で溶出する。この画分には脂肪族炭化水素分が含まれる(第1画分)。
- 1%アセトン含有ヘキサン100mLを2mL/min程度の流速で溶出する(第2画分)。
- 第2画分を濃縮管付きの濃縮フラスコに移し、ロータリーエバポレータを用いて圧力を80kPa以上に圧力調整して2mL程度まで濃縮し、さらに窒素ガスを上から吹き付けて0.1mL程度まで濃縮する(注20)。
- トルエンに転溶するため、トルエン0.5mLを加え、再度窒素ガスを上から吹き付けて0.1mLまで濃縮後(注21)、シリンジスパイクとして d_{10} -フルオランテン及び d_{12} -クリセンの内標準溶液を一定量(注22)添加してGC-MS測定用試験液とする。

B. 市販の前処理・固相抽出用カートリッジ型又はシリンジ型カラムによる分画(夾雑物の少ない抽出液)の場合(注19)

- a)ヘキサンで洗浄した湿潤な状態のシリカゲルカラムにシリカゲルカラム用試験液 1mL を注入して流した後、10%ジクロロメタン含有ヘキサン 10mL を入れた液体用シリンジを取り付け、1 mL/min 程度の流速で溶出する。
- b)溶出液を濃縮管付きの濃縮フラスコ(50 mL)に移し、ロータリーエバポレータを用いて圧力を80kPa以上に圧力調整して2mL程度まで濃縮し、さらに窒素ガスを上から吹き付けて0.1mL程度まで濃縮する(注20)。
- c)トルエンに転溶するため、トルエン 0.5mL を加え、再度窒素ガスを上から吹き付けて0.1mLまで濃縮した後(注21)、シリンジスパイクとして d_{10} -フルオランテン及び d_{12} -クリセン等の内標準溶液を一定量(注22)添加してGC-MS測定用試験液とする。

(4)操作ブランク試験及びトラベルブランク試験

操作ブランク試験として試料採取用と同一のロットのフィルタ、吸収液、吸着剤カラムについて、またトラベルブランク試験として、試料採取以外は試料採取用と同様な操作をしたフィルタ、吸収液、吸着剤カラムについて、それぞれ(2)~(3)の操作をして操作ブランク用試験液及びトラベルブランク用試験液を調製する。

(5)2重測定試験

試料と同一条件で試料採取したフィルタ、吸収液、吸着剤カラムについて(2)~(3)の操作をして2重測定用試験液を調製する。

5 機器測定

機器測定は、次の手順で行う。

(1)GC-MS分析条件の設定例

GC-MSの分析条件の一例を示す。適宜測定対象物質の分離やピーク形状や感度が最適となる条件を設定する(注23)。

a)GC部

例1

分離カラム：5%フェニル系被覆キャピラリ - カラム

内径 0.25 mm、長さ 30m、膜厚 0.25 μ m

カラム温度：100 (1min 保持) - (15 /min) 200 - (8 /min) 320 (10min)

注入方法：オンカラム又はスプリットレス

注入口温度(オンカラムの例)：100 (1min 保持) - (100 /min) 320

注入量：1~2 μ L

例 2

分離カラム：50%フェニル系被覆キャピラリ - カラム

内径 0.32 mm、長さ 30m、膜厚 0.15 μ m

カラム温度：100 (1min 保持) - (10 /min) 200 - (8 /min) 300 (20min)

注入方法：オンカラム又はスプリットレス

注入口温度(オンカラムの例)：100 (1min 保持) - (100 /min) 300

注入量：1~2 μ L

例 3

分離カラム：100%ジメチルポリシロキサン系被覆キャピラリ - カラム

内径 0.25 mm、長さ 30m、膜厚 0.25 μ m

カラム温度：100 (1min 保持) - (15 /min) 200 - (8 /min) 320 (10min)

注入方法：オンカラム又はスプリットレス

注入口温度(オンカラムの例)：100 (1min 保持) - (100 /min) 320

注入量：1~2 μ L

b)MS 部

例 1

検出器：二重収束方式

イオン化法：EI

イオン化電圧：36V(35~70V 程度)

イオン化電流：500 μ A

加速電圧：8kV

イオン源温度：300

インターフェース温度：300

分解能：8,000~10,000 程度

検出法：SIM 検出法

例 2

検出器：四重極方式

イオン化法：EI

イオン化電圧：70V

イオン源温度：260

インターフェース温度：300

検出法：SIM 検出法

c)GC-MS 測定用モニターイオン (精密質量数) の例

測定対象化合物	測定用 M ⁺ m/z	確認用 (M-H2) ⁺ m/z	(参考) 確認用 (M+1) ⁺ m/z	内標準物質(サロゲート)	測定用 M ⁺ m/z
ナフタレン	128.0626	126.0470	129.0660	¹³ C ₆ -ナフタレン	134.0828
メチルナフタレン	142.0782	140.0626	143.0816	¹³ C ₆ -メチルナフタレン	148.0984
アセナフチレン	152.0626	150.0470	153.0660	¹³ C ₆ -アセナフチレン	158.0827
アセナフテン	154.0783	152.0626	155.0816	¹³ C ₆ -アセナフテン	160.0984
フルオレン	166.0783	164.0626	167.0816	¹³ C ₆ -9H-フルオレン	172.0984
フェナントレン	178.0783	176.0626	179.0816	¹³ C ₆ -フェナントレン	184.0984
アントラセン	178.0783	176.0626	179.0816	¹³ C ₆ -アントラセン	184.0984
フルオランテン	202.0783	200.0626	203.0816	¹³ C ₆ -フルオランテン	208.0984
ピレン	202.0783	200.0626	203.0816	¹³ C ₃ -ピレン	205.0883
シクロペンタ[cd]ピレン	226.0782	224.0626	227.0816	¹³ C ₆ -ベンゾ[a]アントラセン	234.1140
ベンゾ[a]アントラセン	228.0939	226.0782	229.0973		
クリセン	228.0939	226.0782	229.0973	¹³ C ₆ -クリセン	234.1140
5-メチルクリセン	242.1096	240.0939	243.1129		
ベンゾ[b]フルオランテン	252.0939	250.0782	253.0973	¹³ C ₆ -ベンゾ[b]フルオランテン	258.1140
ベンゾ[j]フルオランテン	252.0939	250.0782	253.0973		
ベンゾ[k]フルオランテン	252.0939	250.0782	253.0973		
ベンゾ[e]ピレン	252.0939	250.0782	253.0973	¹³ C ₄ -ベンゾ[a]ピレン	256.1073
ベンゾ[a]ピレン	252.0939	250.0782	253.0973		
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	276.0939	274.0782	277.0973	¹³ C ₆ -インデノ[1,2,3-cd]ピレン	282.1140
ベンゾ[g,h,i]ペリレン	276.0939	274.0782	277.0973	¹³ C ₁₂ -ベンゾ[g,h,i]ペリレン	288.1342
ジベンゾ[a,h]アントラセン	278.1096	276.0939	279.1129	¹³ C ₆ -ジベンゾ[a,h]アントラセン	284.1297
ジベンゾ[a,e]ピレン	302.1096	300.0939	303.1129	d ₁₄ -ジベンゾ[a,l]ピレン	316.1974
ジベンゾ[a,h]ピレン	302.1096	300.0939	303.1129		
ジベンゾ[a,i]ピレン	302.1096	300.0939	303.1129		
ジベンゾ[a,l]ピレン	302.1096	300.0939	303.1129		
内標準物質 (サンプリングスパイク(SS)、シリンジスパイク(RS))				測定用 M ⁺ m/z	
d ₁₀ -フェナントレン(SS)				188.1410	
d ₁₀ -フルオランテン(RS)				212.1410	
d ₁₂ -クリセン(RS)				240.1692	
d ₁₂ -ベンゾ[a]ピレン(SS)				264.1662	

確認用モニターイオンとして、M-H2 を用いるが、参考として示した M+1、及び、低分解能 MS では M/2、(M-H2)/2 も利用できる。

(2) 検量線の作成及び相対感度係数

- a) 標準溶液を全量フラスコ(100mL)にとり、トルエンを標線まで加えて 1ng/mL ~ 200ng/mL の検量線作成用標準濃度系列を作成する。
 標準濃度系列はゼロを入れて 5 段階以上とする(注 24)。この標準濃度系列には定容前にあらかじめサロゲート及びシリンジスパイクとして内標準物質をそれぞれ一定量添加しておく。本標準濃度系列は使用時に調製する。
- b) a) で調製した標準濃度系列の 1~2 μL を GC-MS に注入し、PAHs、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。
- c) b) で測定した標準濃度系列の中から GC-MS への注入量が検量線の間程度のもを選び、PAHs の定量用質量数と確認用質量数のピーク面積を用いて定量用質量数と確認用質量数の強度比を求める(注 25)。
- d) b) で測定したそれぞれの濃度毎に PAHs 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、天然同位体比又は c) で求めた PAHs の強度比と概ね一致することを確認する(注 26)。
- e) PAHs の定量用質量数とサロゲートの質量数のイオンのピーク面積を求め、そのピーク面積の比と注入した標準溶液中の PAHs とサロゲートの濃度の比を用いて検量線を作成し、式(2-2)により各濃度系列における PAHs のサロゲートに対する相対感度係数(RRF_{sr})を算出し、その平均値を用いる(注 27)。

$$RRF_{sr} = \frac{\{A_{st} / A_{i(sr)}\}}{R} \dots\dots\dots \text{式(2-2)}$$

A_{st} : 標準溶液中の PAHs 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
 R : 各濃度系列での PAHs とサロゲートの濃度比 $\{C_{st}/C_{i0(sr)}\}$
 C_{st} : 標準溶液中の PAHs の濃度 (ng/mL)
 $C_{i0(sr)}$: 標準溶液中のサロゲートの濃度 (ng/mL) (一定)

- f) b) で得たサロゲートとシリンジスパイクのイオンの質量数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(2-3)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。

$$RRF_{ss} = \frac{\{A_{i(sr)} / A_{i(ss)}\}}{R_0} \dots\dots\dots \text{式(2-3)}$$

$A_{i(sr)}$: 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

R_0 : 標準溶液中のサロゲートとシリンジスパイクの濃度比 $\{C_{i0(sr)}/C_{i0(ss)}\}$ (一定)

$C_{i0(ss)}$: 標準溶液中のシリンジスパイクの濃度 (ng/mL) (一定)

(3) 試料の測定

- a) PAHs の測定用質量数及び内標準物質の質量数を設定する。
- b) 4の(3)で調製した試験液を、マイクロシリンジにより 1~2 μ L 分取し、GC-MS に注入し、(1)で設定した PAHs 及び内標準物質 (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。
- c) クロマトグラムから PAHs 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る (注 28) (注 29)。
- d) クロマトグラムから PAHs の定量用質量数とサロゲート (sr) の質量数のピーク面積、試料へのサロゲートの添加量及び 5の(3)であらかじめ求めたサロゲートに対する PAHs の相対感度係数 (RRF_{sr}) から式 (2-4) により粗抽出液全量中の PAHs の量 (Q_s :ng) を算出する。

$$Q_s = \frac{A_s}{A_{i(sr)}} \times \frac{Q_{i0(sr)}}{RRF_{sr}} \dots\dots\dots \text{式 (2-4)}$$

Q_s : 粗抽出液全量中の PAHs の量 (ng)

A_s : 試験液中の PAHs 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

$Q_{i0(sr)}$: 試料へのサロゲートの添加量 (ng)

RRF_{sr} : サロゲートに対する PAHs の相対感度係数

- e) b) で得たクロマトグラムから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濃度及び 5の(3)で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 (2-5) により試験液中のサロゲートの濃度 ($C_{i(sr)}$) を算出する。

$$C_{i(sr)} = \frac{A_{i(sr)}}{A_{i(ss)}} \times \frac{C_{i0(ss)}}{RRF_{ss}} \dots\dots\dots \text{式 (2-5)}$$

$C_{i(sr)}$: 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

$C_{i0(ss)}$: 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

f)e)の結果と試料へのサロゲート添加量($Q_{i0(sr)}$)を用いて式(2-6)により回収率を計算する。(注30)

$$\text{回収率(R:\%)} = \frac{Q_{i(sr)} \times 100}{Q_{i0(sr)}} \dots\dots\dots \text{式(2-6)}$$

$Q_{i(sr)}$: 粗抽出液全量をクリーンアップに供したと仮定して、e)の濃度から換算したサロゲートの回収量 $\{C_{i(sr)} \times E \times L / v\}$ (ng)

ここで、

E: 試験液量 (mL)、L: 粗抽出液全量 (mL)

v: クリーンアップに用いた粗抽出液量 (mL)

(4) 操作ブランク試験液の測定

4の(4)で調製した操作ブランク試験液の 1~2 μ L をマイクロシリンジを用いて分取し、GC-MS に注入し、(3)の操作を行って操作ブランク値を求める (注31)。

(5) トラベルブランク試験液の測定

4の(4)のトラベルブランク用試験液について(3)の操作を行って PAHs の量を測定する。

本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値(Q_t :ng)とする (注32)。

(6) GC-MS 装置の感度試験

検量線用標準系列の中央付近の濃度の標準溶液を GC に注入し(3)の a) ~ c)の操作を行い、PAHs の濃度を測定する (注33)。この操作は10回の試料測定の間になくとも1回は行う。この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。

(7) 2重測定試験液の測定

4の(5)で調製した2重測定用試験液について(3)の操作を行ってPAHsの濃度を測定する(注34)。

6 検出下限値、定量下限値の測定

定量下限値付近の低濃度の標準溶液について、5の(2)の操作をしてPAHsの量(Q)を測定し、式(2-9)の(Q_s - Q_t)の代わりにQを代入して排出ガス中濃度を求める。(ただし、その他の数値は実際の試料の計算と同じものを用いる。)

5個以上の測定をした時の標準偏差(s)から式(2-7)及び式(2-8)により検出下限値及び定量下限値を計算する。ただし、操作ブランク値のある場合には操作ブランクを測定し、標準溶液と操作ブランク値の標準偏差のうち、大きい方の標準偏差を用いて計算する。この測定は分析条件を設定する場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s \text{ (ng/m}^3\text{N)} \dots\dots\dots \text{式(2-7)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \text{ (ng/m}^3\text{N)} \dots\dots\dots \text{式(2-8)}$$

7 濃度の算出

5の(2)及び(5)で得られた結果から式(2-9)により排出ガス試料中のPAHsの濃度を算出する。

$$C = \frac{(Q_s - Q_t)}{V_0} \dots\dots\dots \text{式(2-9)}$$

C: 0、101.3kPaにおける排出ガス中のPAHsの濃度(ng/m³N)

Q_s: 5の(3)で得た粗抽出液全量中のPAHsの量(ng)

Q_t: 5の(5)で得たトラベルブランク試験用粗抽出液全量中のPAHsの量(ng)

操作ブランク値と同等とみなされる時は操作ブランク値を用いる。

V₀: 0、101.3kPaにおける試料捕集量(m³N)(第1節4の(1)のc)参照)

(注1) 多環芳香族炭化水素の中には強力な発がん性物質もあるので取り扱いには十分注意する。

(注2) 抽出溶媒としてベンゼン-エタノールが抽出効率が高いが、ベンゼンの有害性を考慮して本マニュアルではトルエン及びジクロロメタンを用いる方法を記載している。しかし、トルエン及びジクロロメタンについてもできるだけ曝露しないように注意する。

他の溶媒を使用する時には、適当な標準試料(CRM:Certified Reference Material)や対象とする試料を使用して十分な抽出効率を得られることを検証する。

(注3) 検出器(MS)として二重収束方式、SIM検出法を用いた場合の値。一般的に、検出器(MS)として四重極方式を用いた場合は、装置の感度としてはこの値の数倍~100倍程度の値となる。

(注4) 使用に当たってはできるだけ曝露しないように注意する。

特に、ヘキサンは末梢神経毒性があるので、蒸気吸入は極力避け、作業は局所排気装置のあるところで行う。

(注5) エタノール、ヘキサン等で洗浄した後、層の厚さを10mm以下になるように蒸発皿又はビーカーに入れ、一定の条件で活性化(130℃で16時間程度加熱した後、デシケーター中で室温になるまで放冷)した後、含水させる。シリカゲルの活性化条件及び保存条件はカラムクロマトグラフィーの分画パターンに影響するため、あらかじめ使用する活性化・保存条件にて分画試験を行うこと。また、活性化操作での放冷時や、含水操作の過程および保管中の空気汚染に注意しなければならない。なお、活性シリカゲルを用いてもよい。

(注6) 市販されているPAHs標準液をトレーサビリティに留意して使用してもよい。

(注7) 溶媒としてヘキサンを使用しても良い。ただし、ヘキサンは揮散しやすいので調製した溶液は冷凍庫に保存する。

(注8) 標準液の調製は、光分解を避けるために溶解や希釈は手早く行い、暗所で保存する。

(注9) サロゲート(クリーンアップスパイク)として可能な限り各測定対象物質に対応する¹³C体を回収率の補正に用いる。(2環式~6環式までそれぞれ1種類以上ずつ。ただし、¹³C体が市販されていないものについてはd体でも可とする。) d₁₀-フルオランテン、d₁₂-クリセンはシリンジスパイクとして注入量の補正に用いる。これ以外に、シリンジスパイクとして安定してピークが検出されるPAHs以外の物質(ヘキサクロロベンゼン等)が利用できる。なお、d体標準品は¹³C体標準品と比べ、GC測定時の溶出時間が測定対象物と異なる傾向が強くなるため、同定作業を行う際には注意が必要である。また、特に標識数が少ない標準品(¹³C₃-ピレン、¹³C₄-ベンゾ[a]ピレン等)については、分析に妨害を与える場合(低濃度試料及び低濃度検量線溶液)があるので、その使用に際しては、十分に検討・確認をする。

(注10) 酸性ガス等の影響が予想される場合には、サンプリングスパイクを捕集材等に添加し、捕集できていることを確認する必要がある。サンプリングスパイクとして、d₁₀-フェナントレン、d₁₂-ベンゾ[a]ピレン等が利用できる。

(注11) ジクロロメタンがクリーンアップ操作の際に蒸発すると誤差の原因になるのでエーテル摺り等の気密に優れたものを用いる。

(注12) メーカーによっては容量の大きいもの(充てん量1g以上)も市販されている。

(注13) 試料マトリクスにおいて妨害が生じるなど単独のカラムではすべての測定対象物質が分離できない場合には、極性等の異なる2種類以上のカラムでの測定が有効である。

(注14) 低分解能型MSについては、高分解能型MSに比べ妨害成分等の影響が出やすいため、分析の目的に応じて、妨害成分の影響、内標準物質の添加量、装置感度に留意し、適正に使用できる場合に用いることとする。妨害成分等の影響があり測定が困難な場合には、高分解能型MSを利用する。

(注15) 湿式型積算流量計を使用している時には、tは積算流量計の平均水温()、Pは(P-P_w)を用いて乾燥ガスを計算した後、相対湿度の補正を行う。ここで、P_wは試料採取時の平均水温

t での飽和水蒸気圧(kPa)である。

(注16) トラベルブランク値の測定は一連の測定において少なくとも3試料行うこととしているが、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

(注17) フィルタや吸着剤に水分が含まれる場合は、トルエン等での抽出に先立ち、アセトン等による抽出を行う。また、液体捕集部などに捕集されたダストについては、事前にもろ過を行い、ろ過材はフィルタ及び吸着剤と一緒にトルエンによるソックスレー抽出を行う。

(注18) 沸点の低いPAHsは、気化しないよう注意する。

(注19) クリーンアップ操作では、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物質が回収されることを確認しておく必要がある。また、用いる器具及び装置は、溶媒で十分洗浄し、空試験によって測定に支障がないことを確認する。

(注20) 濃縮の際は乾固はしないこと。

(注21) 標準溶液がヘキサンを用いて調製されている場合には、本操作は不要である。

(注22) 各前処理工程での分取比を考慮し、また回収率を100%として算出したクリーンアップ後の最終測定溶液の濃度が検量線作成用標準溶液(1ng/mL ~ 200ng/mL)と同濃度になるように添加する。

(注23) 高質量のPAHsにおいてピーク形状の維持が困難な場合には、注入口の洗浄頻度を増やすことやオンカラム方式の採用が有効である。また、カラム内径を小さくすることや、カラム出口側に内径の小さいカラムをつけることも有効である

(注24) 標準系列の濃度は、一例を示したが、試験液中の濃度が異なるので、最も適切な濃度範囲の設定を行う。

(注25) この操作は、測定対象物質の確認をするために行うもので、検量線の作成毎に行う。

(注26) PAHsのいずれかの強度比が天然同位体比又は5の(3)のc)で算出した値の±15%の範囲を超える場合には、その濃度の標準液を再度測定する。

(注27) 各標準濃度系列の結果から平均値及び標準偏差を算出し、その相対標準偏差が20%以内であることを確認する。この範囲を超える場合は標準溶液の再調製あるいは測定機器を調整し、必要に応じて再測定を行う。また、低濃度領域あるいは高濃度領域において相対標準偏差の範囲を超えた場合は、この濃度領域を定量分析の領域から除外する。特に、注入絶対量と装置感度の直線性が悪い物質(ベンゾ[ghi]ペリレン、インデノ[1,2,3-cd]ピレン、ジベンゾ[a,h]アントラセン、ジベンゾ[a,e]ピレン、ジベンゾ[a,h]ピレン、ジベンゾ[a,i]ピレン、ジベンゾ[a,l]ピレンについては、注意する。

(注28) ベンゾ[e]ピレンやペリレンは、ベンゾ[a]ピレンと同一のm/zを与えるが、GCでは分離しにくいいため、定性・定量の際には十分注意する。また、2~3環式のPAHs(特にアセナフテンやフルオレン等)については、試料マトリクスにおいて妨害が生じる可能性があるため、定性・定量の際には十分注意する。妨害が生じる場合には、適宜、測定イオン及び確認イオン(一例と

して挙げた M-2, M+1 の他に M/2、(M-2)/2 等が利用できる) の変更を行うことも有効である。

(注 29) 定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために行う操作であり、強度比が検量線作成時と大きく異なることを確認する。また、強度比が大きく異なる場合には、その原因を確認するなど、同定の際には十分注意する。

(注 30) 回収率が 50 ~ 120% の範囲外にある時には、原因を確認し、必要に応じて、前処理操作をやり直す。

(注 31) この操作は試料測定に先立って行うが、2 ~ 3 環式の PAHs は特に実験室雰囲気中や器具からの汚染の影響が大きいとみられるためできるだけ小さい値となるよう管理する。PAHs の操作ブランク値の排出ガス中濃度への換算値が目的に応じた目標とする下限を超える場合には、分析環境、分析装置等を十分に検査した後、再測定を行い、操作ブランク値が十分小さくなってから試料用試験液を測定する。

(注 32) 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時には、トラベル中の汚染は無視できるので試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。トラベル中に汚染がある場合には、3 試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差 (s) から求めた定量下限値 ($10s$: 排出ガス中濃度への換算値) が目標定量下限値以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。しかし、トラベル中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい時には原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。トラベルブランク値の取り扱いは分かりにくいので、図 1-1-1 に示した精度管理の概要のフローを参照のこと。

(注 33) 検量線作成時の濃度との比が $\pm 20\%$ 以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超える場合には、再測定する。

(注 34) 定量下限値以上の濃度の PAHs に対して、2 つ以上の測定値の差が 30% 以下であることを確認する。(個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する)。差が大きいた時には、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採取する。

第2節 固相捕集法

1 測定方法の概要

排出ガス中の多環芳香族炭化水素（PAHs：注1）を、固相吸着剤（スチレンジビニルベンゼン共重合体等）を充填した捕集カートリッジによる「吸着捕集」で捕集し、捕集されたPAHsをトルエン等(注2)で抽出または溶出した後、ガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS）により選択イオン検出法（SIM）を用いて分離・定量する方法である。

測定対象とするPAHsの本測定方法採用時の検出下限の目安を表2-2-1に、測定対象とするPAHsと対応する内標準物質の例を表2-2-2に示した。この方法は比較的低沸点の大気中のバックグラウンドレベルが高いPAHsを対象とし、第1節で示した「フィルタ(ろ紙) + 吸収液 + 吸着剤カラム捕集法」では、ブランク値が高くなるような場合に有効である。

表 2-2-1 測定対象とする PAHs の検出下限の目安（注 3）

環数	対象物質	検出下限の目安 (ng/m ³)
2	ナフタレン	30 ~ 300
	1-メチルナフタレン	3 ~ 30
	2-メチルナフタレン	3 ~ 30
3	アセナフチレン	1 ~ 10
	アセナフテン	1 ~ 10
	フルオレン	1 ~ 10
	アントラセン	1 ~ 10
	フェナントレン	1 ~ 10
4	ピレン	1 ~ 10
	フルオランテン	1 ~ 10
	ベンゾ[a]アントラセン	1 ~ 10
	クリセン	1 ~ 10
	5-メチルクリセン	1 ~ 10

一例として、試料採取量 0.1m³、クリーンアップ使用量 1/10、最終濃縮液量 100μL、GC-MS 注入量 2μL とした場合のブランクを加味した下限を示している。

印の物質（アントラセン）については、特に酸性雰囲気下での酸化反応等により分解しやすいので、捕集できていることを確認できる場合に限り、測定対象とする。

印の物質については、吸着剤の種類によっては、測定が困難な場合がある。このため、本方法を適用するにあたっては、使用する捕集カートリッジの各物質の捕集効率、抽出効率、ブランク値等についてあらかじめ十分検証する必要がある。

表 2-2-2 測定対象とする PAHs と対応する内標準物質の例

測定対象化合物	内標準物質(サロゲート)
ナフタレン	$^{13}\text{C}_6$ -ナフタレン
メチルナフタレン	$^{13}\text{C}_6$ -メチルナフタレン
アセナフチレン	$^{13}\text{C}_6$ -アセナフチレン
アセナフテン	$^{13}\text{C}_6$ -アセナフテン
フルオレン	$^{13}\text{C}_6$ -9H-フルオレン
フェナントレン	$^{13}\text{C}_6$ -フェナントレン
アントラセン	$^{13}\text{C}_6$ -アントラセン
フルオランテン	$^{13}\text{C}_6$ -フルオランテン
ピレン	$^{13}\text{C}_3$ -ピレン
ベンゾ[a]アントラセン	$^{13}\text{C}_3$ -ベンゾ[a]アントラセン
クリセン	$^{13}\text{C}_6$ -クリセン
5-メチルクリセン	
内標準物質(シリンジスパイク)	
d ₁₀ -フルオランテン	
d ₁₂ -クリセン	

2 試薬

(1)水

蒸留水を超純水製造装置等を用いて精製したもの。精製直後の水を使用することが望ましい。ヘキサン洗浄水でも可とする。

(2)ヘキサン(注4)

試薬特級または同等以上の品質のもの。分析操作に従って濃縮し、その一定量を 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。

(3)トルエン

試薬特級または同等以上の品質のもの。分析操作に従って濃縮し、その一定量を GC-MS に注入した時、測定対象物質の保持間にピークを与えないもの。

(4)アセトン

試薬特級または同等以上の品質のもの。分析操作に従って濃縮し、その一定量を GC-MS に注入した時、測定対象物質の保持間にピークを与えないもの。

(5)水酸化ナトリウム

試薬特級または同等以上の品質のもの。

(6)無水硫酸ナトリウム

試薬特級または同等以上の品質のもの。

(7)5%含水シリカゲル

カラムクロマトグラフィー用シリカゲルを、洗浄後活性化した後、デシケーター内で室温まで放冷した後、攪拌しながら質量比5%に相当する水を滴下して含水させ、十分混合したもの。(注5)

(8)捕集カートリッジ(試料採取用)

スチレンジビニルベンゼン共重合体を約300mg充填した市販のカートリッジ(注6)。捕集カートリッジは、事前に溶媒(アセトン)での洗浄を行っておく。

また、事前に測定対象物質の空試験成分及び他の分析を妨害する成分を含まないことを確認してから使用する。

参考 捕集カートリッジとして、“Autoprep PS@Gas(昭和電工株式会社)”が一般に入手できるが、これを推奨するわけではない。同等以上の効果が得られることが証明されれば、他のものを用いてもよい。本方法を適用するにあたっては、使用する捕集カートリッジの各物質の捕集効率、抽出効率、ブランク値等についてあらかじめ十分検証する必要がある。

(9)標準試料(CRM)

測定対象成分の濃度の保証された試料

(10)標準物質

測定対象とするPAHs。純度95%以上の試薬

(11)標準原液(注7)

標準物質10mgをトルエンに溶解して全量を100mLにする(注8)(注9)。

(12)標準溶液(1~2µg/mL)

PAHs標準原液を全量フラスコを用いてトルエンで希釈する(注8)(注9)。

本標準溶液は使用時に調製する。

(13)内標準物質(注10)

表2-2-2を参照

(14)内標準原液(注7)

サロゲート用としてラベル化したPAHs(可能な限り各測定対象物質に対応する¹³C体。2環式~4環式までそれぞれ1種類以上ずつ。ただし、¹³C体が市販されていないものについてはd体でも可とする。)をトルエンに溶解して定容したもの。シリンジスパイク用としてd₁₀-フルオランテン及びd₁₂-クリセン等をトルエンに溶解して定容したもの(注8)(注9)。

(15)内標準溶液(0.2µg/mL)

内標準原液をトルエンで希釈したもの(注8)(注9)。

本内標準溶液は使用時に調製する。

3 器具及び装置

(1)試料採取装置

試料採取装置は図2-2-1に示す構成であり、ドレン部、吸着捕集部で構成される。なお、ばい

じん量が多い場合は、ドレン部と捕集カートリッジの連結導管部分に、ばいじんトラップ（石英ウール）を設置する（注11）。

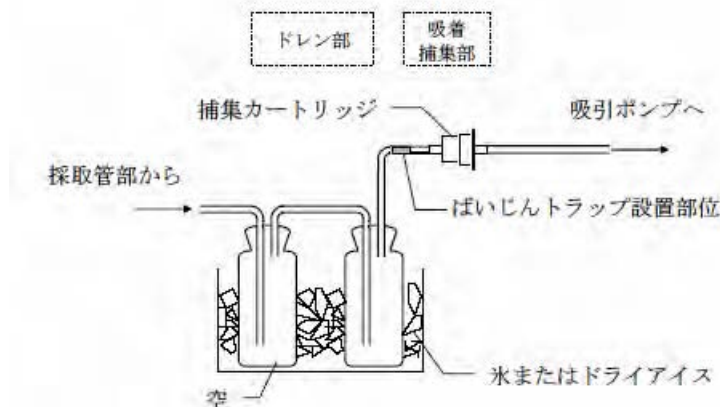


図 2-2-1 固相捕集法の構成(一例)

a) 採取管部

採取管は、排ガス温度に応じてほうけい酸ガラス製又は石英ガラス製のものを用いる。採取装置の採取管部の温度を 120℃ 以下に保てない場合は、水冷管を用いた冷却プローブを使用する。採取管から捕集部までの管内は滑らかで、急激な断面の変化及び曲がりがない。

b) ドレン部

内容積 0.5～1L の吸収瓶を直列に連結したのものを用いる。図 2-2-1 の例では、2 本用いている。

c) 吸着捕集部

洗浄した捕集カートリッジをドレン部の後ろに連結して固定する。場合によっては捕集カートリッジを 2 段で用いてもよい。

d) 連結部

連結導管はできるだけ短くし、ガラス製のものを用いる。各部の接続には、共通球面すり合せ接手管、ふっ素樹脂製管継手などを用い、接続部にグリースは使用しない。なお、ばいじんが多い場合には、ばいじんトラップとして、石英ウール等をドレン部と捕集カートリッジの連結導管部に挿入してもよい。

f) ポンプ

フィルタ装着時に、1～10 L/min の流量で吸引できる能力を持ち、流量調節機能を有し、1～4 時間以上連続的に使用できるもの。

g) 流量測定部

指示流量計としてはフロート型面積流量計、マスフローメータ、ガスメータ等を用いる。1～10L/min の範囲の一定流量を 0.5L/min まで測定できるもの。指示流量計の目盛りは、通常の使用状態の下で基準流量計により校正しておく。

(2) シリカゲルカラム

シリカゲルカラムは少量のガラスウールを詰めた容量 15 ~ 25mL (内径 10 mm × 長さ 300 mm程度) のガラス製のクロマト管に 5%含水シリカゲル 5g をヘキサンで湿式充てんし、更に無水硫酸ナトリウム 1g を積層して調製する(注5)。

夾雑物が少ないと予想される場合には、市販の前処理・固相抽出用カートリッジ型又はシリンジ型カラムを用いてもよい(注12)。

(3) 濃縮器

クデルナ - ダニッシュ (KD) 濃縮器又はロータリーエバポレーター。接続部にグリースを使用してはならない。

(4) マイクロシリンジ

容量 10 μ L のもの。

(5) サンプル保存用バイアル

内容積 10 ~ 20mL 程度の共栓つきで密閉できるもの。

(6) ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS)

a) カラム恒温槽

恒温槽の温度制御範囲が 35 ~ 350 であり、測定対象物質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。

b) キャピラリーカラム (注13)

内径 0.25 ~ 0.32mm、長さ 25m ~ 30m のキャピラリーに膜厚 0.25mm 以下の 5%フェニルメチルシリコン等を化学結合させたもの。又はこれと同等の分離性能を有するもの。

c) 試料導入部

試験液 1 ~ 2 μ L 程度をカラムに全量又は大部分が入られる構造のもの(スプリットレス、プログラム昇温気化注入(以降、PTV という)、オンカラム等)。

d) 検出器 (MS) (注14)

高分解能型(二重収束方式など): 分解能が 8000 ~ 10000 程度で電子イオン化法(以降 EI 法という)及び質量校正用標準物質を用いたロックマス方式による選択イオン検出(SIM)法が可能なもの。

低分解能型(四重極方式など): イオン化電圧 70eV で EI 法及び SIM 検出法が可能なもの。

e) キャリヤ - ガス

ヘリウム(純度 99.999vol%以上)

4 試料採取及び前処理

(1) 試料採取

a) 捕集条件

試料の採取位置は、代表的な性状のガスが採取できる位置とする。なお、等速吸引を行う場合は、JIS Z 8808 の 4 (測定位置、測定孔及び測定点) に規定する流速測定点のうち、可能な限り

平均流速に近い地点（等速吸引が可能な地点）とする。

b) 試料の捕集

等速吸引を行わない場合の試料の捕集は、以下の手順で行う。

採取装置を組み立て、漏れ試験を行う。漏れ試験は、採取管のノズルの口をふさいで吸引ポンプを作動させ、ガスメータの指針が停止することを確認する。この試験結果を記録しておく。

採取管を、測定孔から挿入し、ガスメータの指示値を読み取っておく。吸引ポンプを作動させ、排ガスを吸引する。その時の注意点は、以下による。

- 1) 排ガスの温度が高温で採取管部が 120 を超える可能性のある場合には、採取管を空冷などで冷やして 120 を超えないようにする。また、場合によっては、冷却プローブなどを使用する。
- 2) 吸着捕集部は、30 以下に保ち、水分が入らないようにする。雰囲気温度が高く 30 以下に保つことが困難である場合には、ドレン部を氷浴又はドライアイス浴に入れる、吸収瓶の本数を増やすなどして、捕集カートリッジを 30 以下に保つ。また、水分が多い場合も、吸収瓶の本数を増やすなどして、水分が入らないようにする。
- 3) 捕集部は、すべて遮光する。

排ガスの温度及び圧力を記録しておく。

試料ガスの必要採取量を吸引採取したならば、吸引ポンプを停止し、ガスメータの指示を読み取った後、採取管を取り出す。なお、ダクト内が負圧の場合は、吸引ポンプを作動させたまま速やかに採取管をダクト外に取り出し、ポンプを停止する。

等速吸引を行う場合の試料の捕集は、以下の手順で行う。

JIS Z 8808 に準じて、排ガスの温度、流速、圧力、水分量などを測定し、測定点における排ガス流速を計算する。

試料ガスの採取量、採取時間を考慮して吸引流量を算出し、等速吸引となるようにノズルの内径を決定する。

採取装置を組み立て、漏れ試験を行う。漏れ試験は、採取管の口をふさいで吸引ポンプを作動させ、ガスメータの指針が停止することを確認する。この試験結果を記録しておく。

採取管のノズルを、排ガスの流れと逆向きにして測定孔から測定点まで挿入し、ガスメータの指示値を読み取っておく。吸引ポンプの作動とともに採取管のノズルの方向を排ガスの流れに正しく直面させ、等速吸引によって排ガスを吸引する。その時の注意点は、以下による。

- 1) 採取管のノズルから吸引するガスの流速は、測定点の排ガス流速に対して相対誤差 - 5 ~ + 10%の範囲内とする。排ガスの流速を 60 分間ごとに測定し、等速吸引量を調節することが望ましい。また、等速吸引を行っているうちに吸引流量が低下し、等速吸引が困難な場合には、吸引を一時停止し、捕集カートリッジなどを交換する。
- 2) 試料採取中も少なくとも 1 回は採取装置の漏れ試験を行う。この場合は、試料採取点の酸素の濃度と採取装置のポンプ出口の酸素の濃度とに差がないことで漏れないことを確認する。この試験結果は記録しておく。酸素濃度の測定は、JIS K 0301 による。

- 3) 排ガスの温度が高温で採取管部が 120 を超える可能性のある場合には、採取管を空冷などで冷やして 120 を超えないようにする。また、場合によっては、冷却プローブなどを使用する。
- 4) 吸着捕集部は、30 以下に保ち、水分が入らないようにする。雰囲気温度が高く 30 以下に保つことが困難である場合には、ドレン部を氷浴又はドライアイス浴に入れる、吸収瓶の本数を増やすなどして、捕集カートリッジを 30 以下に保つ。また、水分が多い場合も、吸収瓶の本数を増やすなどして、水分が入らないようにする。
- 5) 捕集部は、すべて遮光する。

排ガスの温度及び圧力を記録しておく。

試料ガスの必要採取量を吸引採取したならば、採取管のノズルを再び逆向きにし、吸引ポンプを停止し、ガスメータの指示を読み取った後、採取管を取り出す。なお、ダクト内が負圧の場合は、吸引ポンプを作動させたまま速やかに採取管をダクト外に取り出し、ポンプを停止する。

なお、積算流量計をポンプの出口に接続させている時は、その積算流量を 0 、101.3kPa に換算したものを捕集量 $V_0(m^3N)$ とする。

$$V_0 = \frac{(F_s + F_e) \times S_t}{2 \times 1000} \times \frac{273}{(273 + t)} \times \frac{P}{101.3} \dots\dots\dots \text{式 (2-1)}$$

V_0 : 0 、 101.3kPa における捕集量 (m^3N)

(積算流量計が付属している場合は、その読み取り値に気温、気圧の補正したもの)

F_s : 開始時の流量 (L /min)

F_e : 終了時の流量 (L /min)

S_t : 捕集時間 (min)

t : ガスメータにおける吸引ガスの温度 () (注 15)

P : ガスメータにおける吸引ガスのゲージ圧力 (kPa) (注 15)

採取管及び導管はアセトン等で十分に洗浄回収する。洗浄液、凝縮液は、褐色瓶に洗い移して保存する。捕集カートリッジは専用栓で密栓後アルミニウム箔等で遮光し、冷却した保管容器に入れて持ち帰る。試料は 4 以下に保管し、実験室に持ち帰ったのち、2 週間以内に抽出する。

操作ブランク試験用として試料採取と同一ロットの捕集カートリッジを、前処理操作の時まで冷蔵庫に保管する。

c) トラベルブランク試験のための操作

トラベルブランク試験用として試料採取に際して、試料採取用と同一ロットの捕集カートリッジを、試料採取操作を除いて試料採取用のものと同様に持ち運ぶ。即ちトラベルブランク用の捕集カートリッジについては、試料採取準備中 (試料採取用の捕集カートリッジを保存容器等から

取り出してから試料採取を開始するまでの間)は開封しておき、再び密封して試料採取中は試料を採取している捕集カートリッジの側に置いておく。試料採取終了後に再び開封し、試料採取用の捕集カートリッジと同時に密閉し、分析時まで同様に保存する。

この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。この操作は調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、3試料以上実施する。(注16)

d)2 重測定のための試料採取

2重測定試験用として、同一条件で2つ以上の試料を同時に捕集する。この試料採取は一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

試料の前処理から測定までのフローの一例を図2-2-2に示す。

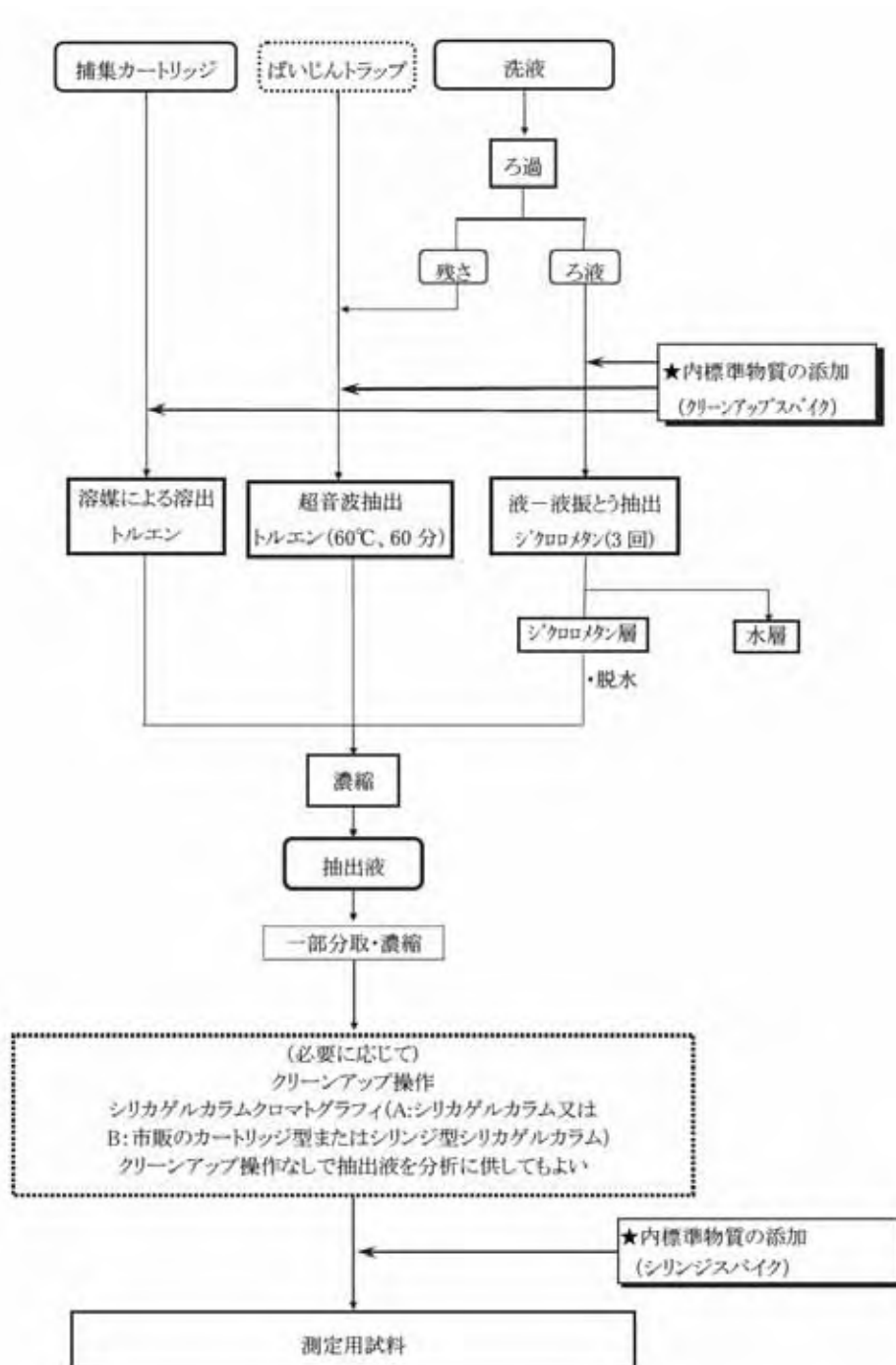


図2-2-2 試料の前処理から測定までのフロー(一例)

(2)抽出操作(注2)

サロゲートの添加は、抽出前のクリーンアップスパイクを原則とするが、試料中の PAHs 成分の濃度が予測できない場合や、PAHs 成分の濃度差が大きい場合を考慮し、抽出後の添加も可とする。

操作はアルミ箔等で覆いできるだけ遮光して行う。

捕集カートリッジから、トルエン溶液で採取方向とは逆向きに PAHs を溶出する。凝縮液と採取に使用した容器の洗液を合わせて分液ロート等に入れ、試料溶液に対して 10%の割合でジクロロメタンを加え液々抽出を行う(注17)。これを3回繰り返す。カートリッジ溶出液と液々抽出液をそれぞれ脱水後濃縮し、2つの溶液を混合し一定の液量とし、粗抽出液とする(注18)。ばいじんトラップ及び凝縮液中に捕集されたダストがある場合は、トルエンで、60℃で60分間超音波抽出を行い、この溶液も混合する。

(3)クリーンアップ(注19)

粗抽出液の一部を必要に応じて濃縮し、GC-MS 測定用試験液とする。なお、精製が必要な場合は、以下の手順に従って精製を実施する。

精製が必要な場合、シリカゲルカラムクロマトグラフィにより GC-MS 測定での妨害物質を取り除く。シリカゲルカラムとして、5%含水シリカゲルを充てんしたクロマト管を自作して使用する。しかし、夾雑物が少ないと予想される場合には、市販の前処理・固相抽出用カートリッジ型又はシリンジ型カラムを用いることも可能である。

A.シリカゲルカラムによる分画の場合(注19)

a)シリカゲルカラムにシリカゲルカラム用試験液(粗抽出液:ヘキサン溶液)1mLを負荷し、更にヘキサン2mLで完全にカラムに移した後、無水硫酸ナトリウム表面まで液面を下げる。

b)ヘキサン約12mL(試料液のヘキサンも含めてヘキサン総量約15mL)で溶出する。この画分には脂肪族炭化水素分が含まれる(第1画分)。

c)1%アセトン含有ヘキサン100mLを2mL/min程度の流速で溶出する(第2画分)。

d)第2画分を濃縮管付きの濃縮フラスコに移し、ロータリーエバポレータを用いて圧力を80kPa以上に圧力調整して2mL程度まで濃縮し、さらに窒素ガスを上から吹き付けて0.1mL程度まで濃縮する(注20)。

e)トルエンに転溶するため、トルエン0.5mLを加え、再度窒素ガスを上から吹き付けて0.1mLまで濃縮後(注21)、シリンジスパイクとして d_{10} -フルオランテン及び d_{12} -クリセンの内標準溶液を一定量(注22)添加してGC-MS測定用試験液とする。

B.市販の前処理・固相抽出用カートリッジ型又はシリンジ型カラムによる分画(夾雑物の少ない抽出液)の場合(注19)

a)ヘキサンで洗浄した湿潤な状態のシリカゲルカラムにシリカゲルカラム用試験液1mLを注入して流した後、10%ジクロロメタン含有ヘキサン10mLを入れた液体用シリンジを取り付け、1mL/min程度の流速で溶出する。

- b) 溶出液を濃縮管付きの濃縮フラスコ(50 mL)に移し、ロータリーエバポレータを用いて圧力を80kPa以上に圧力調整して2mL程度まで濃縮し、さらに窒素ガスを上から吹き付けて0.1mL程度まで濃縮する(注20)。
- c) トルエンに転溶するため、トルエン0.5mLを加え、再度窒素ガスを上から吹き付けて0.1mLまで濃縮した後(注21)、シリンジスパイクとして d_{10} -フルオランテン及び d_{12} -クリセン等の内標準溶液を一定量(注22)添加してGC-MS測定用試験液とする。

(4) 操作ブランク試験及びトラベルブランク試験

操作ブランク試験として試料採取用と同一のロットの捕集カートリッジについて、またトラベルブランク試験として、試料採取以外は試料採取用と同様な操作をした捕集カートリッジについて、それぞれ(2)~(3)の操作をして操作ブランク用試験液及びトラベルブランク用試験液を調製する。

(5) 2重測定試験

試料と同一条件で試料採取した捕集カートリッジについて(2)~(3)の操作をして2重測定用試験液を調製する。

5 機器測定

機器測定は、第1節の5に準じて行う。

6 検出下限値、定量下限値の測定

検出下限値、定量下限値の測定は、第1節の6に準じて行う。

7 濃度の算出

濃度の算出は、第1節の7に準じて行う。

(注1) 多環芳香族炭化水素の中には強力な発がん性物質もあるので取り扱いには十分注意する。

(注2) 抽出溶媒としてベンゼン-エタノールが抽出効率が高いが、ベンゼンの有害性を考慮して本マニュアルではトルエンを用いる方法を記載している。しかし、トルエンについてもできるだけ曝露しないように注意する。

他の溶媒を使用する時には、適当な標準試料(CRM: Certified Reference Material)や対象とする試料を使用して十分な抽出効率を得られることを検証する。また、カートリッジからの溶出についても事前に条件を確認しておくこと。

(注3) 検出器(MS)として二重収束方式、SIM検出法を用いた場合の値。一般的に、検出器(MS)として四重極方式を用いた場合は、装置の感度としてはこの値の数倍~100倍程度の値となる。

(注4) 使用に当たってはできるだけ曝露しないように注意する。

特に、ヘキサンは末梢神経毒性があるので、蒸気吸入は極力避け、作業は局所排気装置のあるところで行う。

(注5) エタノール、ヘキサン等で洗浄した後、層の厚さを10mm以下になるように蒸発皿又はビーカーに入れ、一定の条件で活性化(130℃で16時間程度加熱した後、デシケーター中で室温になるまで放冷)した後に含水させる。シリカゲルの活性化条件及び保存条件はカラムクロマトグラフィーの分画パターンに影響するため、あらかじめ使用する活性化・保存条件にて分画試験を行うこと。また、活性化操作での放冷時や、含水操作の過程および保管中の空気汚染に注意しなければならない。なお、活性シリカゲルを用いてもよい。

(注6) スチレンジビニルベンゼン共重合体の特徴として、試料採取時に、酸性ガス等による変性が起こり、カートリッジが黄色に着色することがある。多少の着色であれば問題がないが、溶出液が黄色く着色する等、樹脂の劣化が疑われる場合は影響の有無について慎重に判断する必要がある。

(注7) 市販されているPAHs標準液をトレーサビリティに留意して使用してもよい。

(注8) 溶媒としてヘキサンを使用しても良い。ただし、ヘキサンは揮散しやすいので調製した溶液は冷凍庫に保存する。

(注9) 標準液の調製は、光分解を避けるために溶解や希釈は手早く行い、暗所で保存する。

(注10) サロゲート(クリーンアップスパイク)として可能な限り各測定対象物質に対応する¹³C体を回収率の補正に用いる。(2環式~4環式までそれぞれ1種類以上ずつ。ただし、¹³C体が市販されていないものについてはd体でも可とする。) d₁₀-フルオランテン、d₁₂-クリセンはシリンジスパイクとして注入量の補正に用いる。これ以外に、シリンジスパイクとして安定してピークが検出されるPAHs以外の物質(ヘキサクロルベンゼン等)が利用できる。なお、d体標準品は¹³C体標準品と比べ、GC測定時の溶出時間が測定対象物と異なる傾向が強くなるため、同定作業を行う際には注意が必要である。また、特に標識数が少ない標準品(¹³C₃-ピレン等)については、分析に妨害を与える場合(低濃度試料及び低濃度検量線溶液)があるので、その使用に際しては、十分に検討・確認をする。

(注11) 酸性ガス等の影響が予想される場合には、サンプリングスパイクをばいじんトラップ又はドレン部の吸収瓶等に添加し、捕集できていることを確認する必要がある。

(注12) メーカーによっては容量の大きいもの(充てん量1g以上)も市販されている。

(注13) 試料マトリクスにおいて妨害が生じるなど単独のカラムではすべての測定対象物質が分離できない場合には、極性等の異なる2種類以上のカラムでの測定が有効である。

(注14) 低分解能型MSについては、高分解能型MSに比べ妨害成分等の影響が出やすいため、分析の目的に応じて、妨害成分の影響、内標準物質の添加量、装置感度に留意し、適正に使用できる場合に用いることとする。妨害成分等の影響があり測定が困難な場合には、高分解能型MSを利用する。

(注15) 湿式型積算流量計を使用している時には、tは積算流量計の平均水温()、Pは(P-Pw)

を用いて乾燥ガス量を計算した後、相対湿度の補正を行う。ここで、 P_w は試料採取時の平均水温 t での飽和水蒸気圧 (kPa) である。

(注16) トラベルブランク値の測定は一連の測定において少なくとも3試料行うこととしているが、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

(注17) 凝縮液などに捕集されたダストについては、事前にろ過を行い、ろ過材はばいじんトラップと一緒にトルエンによる超音波抽出を行う。

(注18) 沸点の低い PAHs は、気化しないよう注意する。

(注19) クリーンアップ操作では、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物質が回収されることを確認しておく必要がある。また、用いる器具及び装置は、溶媒で十分洗浄し、空試験によって測定に支障がないことを確認する。

(注20) 濃縮の際は乾固はしないこと。

(注21) 標準溶液がヘキサンを用いて調製されている場合には、本操作は不要である。

(注22) 各前処理工程での分取比を考慮し、また回収率を100%として算出したクリーンアップ後の最終測定溶液の濃度が検量線作成用標準溶液(1ng/mL ~ 200ng/mL)と同濃度になるように添加する。

参考資料

排出ガス中の PAHs を、ガスクロマトグラフィーにより測定する際には、一般的に無極性～中極性のキャピラリーカラムが用いられる。

以下に、一例として3種類のキャピラリーカラムを使用したときの PAHs の分離挙動を示した。なお、ここに示した商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般的に入手できるものとして掲げたものであり、これを推奨するものではない。これらと同等以上のものは用いてもよい。

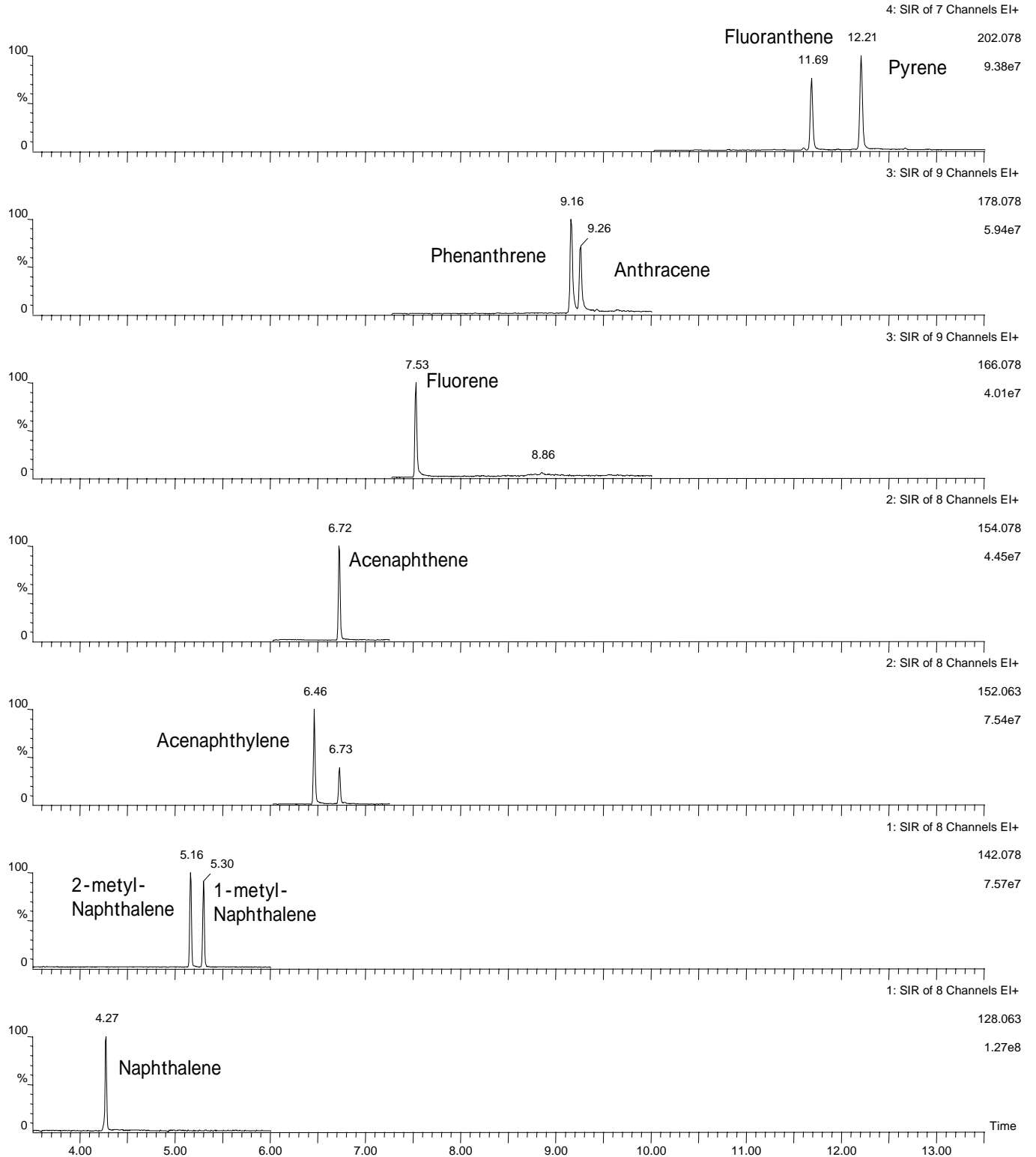
例1

カラム : DB-5MS (30m × 0.25mm × 0.25um)

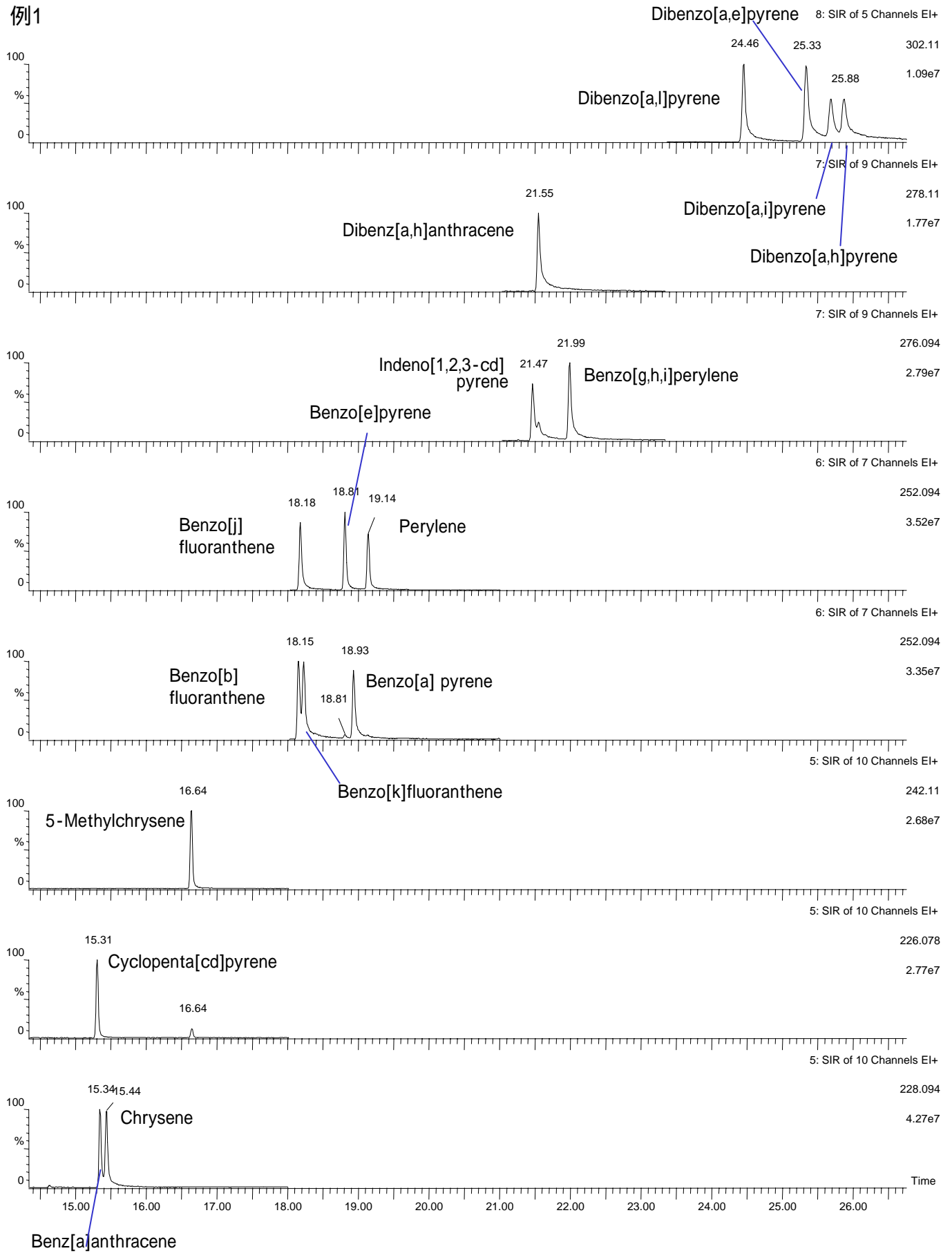
GC昇温 : 100 (1min)-15 /min-200 -8 /min-320 (10min)

注入方法 : オンカラム (2uL)

検出器 : 高分解能型質量分析計(二重収束方式)



例1



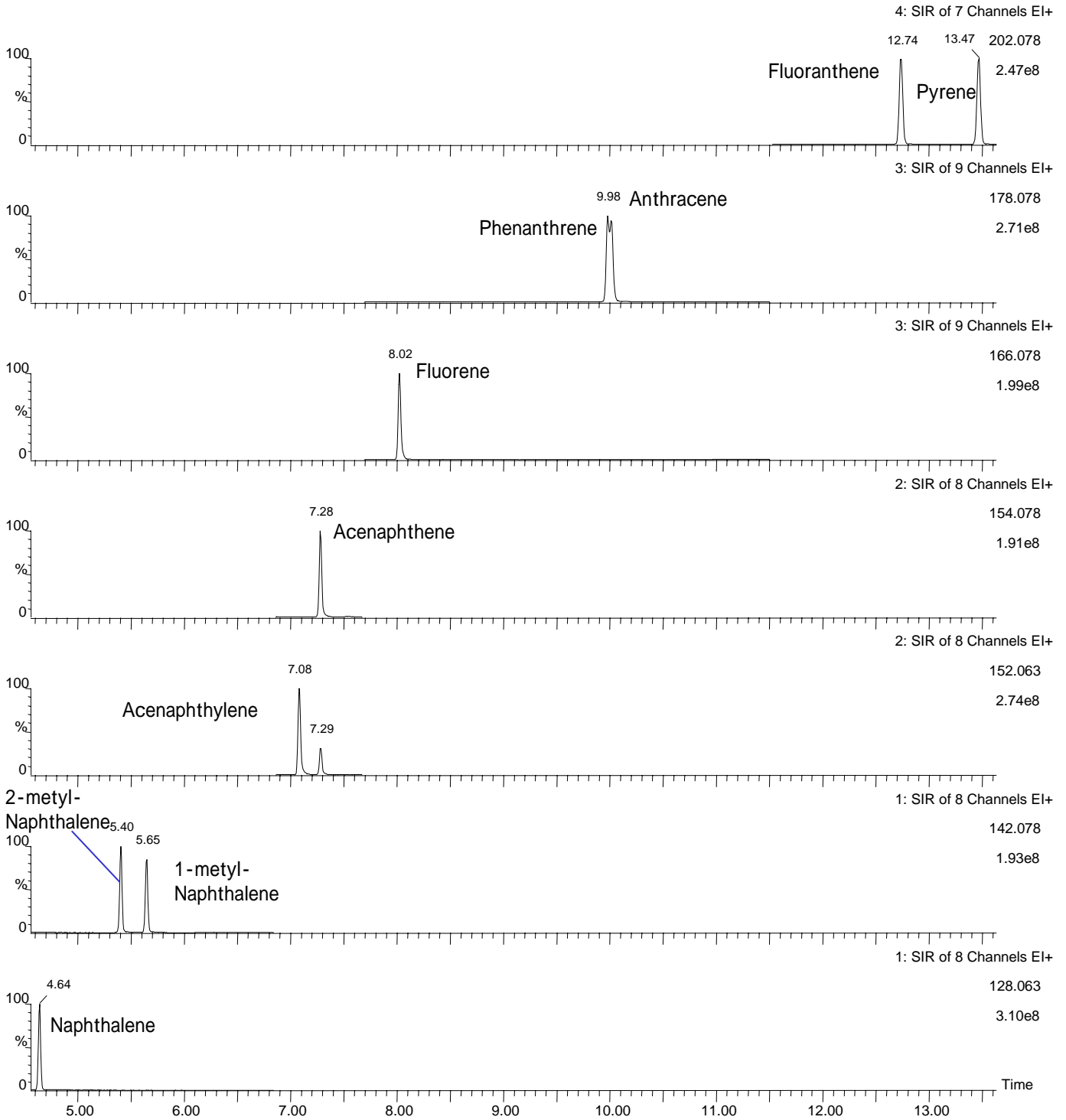
例2

カラム: DB-17HT (30m × 0.32mm × 0.15μm)

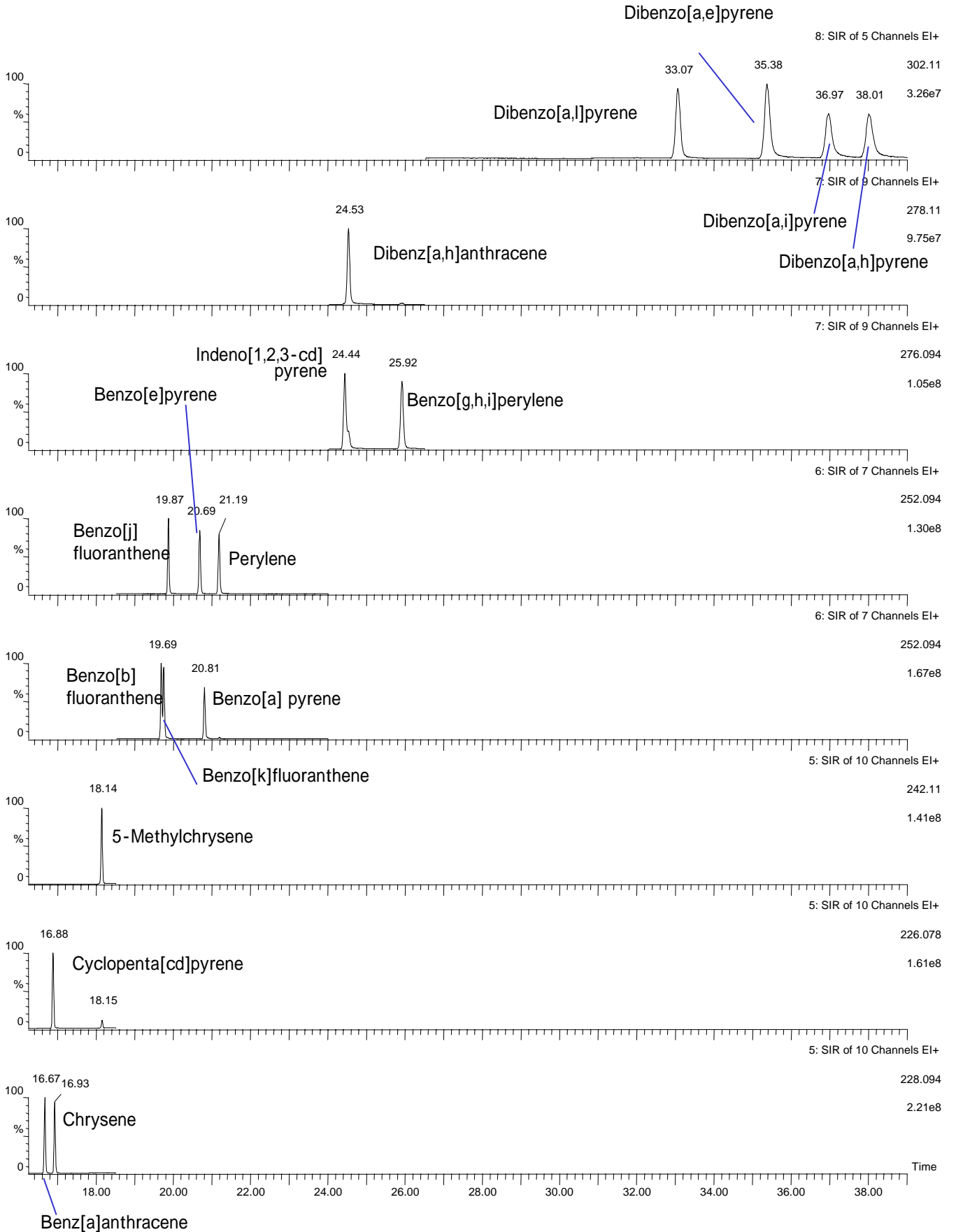
GC昇温: 100 (1min)-10 /min-200 -8 /min-300 (20min)

注入方法: オンカラム (2μL)

検出器: 高分解能型質量分析計(二重収束方式)



例2



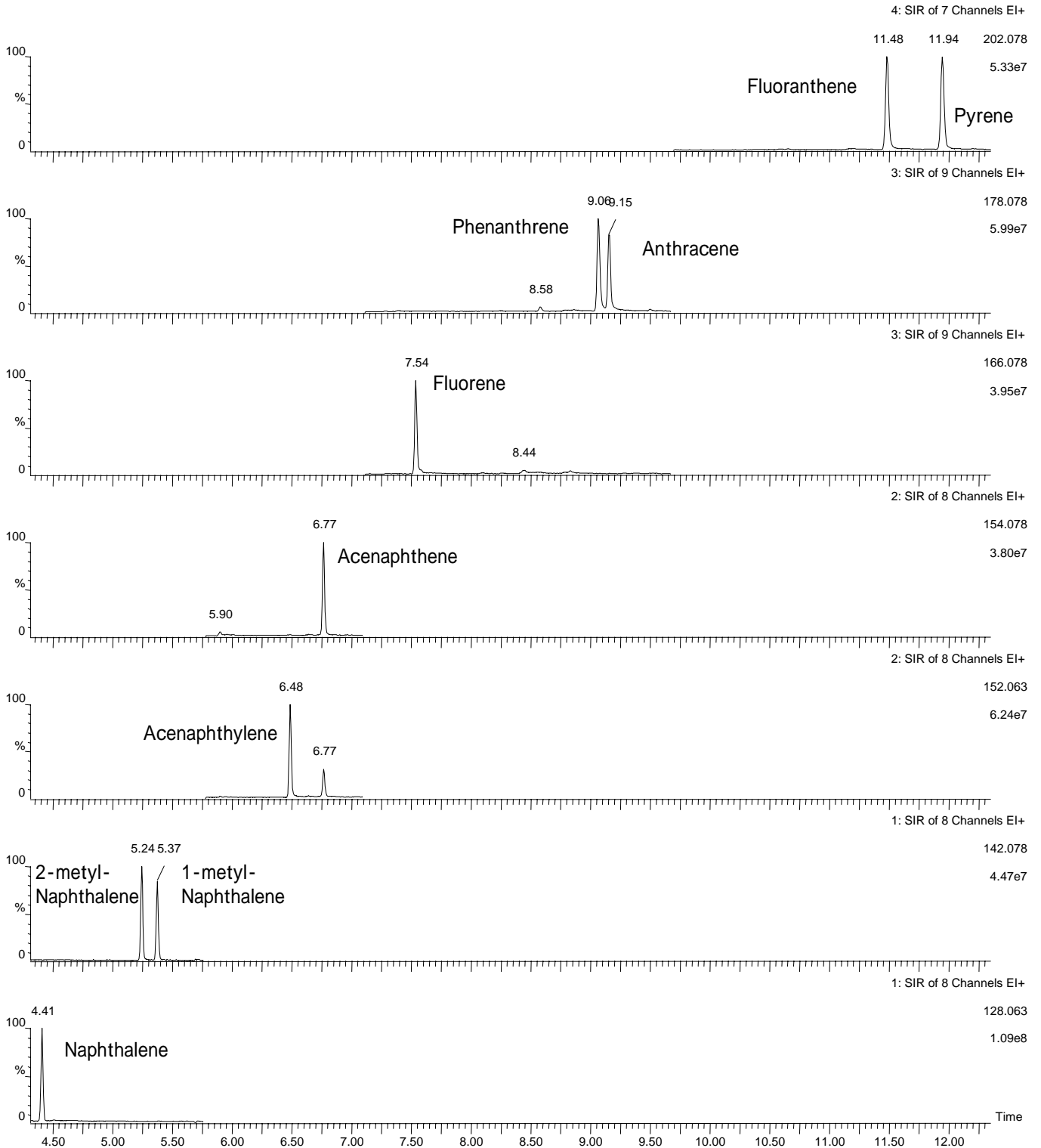
例3

カラム : DB-1 (30m × 0.25mm × 0.25um)

GC昇温 : 100 (1min)-15 /min-200 -8 /min-320 (10min)

注入方法 : オンカラム (2uL)

検出器 : 高分解能型質量分析計(二重収束方式)



例3

