

# 有害大気汚染物質測定方法マニュアル

大気粉じん中の重金属類の測定方法

(多元素同時測定方法)

大気粉じん中のベンゾ[a]ピレン等の

多環芳香族炭化水素類(PAHs)の測定方法

平成 26 年 3 月

環境省 水・大気環境局 大気環境課



## はじめに

本測定方法は、大気粉じん中の重金属類の多元素同時測定方法と多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の測定方法について記したものである。

重金属類の測定方法は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル（環境省水・大気環境局大気環境課、平成 23 年 3 月）の第 5 部第 1 章の多元素同時測定方法（フィルタ捕集 - 圧力容器分解 - 誘導結合プラズマ質量分析法）をもとに、測定対象物質としてインジウム及びその化合物、タリウム及びその化合物を追加したものである。

また、多環芳香族炭化水素類の測定方法は、同マニュアルの第 3 部第 1 章（ベンゾ[a]ピレンの測定方法）の第 1 節（フィルタ捕集 - 高速液体クロマトグラフ法）をもとに、測定対象物質として、インデノ[1,2,3-c,d]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、ベンゾ[e]ピレン、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[ghi]ペリレンを追加したものである。ガスクロマトグラフ質量分析法の利用も考えられるが、測定対象物質に高沸点の PAHs が含まれることから分析方法は高速液体クロマトグラフ (HPLC) とした。

これらの物質を測定する上で必要な情報を追記したが、とくにインジウムの測定では、誘導結合プラズマ質量分析においてスズの干渉を受けるために、その補正方法を示している。

多環芳香族炭化水素類の分析では、捕集量が少ない試料や大気中で低濃度の PAHs に対応するため、HPLC の大量注入法についても記載している。また、アセトニトリル使用量を削減できるよう、異なるカラムサイズによるクロマトグラムを参考として示している。

さらに、これら 2 つの測定方法に関して、従来の試料採取方法を一部あらため、下表のように改訂した。今回の改定では重金属類と多環芳香族炭化水素類の試料採取で共通となる条件を増やし、様々な条件で重金属類と PAHs の同時採取ができるようにしている。とくに、多環芳香族炭化水素類においてふっ素樹脂フィルタを追加したことは、金属のブランク量が多い石英繊維フィルタでは幾つかの元素の測定精度が落ちるため、金属含有量の少ないふっ素樹脂フィルタで同時採取ができる条件としたためである。ハイボリウムエアサンプラに装着でき、粉じんの捕集効率が高いふっ素樹脂フィルタについては、掘場製作所の TFH フィルタが検証され、良好な結果が得られている。

ロウボリウムエアサンプラでは試料採取量が少ないため、従来の採取法では重金属類の試料採取は 1 週間単位であったが、金属ブランクの少ないふっ素樹脂フィルタと誘導結合プラズマ質量分析法の利用により、1 日単位の測定でも精度管理を満たせるようになってきている。

重金属類及び多環芳香族炭化水素類に関する試料採取方法の改訂

採取用サンプラ	採取条件	重金属類	多環芳香族炭化水素類
ハイボリウム エアサンプラ (HV)	流量	0.7～1.5 m <sup>3</sup> /min	0.7～1.5 m <sup>3</sup> /min
	時間	24 時間又は 48 時間	24 時間
	フィルタ	石英繊維製、ふっ素樹脂製	石英繊維製、 <u>ふっ素樹脂製</u> 、 ガラス繊維製
ロウボリウム エアサンプラ (LV)	流量	10～30 L/min	<u>10～30 L/min</u>
	時間	<u>24 時間又は 24×N 時間</u> (N は整数) <u>ただし、目標定量下限値を満 たすこと。満たさない場合に は、</u> 1 週間又は 2 週間	24 時間
	フィルタ	石英繊維、ふっ素樹脂、 ニトロセルロース	石英繊維、 <u>ふっ素樹脂</u> 、 ガラス繊維
共通事項	採取	<u>【注釈】 PAH と共通試料なら 遮光すること</u>	遮光
	採取	フィルタホルダの金網によ る汚染防止のためバックア ップフィルタの必要性あり	<u>重金属と共通試料の場合に は、バックアップフィルタの 使用を検討する</u>
	輸送・保 管	<u>【注釈】 PAH と共通試料なら 冷蔵・冷凍すること</u>	冷蔵・冷凍

下線部が平成 23 年 3 月の有害大気汚染物質測定方法マニュアルの記載と異なる個所である。

## 目 次

### 大気粉じん中の重金属類の測定方法

(多元素同時測定方法)	1
<b>第1節 試料採取方法</b>	
1 試料採取方法の概要	3
2 器具及び装置	3
3 試料採取	7
4 浮遊粉じん濃度の算出	8
<b>第2節 前処理方法</b>	
1 前処理方法の概要	11
2 試薬	11
3 試験液の調製	11
<b>第3節 誘導結合プラズマ質量分析法</b>	
1 測定方法の概要	13
2 試薬	13
3 器具及び装置	14
4 試験操作	14
5 検出下限値、定量下限値の測定	16
6 濃度の算出	16

### 大気粉じん中のベンゾ[a]ピレン等の多環芳香族炭化水素類(PAHs)の測定方法

<b>フィルタ捕集-高速液体クロマトグラフ法</b>	
1 測定方法の概要	21
2 試薬	21
3 器具及び装置	22
4 試料採取及び試験液の調製	26
5 試験操作	29
6 検出下限値、定量下限値の測定	31
7 濃度の算出	31



## 大気粉じん中の重金属類の測定方法（多元素同時測定方法）

本測定方法は優先取組物質に指定されているクロム及びその化合物、ニッケル化合物、ひ素及びその化合物、ベリリウム及びその化合物及びマンガン及びその化合物と、それ以外の多元素の重金属類との同時測定方法（以下、多元素同時測定方法と記す）を示したものである。多元素同時測定方法における測定対象物質は以下に示した通りであり、優先取組物質との同時測定が可能な元素のうち、大気汚染防止法で定める規制物質（ばい煙発生施設）、有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質又はPRTR法の第一種指定化学物質を対象としている。（注1）

また、浮遊粉じん中のクロム化合物の存在形態は主として3価及び6価の化合物であるが、健康影響等の観点から特に問題となるのは6価の化合物である。しかし一般に6価のクロム化合物は還元されやすく、大気試料の捕集中にも形態の変化を生ずることから、形態別に捕集分析することは困難な状況である。本マニュアルではこのような理由から当面の措置として、浮遊粉じん中の全てのクロム化合物を測定対象とする。

### 多元素同時測定方法における測定対象物質（注2）

〈大気汚染防止法で定める規制物質（ばい煙発生施設）〉

カドミウム、鉛

〈優先取組物質〉

クロム及びその化合物、ニッケル化合物、ひ素及びその化合物、ベリリウム及びその化合物、マンガン及びその化合物（本マニュアルでは、それぞれ元素として測定し、大気濃度を求める。以下、それぞれ、クロム、ニッケル、ひ素、ベリリウム、マンガンのいう。）

〈有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質〉

亜鉛及びその化合物、アンチモン及びその化合物、インジウム及びその化合物、銀及びその化合物、コバルト及びその化合物、セレン及びその化合物、タリウム及びその化合物、銅及びその化合物、バナジウム及びその化合物（本マニュアルでは、それぞれ元素として測定し、大気濃度を求める。以下、それぞれ、亜鉛、アンチモン、インジウム、銀、コバルト、セレン、タリウム、銅、バナジウムという。）

スズについては、有機スズ化合物として有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質リストに掲載されているが、本マニュアルで示した方法では、他の金属と同様に元素として測定するため、スズ及びその化合物の全量のみ測定できる。

〈PRTR法の第一種指定化学物質に該当する物質（上記以外において）〉

モリブデン、バリウム

〈いずれにも該当しないが、検証試験により同時測定可能であった物質〉

チタン、セリウム

（注1）PRTR法とは「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する

る法律」をいう。

(注2) この他にアルミニウム、カリウム、サマリウム、スカンジウム、鉄、ナトリウム、マグネシウム、ルビジウムも同時測定可能である。

## 第1節 試料採取方法

### 1 試料採取方法の概要

大気中の浮遊粉じんを、ハイボリウムエアサンプラ又はローボリウムエアサンプラを用いて、フィルタ上に捕集する。分粒装置は使用しないで全ての粒子を捕集する。捕集した試料は重金属等の分析に供する。

### 2 器具及び装置

#### (1) ハイボリウムエアサンプラ（以降HVという）

図1のような構成であり、フィルタホルダ、ポンプ、流量測定部及び保護ケースよりなる。

##### a) フィルタホルダ及びフィルタ

約20×25 cmの寸法のフィルタを破損することなく、漏れのないように装着でき、ポンプに直結されたもの。フィルタホルダの例を図2に示す。

フィルタは、粒径0.3 μmの粒子状物質に対し99%以上の捕集率を有し、圧力損失が低く、吸湿性及びガス状物質の吸着が少なく、分析の妨害となる物質を含まないこと。通常、ふっ素樹脂製フィルタ又は石英繊維製フィルタ等を用いるが、使用に先立ってブランク試験を行い、測定可能であることを確認する。ふっ素樹脂製フィルタに比べて石英繊維製フィルタには重金属が多く含まれているが、特にモリブデン、スカンジウム、チタン、ルビジウムの含有量は高く、大気粉じん中のこれらの元素の測定値を得ることは困難であることが多い。（注1）

##### b) ポンプ

フィルタ装着時に、0.7～1.5 m<sup>3</sup>/minの流量で吸引できる能力を持ち、流量調整機能を有し、24時間以上連続的に使用できるもの。

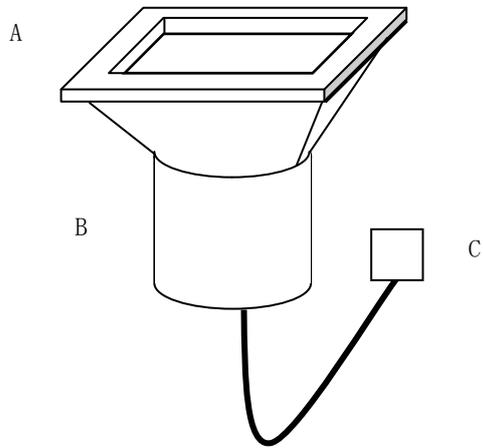
##### c) 流量測定部

指示流量計としてはフロート型面積流量計、熱線方式流量計、差圧検出方式等を用いる。0.7～1.5 m<sup>3</sup>/minの範囲の一定流量を0.05 m<sup>3</sup>/minまで測定できるもの。指示流量計の目盛は、HVの通常の使用状態の下で基準流量計により校正しておく。

##### d) 保護ケース

HVの浮遊粉じん捕集面を上にして水平に固定でき、風雨により捕集用フィルタが破損されない構造で耐蝕性の材質で作られているもの。

a) 試料採取部



A: フィルタホルダ  
B: ポンプ  
C: 流量測定部

b) 保護ケース (シェルタ)

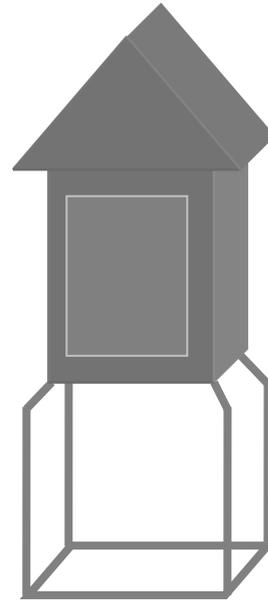
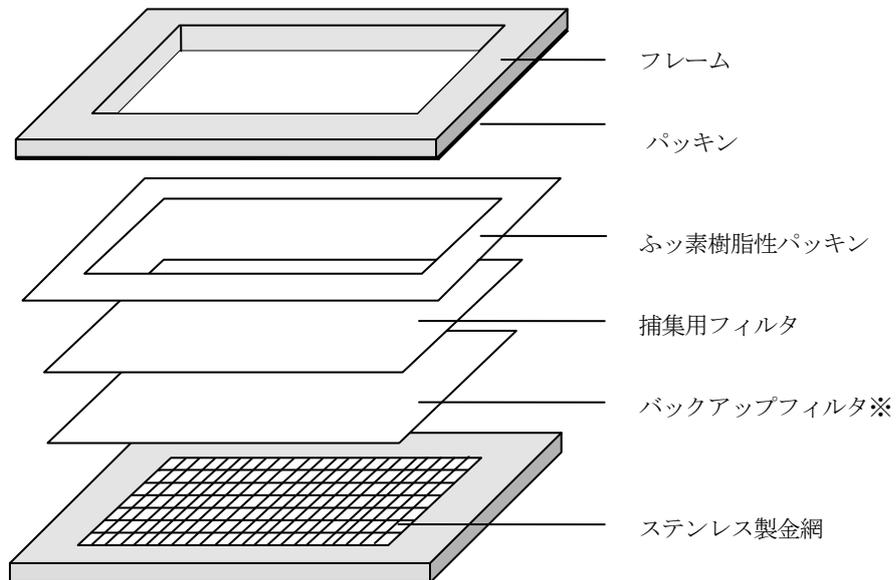


図1 ハイボリウムエアサンプラの例



※ 金網又は金属が露出している網にはナイロン製ネットや孔径の大きいふっ素樹脂製フィルタ等を敷いて、その上に捕集用フィルタを装着し、金網による金属の汚染を防止する。

図2 フィルタホルダの構成例

## (2) ローボリウムエアサンプラ(以降LVという)

LVは、図3のような構成であり、フィルタホルダ、ポンプ、流量調整装置及び流量測定部よりなる。LVでは捕集量が少ないため高感度で分析する必要があるので、試料の前処理において使用する器具類からの汚染、試薬の純度等に十分注意する。(注2)

### a) フィルタホルダ及びフィルタ

通常、直径110 mm又は47 mmの大きさのフィルタを破損することなく、漏れのないように装着できるもの。フィルタホルダの組立例を図4に示す。

フィルタは、粒径0.3  $\mu\text{m}$ の粒子状物質に対し 99%以上の捕集率を有し、圧力損失が低く、吸湿性及びガス状物質の吸着が少なく、分析の妨害となる物質を含まないこと。

通常、ふっ素樹脂製フィルタ、ニトロセルロース製メンブランフィルタ及び石英繊維製フィルタ等を用いるが、使用に先立ってブランク試験を行い、測定可能であることを確認する。ふっ素樹脂製フィルタに比べて石英繊維フィルタには重金属が多く含まれているが、特にモリブデン、スカンジウム、チタン、ルビジウムの含有量は高く、大気粉じん中のこれらの元素の測定値を得ることは困難であることが多い。(注1)

### b) 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。10～30 L/minの範囲の一定流量を0.5 L/minまで測定できるもの。指示流量計の目盛りは、LVの通常の使用状態の下で校正しておく。

### c) ポンプ

フィルタ装着時に、所定の吸引量以上の流量で吸引できる能力を持ち、流量調整機能を有し、24時間以上連続的に使用できるもの。(注3)

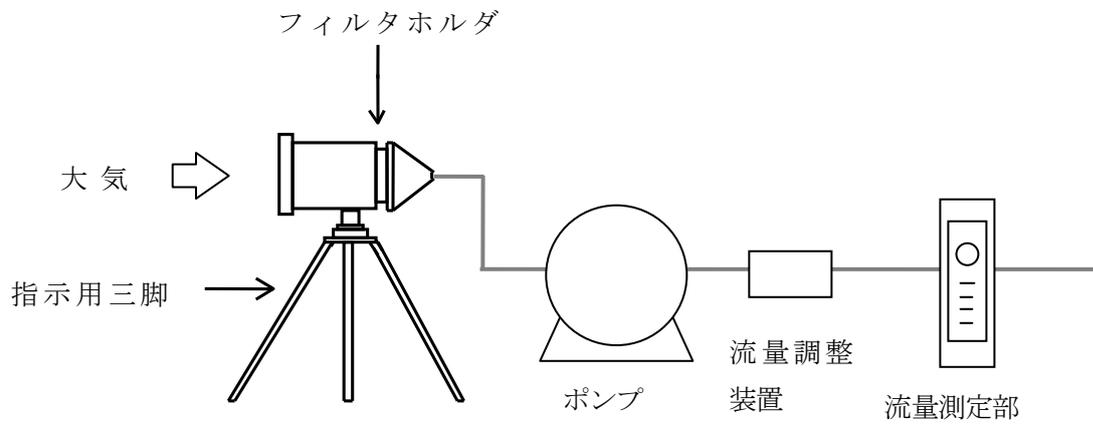
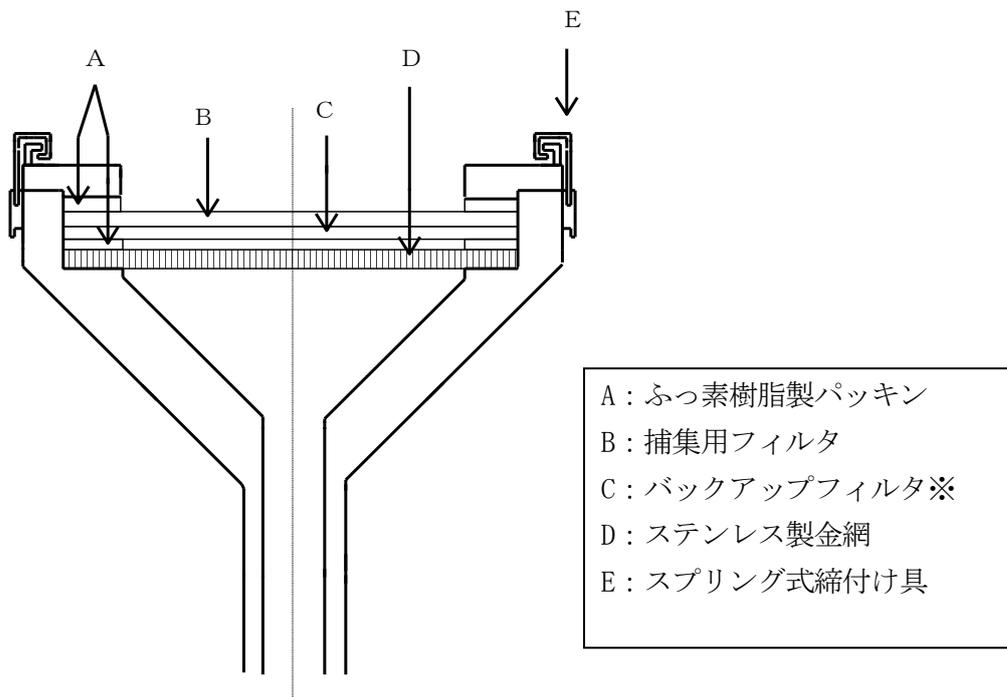


図3 ローボリュームエアサンプラの例



※ 金網又は金属が露出している網にはナイロン製ネットや孔径の大きいふっ素樹脂製フィルタ等を敷いて、その上に捕集用フィルタを装着し、金網による金属の汚染を防止する。

図4 フィルタホルダの組立例

### 3 試料採取

#### (1) 捕集条件

試料採取装置の設置にあたっては、地上から舞い上がる粉じんの影響を受けないように注意する（注4）。捕集時間はHVの場合には24時間又は48時間とする。LVの場合には1週間又は2週間とするが、ブランク値や目標定量下限値等の精度管理を満たすことが可能であるなら、24時間×n（nは整数）としてよい。（注5）

#### (2) 捕集前のフィルタの重量測定

フィルタを温度20℃、相対湿度50%の条件下に24時間程度置いて恒量にした後、0.1mgまで正確に秤量する（ $W_s$ ）。（注6）

#### (3) 試料の捕集

フィルタをフィルタホルダに装着する際は、フィルタが金属製の材質に直接接しないように装着し、HVでは0.7～1.5 m<sup>3</sup>/min、LVでは10～30 L/minの流量で大気を捕集する。例えば金網又は金属が露出している網にはナイロン製ネットを敷くか、圧力損失の少ない（孔径の大きい）ふっ素樹脂製フィルタ等を敷いて、その上に捕集用フィルタを装着する。

捕集開始5分後に再度流量を調整する。LVでフィルタホルダとポンプの間に流量計がある場合は、約10分後にホルダと流量計の間においた真空計又はマンメータによって差圧を測定し、あらかじめ作成した校正曲線より吸引流量を補正し、正しく規定流量に設定する。（注7）

捕集終了時は、終了直前にHV又はLVの流量を読み取る。捕集開始時及び終了時の流量計の目盛りの読みから式(1)により、20℃における捕集量 $V_{20}$ （m<sup>3</sup>）を求める。（注8）

粉じんを捕集したフィルタは、捕集面を内側にして半分に折り、チャック付きビニール袋等の密閉できるものに入れるか、捕集面が接触しない専用の密閉容器に入れて運搬する。（注9）

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を、第2節に示す前処理の時まで密封して保管する。

$$V_{20} = \frac{(F_s + F_e) \times S_t}{2} \times \frac{293}{(273 + t)} \times \frac{P}{101.3} \quad \dots\dots\dots \text{式 (1)}$$

$V_{20}$  : 20℃、101.3 kPaにおける捕集量 (m<sup>3</sup>)

(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 (m<sup>3</sup>/min)

$F_e$  : 終了時の流量 (m<sup>3</sup>/min)

$S_t$  : 捕集時間 (min)

t : 試料採取時の平均気温 (℃) (注10)

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa) (注10)

#### (4) 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、試料用と同一ロットのフィルタを、試料採取操作を除いて試料採取用フィルタと同様に持ち運ぶ。即ちトラベルブランク用のフィルタについては、試料採取準備中（試料採取用のフィルタ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、試料採取用フィルタと同時に密封し、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、汚染防止が確実にされていることが確認できれば毎回は行わなくてもよい。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11）。

#### (5) 2重測定のための試料採取

2重測定用として、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。

#### (6) 捕集後のフィルタの重量測定

捕集後のフィルタは(2)の条件で恒量にした後、秤量する ( $W_e$ )。

#### (7) フィルタの分割及び保存

HV用フィルタでは、分析に必要な大きさだけを切り取り、残りのフィルタはデシケータ中に保存する。LV用フィルタは捕集量が少ないので、通常、フィルタの全量を用いて分析をする。フィルタを分割する必要がある場合は、フィルタの中心を通るように分割する。

(注5)

### 4 浮遊粉じん濃度の算出

捕集前後のフィルタの重量及び捕集量から、式(2)により浮遊粉じん濃度C ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) を算出する。

$$C = \frac{(W_e - W_s) \times 1000}{V_{20}} \dots\dots\dots \text{式(2)}$$

- C : 浮遊粉じん濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
- $W_e$  : 捕集後のフィルタの重量 (mg)
- $W_s$  : 捕集前のフィルタの重量 (mg)
- $V_{20}$  : 20°Cにおける捕集量 ( $\text{m}^3$ )

(注1) 石英繊維製フィルタはブランクとして金属元素を含み、その含有量は製造メーカーや製造ロットにより異なるが、測定値の正確さに影響を与える。石英繊維製フィルタのブランク値が高い場合、ブランクの少ないふっ素樹脂フィルタの利用が望ましい。

(注2) 使用する器具類は、ポリエチレン、四ふっ化エチレン等、測定対象物質の溶出・吸着のないものを用いる。

(注3) 圧力損失による吸引量の低下を起しにくく、脈動の少ないもの。

(注4) HVでは、試料採取装置からの排気によって、設置位置の地表面などからの巻き上げ粉じんが流入する恐れがある場合には、グランドシート等を用いて防止する。

LVとHVを併設する場合は、HVの排気の影響がないように十分間隔を置く。

(注5) 従来ロウポリウムの場合には1週間又は2週間の試料採取としていたが、ブランクの少ないふっ素樹脂フィルタの利用と高感度のICP-MSによる分析を組み合わせることで、24時間で採取したフィルタの半分を分析に使用した場合でも、目標定量下限値を満たすことが可能となってきた。

重金属類の目標定量下限値は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月 環境省）の第1部第1章の表3に示され、基準値等が定められていない重金属類については、特定の測定条件に対して、測定可能な濃度が示されている。インジウムやタリウムについては目標定量下限値示されていないが、以下の濃度が測定可能である。ただし、インジウムについては、測定上スズの干渉を受けるため、スズ濃度が高い試料ではインジウムの下限値が高くなる。（第3節注6）

インジウム及びその化合物：0.03 ng/m<sup>3</sup>

タリウム及びその化合物：0.03 ng/m<sup>3</sup>

(注6) ふっ素樹脂製フィルタ、メンブランフィルタ等は、静電気を帯びていることがあるので、重量測定に際して、フィルタの静電気を放電させると秤量誤差が小さくなる。また、石英繊維製フィルタは秤量時の湿度により秤量値が変化しやすいので、試料採取前後の秤量時の湿度差による影響を補正するために、試料フィルタとともに補正用のブランクフィルタを同時に測定して補正する方法もある。

(注7) ベンゾ[a]ピレン等のPAHsとの同時採取を行う場合には、粉じんの捕集面に直射日光が当たらないように注意しながら捕集を行う。

(注8) 積算流量計が付属している場合は、その読みから捕集量（m<sup>3</sup>）を求める。

(注9) ベンゾ[a]ピレン等のPAHsとの同時採取を行う場合には、フィルタをアルミ箔で覆うなどして遮光し、冷却して運搬する。持ち帰った試料は、冷凍保管する。

(注10) 最寄りの气象台等、適当な観測機関のデータを用いてもよい。

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<sub>w</sub>)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<sub>w</sub>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11) 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。

## 第2節 前処理方法

### 1 前処理方法の概要

試料中の重金属類を測定するため、あらかじめ試料を酸分解し、測定対象物質を溶液化する必要がある。本マニュアルでは全分解を基本としており、これと同等（90%以上）の回収率が得られることが確認された前処理方法は使用してもよい。ただし、分析装置により使用する酸の種類が制限されるものもある。また、低濃度試料では濃縮操作等も行う。

### 2 試薬

#### (1) 水

使用する水は、蒸留、イオン交換等による精製を行う。測定対象物質の妨害がないことを確認した後に用いる。

#### (2) 酸

使用する酸は、ブランクの少ないものを用いる。例えば、精密分析用、高純度試薬、又はこれと同等以上の純度のものとする。

### 3 試験液の調製

第1節の試料採取方法で採取した浮遊粉じんの多元素同時測定では、ふっ化水素酸を加えた圧力容器分解法により試験液を調製する。（注1）（注2）

a) 試料フィルタは、測定方法に応じて適量を切り取り密閉容器に入れ、ふっ化水素酸3 mLを加えたのち、硝酸5 mLを加え、密閉して加熱装置に入れ、加圧分解する。粉じん濃度が高い場合には上記の操作に過酸化水素水（30%）1 mLを加える。（注3）（注4）

b) 冷却後、容器を注意して開け、容器内の有機物の分解が不十分な場合は、さらに硝酸3 mLを加えて分解を継続する。

c) 冷却後、容器を注意して開け、容器内の有機物の分解が十分であることを確認した後、ふたを温水で洗い、洗液をろ紙5種B等を用いてろ過し、四ふっ化エチレン製ビーカに移す。

d) 次に容器内を温水でよく洗い、分解液及び洗液を同様にろ過する。ろ液を先の四ふっ化エチレン製ビーカに移して、穏やかに加熱蒸発させふっ化水素酸を除去する。このとき決して乾固させてはならない。四ふっ化エチレン製又はポリプロピレン製の全量フラスコ(25 mL)に移し、硝酸（2+98）を加えて定容とし、試験液とする。（注5）

e) 別に、操作ブランク試験用フィルタ、トラベルブランク試験用フィルタ及び2重測定用フィルタについてa)からd)の操作を行い、操作ブランク試験液、トラベルブランク試験液及び2重測定用試験液を調製する。

(注1) 浮遊粉じん中のニッケル、マンガン、鉄、銅、亜鉛、カドミウム、鉛、コバルト等は、一部ケイ素との融合物として存在している場合があるので、ふっ化水素酸による全分解法を用いる。

なお、石英繊維製フィルタで捕集した試料については、あらかじめふっ化水素酸を適量加えて、石英（二酸化ケイ素）を四ふっ化ケイ素として揮散させた後、各法のa)以降の操作を行う。

(注2) 本法は、密閉容器に適切な酸などを入れ容器を加熱して内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸等の相互作用により、試料の分解を行う方法である。加熱装置としては、樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、恒温乾燥機等に入れて加熱する方式等がある。密閉状態で分解が行えるため、外部からの汚染を極力低減でき、微量の試料分解等に適している。ただし、分解に際し使用する器具類からの汚染、試薬の純度等に十分注意する必要がある。

(注3) 試料分解条件は、あらかじめ密閉容器内の圧力が上昇し過ぎないように検討しておく。急激な加熱を行うと、密閉容器の耐圧を超えることがある。

(注4) ふっ素樹脂製フィルタは静電気の影響等で切断時等に収縮してしまうものがある。大気粉じんの捕集面が内側になった状態で収縮したフィルタ片をそのまま酸分解に使用した場合、粉じんと酸が接触できずに分解が不十分となる可能性がある。イオナイザー等で静電気を除去する等の対応が必要となる。

(注5) 自動濃縮機能を有する圧力容器分解装置も市販されている。

### 第3節 誘導結合プラズマ質量分析法

#### 1 測定方法の概要

第2節の前処理方法で調製した試験液をICP中に噴霧し、元素をイオン化して質量分析装置に導入し、各元素の質量数 (m/z) におけるイオンカウント値を測定して、定量する。本法は非常に高感度であり低濃度試料を濃縮せずに測定できるが、試薬、雰囲気による汚染の影響を受け易い。特に、塩酸、硫酸の入ったものでは干渉による妨害を大きく受ける元素が存在するので使用を避ける。

本法で測定対象とされる元素は、本測定方法の冒頭に示した「多元素同時測定方法における測定対象物質」に示されている。

#### 2 試薬

##### (1) 水

第2節、2の(1)に準ずる。

##### (2) 酸

第2節、2の(2)に準ずる。

##### (3) 標準原液 (1 mg/mL)

計量法第134条に基づく特定標準物質 (国家計量標準) に対して適合した標準液や重金属用の精密分析用又はこれと同等以上のものを用いる。市販品の多元素を混合した標準溶液を用いてもよい。この場合トレーサビリティが保証されているものを用いる。(注1) (注2)

##### (4) 混合標準溶液 (1 µg/mL)

(3)の標準原液 (1 mg/mL) 1 mLを四フッ化エチレン又はポリエチレン製全量フラスコ (以下全量フラスコと標記する。ガラス製フラスコは汚染を受ける可能性が高いので、使用する場合には汚染がないことを確認した上で使うこととする。) (100 mL) に取り、硝酸 (2+98) を加えて定容とする。この溶液10 mLを全量フラスコ (100 mL) に取り、硝酸 (2+98) を加えて定容とし、混合標準溶液とする。(注3)

##### (5) 内標準溶液 (10 µg/mL)

イットリウム、ニオブ、ロジウム、ビスマス等を用いるが、測定対象元素に近く、イオン化効率のよい質量数であって、大気環境中の存在量が低く、その影響が無視できるものを選択する。(注4)

市販の化学分析用の規格のもの (1 mg/mL) を用いる場合は、この溶液1 mLを全量フラスコ (100 mL) に取り、硝酸 (2+98) を加えて定容とし内標準溶液とする。

### 3 器具及び装置

#### (1) ICP-MS装置

ICP-MS装置は、試料導入部、イオン化部、インターフェース部、質量分析部、検出部よりなるもの。

##### a) 試料導入部

試料吸引量を制御できかつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザ又はそれと同等の機能をもった霧化装置を有しているもの。

##### b) イオン化部

プラズマトーチ、誘導コイルで構成され、プラズマトーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入されるもの。(注5)

##### c) インターフェース部

細孔の空いたサンプラーコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が測定対象物質の信号強度に換算して0.1 ng/mL以下であること。

##### d) 質量分析部

電場(四重極)型又は磁場型の質量分析計で、走査範囲は5~250 amu以上であり、分解能は10%ピーク高さにおいて1 amu以下であること。

##### e) 検出部

検出器はチャンネルトロン又は2次電子増倍管。

#### (2) ガス

アルゴン。

### 4 試験操作

#### (1) ICP-MS分析条件の設定と機器の調整(注6)

ICP-MS分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

定量用質量数	: ベリリウム9、チタン48、バナジウム51、クロム 52、 マンガン55、コバルト59、ニッケル60、銅63、亜鉛66、 ひ素75、セレン77、モリブデン95、銀107、 カドミウム111、インジウム115、スズ120、アンチモン121、 バリウム137、セリウム140、タリウム205、鉛208、 イットリウム89、ニオブ93、ロジウム103、ビスマス209 (注7)
--------	--

高周波電力	: 1.35 kW
プラズマガス流量	: 15 L/min
補助ガス流量	: 1.0 L/min
キャリアーガス流量	: 1.0 L/min

装置の調整をするため、低・中・高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低3質量数を同時にモニタしながらチューニングを行う。

#### (2) 試験液の測定(絶対検量線法)

a) 検量線の定量範囲に入るように、第2節の前処理方法によって調製した試験液の適量 ( $m$ : mL) を全量フラスコ ( $L$ : 100 mL) に取り、硝酸 (2+98) を加えて定容とし、試験液を調製する。また、試料中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の濃度が高い場合には、試料中の全塩濃度が0.1%以下になるように希釈した後、定量操作を行う。(注8)

b) a)で調製した試験液を、プラズマトーチ中に噴霧し、測定対象元素の質量数のイオンカウント値を測定する。

c) 検量線から、a)で調製した試験液の測定対象元素の濃度 ( $M_s$ :ng/ mL) を求める。

### (3) 試験液の測定 (内標準法)

a) 検量線の定量範囲に入るように、第2節の前処理方法によって調製した試験液の適量 ( $m$ : mL) を全量フラスコ ( $L$ : 100 mL) に取り、インジウム溶液等の内標準溶液 (10  $\mu$ g/mL) を0.5 mL添加し、硝酸 (2+98) を加えて定容とし試験液を調製する。また、試料中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の濃度が高い場合には、試料中の全塩濃度が0.1%以下になるように希釈した後、定量操作を行う。(注8)

b) a)で調製した試験液を、プラズマトーチ中に噴霧し、測定対象元素の質量数及び内標準とした元素の質量数のイオンカウント値を測定し、イオンカウント値の比を求める。

c) 検量線から、a)で調製した試験液の各測定対象元素の濃度 ( $M_s$ :ng/mL) を求める。

### (4) 検量線の作成

#### a) 絶対検量線法

標準液 (1  $\mu$ g/mL) の適量を全量フラスコ (100 mL) に段階的に取り、硝酸 (2+98) を加えて定容とする。多元素を同時に測定する場合は、環境大気中での各元素毎の濃度が異なることを考慮して標準濃度系列の範囲を広く調製しておき、その中から各測定対象元素毎に試料の測定値に適した範囲で、0を含めて5段階程度の標準濃度系列 (ng/mL) の検量線を作成する。

#### b) 内標準法

a)の標準濃度系列の調製時に各標準濃度系列に内標準溶液 (10  $\mu$ g/mL) 0.5 mLを添加して、a)と同様に各測定対象元素毎に試料の測定値に適した範囲で0を含めて5段階程度の標準濃度系列 (ng/mL) の検量線を作成する。(注9)

c) a)で調製した各標準濃度系列については(2)のb)、b)で調製した標準濃度系列については(3)のb)の操作を行い、各質量数のイオンカウント値又は内標準物質とのイオンカウント値の比を測定する。

d) 絶対検量線法では測定対象元素の濃度 (ng/mL) とイオンカウント値との関係から、内標準法では対象元素濃度 (ng/mL) と対象元素及び内標準物質のイオンカウント値の比との関係から検量線を作成する。検量線の作成は測定開始毎に行う。

### (5) 操作ブランク試験

第2節の方法で調製した操作ブランク試験液について(2)又は(3)の操作を行い、操作ブランク値を測定する。(注10)

#### (6) トラベルブランク試験

第2節の方法で調製したトラベルブランク用試験液について(2)又は(3)の操作を行い、対象元素の濃度を測定する。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( $M_t$ :ng/mL)とする。(注11)

#### (7) ICP-MS装置の感度試験

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)のb)又は(3)のb)の操作を行い、感度の変動を確認する。この確認は、少なくとも10試料に1回以上行う。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。(注12)

#### (8) 2重測定

第2節の方法で調製した2重測定用試験液について(2)又は(3)の操作を行い、測定対象元素の濃度を測定する。(注13)

### 5 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)の測定対象元素の標準濃度系列について、4の(2)又は(3)のb)以降の操作を行い、測定値( $M$ :ng/mL)を求め、式(3)から大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準ずる)。5試料以上を測定した時の標準偏差( $s$ )から式(1)、式(2)により検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある場合には操作ブランク値を測定し、標準偏差の大きい方を用いて計算する。(注14)

この測定は機器の分析条件の設定をした場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

なお、インジウムについては、スズによる干渉の影響を補正する必要があり、下限値の算出方法も異なるので注意する。(注6)

$$\text{検出下限値} = 3s \quad (\text{ng/m}^3) \quad \dots\dots\dots \text{式(1)}$$

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

### 6 濃度の算出

4の(2)又は(3)及び(6)で得られた結果から、式(3)を用いて大気中の測定対象元素の濃

度を算出する。

なお、インジウムについては、スズの干渉による影響を補正する必要がある。（注6）

$$C = \frac{(M_s - M_t) \times E \times L \times S}{m \times s \times V_{20}} \quad \dots\dots\dots \text{式 (3)}$$

- C : 大気中の測定対象元素の濃度 (ng/m<sup>3</sup>)
- M<sub>s</sub> : 4の(2)又は(3)で調製した試験液の測定対象元素の濃度 (ng/mL)
- M<sub>t</sub> : 測定対象元素のトラベルブランク値 (ng/mL)  
操作ブランク値と同等とみなせる時には操作ブランク値を差し引く。
- E : 前処理方法によって調製した試験液の量 (mL)
- m : 前処理方法によって調製した試験液を4の(2)又は(3)で分取した量 (mL)
- L : 4の(2)又は(3)で調製した試験液の量 (mL)
- S : 試料を捕集したフィルタ面積 (cm<sup>2</sup>)
- s : 測定に用いたフィルタ面積 (cm<sup>2</sup>)
- V<sub>20</sub> : 20°Cにおける捕集量 (m<sup>3</sup>)

(注1) 100 µg/mLのものも市販されている。また、多元素混合標準溶液として10 µg/mLのものも市販されている。

(注2) 市販の標準原液には塩酸溶液が多いが、塩酸はICP-MSにおいては物質によって大きな妨害を与えるため、硝酸溶液に転溶する必要がある。一般にICP-MS用標準溶液としては硝酸溶液が市販されている。

(注3) 以下の例に示すような一般的な大気組成の混合標準溶液を調製してもよい。ただし、元素によっては混合することにより沈殿することがあるので、組み合わせには十分注意する必要がある。

Cr : 2.5、	Ni : 1、	As : 0.5、	Be : 0.5、	Mn : 2.5、
Zn : 10、	Sb : 1、	In : 0.5、	Cd : 0.5、	Ag : 0.5、
Co : 0.5、	Sn : 0.5、	Ce : 0.5、	Se : 0.5、	Tl : 0.5、
Ti : 5、	Cu : 5、	Pb : 5、	V : 1、	Ba : 5、
Mo : 1	(µg/ mL)			

4の(4)に従って標準濃度系列を調製する。

(注4) インジウムが測定対象元素でない場合には、インジウムも内標準として使用できる。

(注5) イオン化部として、ICPと同等の性能をもつものを用いてもよい。

(注6) インジウム(In)の定量用質量数115には、スズ(Sn)の同位体も存在するので、試験液中のSnの存在がInの測定値に影響(干渉)を与える。試験液中でInとSnが同濃度またはInの方が高濃度であれば、その影響は1%以下である。しかし、大気粉じん中にはSnの方がInよりも高濃度で存在するので、大きな正の誤差を与える場合がある。検証試験

では、Inに比べてSnの大気濃度は100～200倍程度高く、干渉の補正を行わない場合には、Inの大気濃度は3割以上の正の誤差を与えられた。Inについては、次に示すようにSnの測定も同時に行い、干渉を補正して定量する。

- ① Snを含有しないInの標準濃度系列を用いて質量数115を測定して<sup>115</sup>Inの検量線を作成する。
- ② 4の(2)や(3)の試験液と同等の濃度に調製したSnの標準溶液(Inを含まない)を準備して、4の試験操作に従ってICP-MSで質量数115を測定し、得られたカウント値から<sup>115</sup>Inの検量線を使用してInとしての濃度を算出し、Snによる<sup>115</sup>Inへの干渉の割合(A%)を求める。検証試験では、Snの標準溶液3 ng/mLを用いて質量数115を測定したとき、<sup>115</sup>Inとして0.0102 ng/mL(0.34% = 0.0102/3×100)が検出された。なお、この操作は複数の濃度段階について行くと、より正確に干渉の影響が求められる。
- ③ 大気試料やブランク試料の試験液を分析し、各試験液について、<sup>115</sup>Inの検量線を使用して得られた「干渉補正前のIn濃度(M<sub>s, In(115)</sub>、M<sub>t, In(115)</sub>)」及びSnの定量値(M<sub>s, Sn</sub>、M<sub>t, Sn</sub>)から、式(4)より大気中のIn濃度を算出する。なお、計算過程の途中段階での桁丸目の操作は行わないこと。

$$C_{In} = \frac{\{ (M_{s, In(115)} - M_{s, Sn} \times A/100) - (M_{t, In(115)} - M_{t, Sn} \times A/100) \} \times E \times L \times S}{m \times s \times V_{20}} \dots\dots\dots \text{式(4)}$$

- C<sub>In</sub> : 大気中の In の濃度 (ng/m<sup>3</sup>)
- M<sub>s, In(115)</sub> : 4の(2)又は(3)で調製した試験液の干渉補正前の In の濃度 (ng/mL)
- M<sub>s, Sn</sub> : 4の(2)又は(3)で調製した試験液の Sn の濃度 (ng/mL)
- M<sub>t, In(115)</sub> : 干渉補正前の In のトラベルブランク値 (ng/mL)
- M<sub>t, Sn</sub> : Sn のトラベルブランク値 (ng/mL)  
操作ブランク値と同等とみなせる時には操作ブランク値を差し引く。
- A : Sn による <sup>115</sup>In への干渉の割合 (%)
- E, L, m, S, s, V<sub>20</sub> : 式(3)と同じ

- ④ Inの検出下限値及び定量下限値には、<sup>115</sup>Inの測定値の誤差の他に、Snの干渉が及ぼす誤差も加算される。前者は、Inの標準溶液の繰り返し分析や操作ブランク、トラベルブランクの分析結果から、5の検出下限値、定量下限値の測定に従って検出下限値、定量下限値を算出する(それぞれDL<sub>A</sub>、QL<sub>A</sub> ng/m<sup>3</sup>とする)。後者は、②の大気濃度レベルのスズの標準溶液を繰り返し5回分析して<sup>115</sup>Inを定量し、求めた<sup>115</sup>Inとしての濃度から標準偏差を求め、5に従って検出下限値、定量下限値を算出する(それぞれDL<sub>B</sub>、QL<sub>B</sub> ng/m<sup>3</sup>とする)。Inの下限値は次のように求められる。

$$\text{Inの検出下限値 (ng/m}^3\text{)} = = \sqrt{(DL_A)^2 + (DL_B)^2} \dots\dots\dots \text{式(5)}$$

$$\text{Inの定量下限値 (ng/m}^3\text{)} = = \sqrt{(QL_A)^2 + (QL_B)^2} \dots\dots\dots \text{式(6)}$$

なお、繰り返し分析するSnの標準溶液は、大気試料を分解した試験液と同レベルのものとするが、一連の大気試料の試験液のSn濃度に10倍以上の差がある場合には、試験液の濃度段階に応じて標準溶液も複数の濃度に調製して繰り返し分析する。大気濃度と同等の濃度のものを使用することから、大気試料中のスズ濃度によってインジウムの下限値は異なるものとなる。

(注7) 元素によってはここに挙げた質量数以外でも測定できるが、質量数の選択には分子イオン等による干渉に十分注意する。例えば、クロムの測定では質量数52の他に、53等を用いることができるが、質量数53は、ClO等に起因する分子イオンの干渉を受ける恐

れがあり、セレンの測定では質量数77はArCl、質量数82はHBrの干渉を受ける恐れがあるので十分に注意する（有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月 環境省）の第1部第1章の表11参照）。

複数の質量数を測定することにより、その同位体比から分子イオンによる妨害を確認することができる。

(注8) 海塩粒子の影響を大きく受ける地点の試料については、注意が必要である（有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月 環境省）の第1部第1章の表11参照）。例えば、ヒ素やセレンは塩化物イオンや臭化物イオンに起因する分子イオン（ArCl, CaCl, HBr等）の干渉を受ける恐れがある。試料の希釈によっても分子イオンによる影響が無視できない場合は、適当な分離法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定をする必要がある。

(注9) 内標準物質の選択では、測定対象元素に近い質量数であって、試験液中に含まれていないか、又はその影響が無視できるものを選定する。

(注10) この操作は試料測定に先立って行い、測定対象元素の操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値（有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月 環境省）の第1部第1章の表3参照）を超える場合には、分析環境、試薬等をチェックし、機器を調整して再測定を行い、操作ブランク値が十分小さくなってから試験液を測定する。（注15）

(注11) 測定対象元素の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ときには、移送中の汚染は無視できるものとして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。移送中の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ときの標準偏差（ $s$ ）から求めた定量下限値（ $10s$ ：大気濃度への換算値）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、4の(2)又は(3)の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、移送中に汚染があり、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とき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。有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月 環境省）の第1部第1章の図1を参照のこと。（注15）

(注12) 絶対検量線法の場合、測定時と検量線作成時のカウント値の差が±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。内標準法の場合、測定時の内標準物質との相対感度と検量線作成時の相対感度の差が±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超えて感度が

変動する場合には、分析装置、測定方法の異常を修正し、検量線を作成し直す。

(注13) 定量下限値以上の濃度の測定対象元素に対して、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±15%以内であることを確認する)。差が大きいときには、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。

(注14) 定量下限値が目標定量下限値（有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月 環境省）の第1部第1章の表3参照）より大きい時には、試薬、器具、装置等进行检查して、目標定量下限値以下になるよう調整する。（注15）

(注15) 重金属類の目標定量下限値は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月 環境省）の第1部第1章の表3に示され、基準値等が定められていない重金属類については、特定の測定条件に対して、測定可能な濃度が示されている。インジウムやタリウムについては目標定量下限値示されていないが、以下の濃度が測定可能である。ただし、インジウムについては、測定上スズの干渉を受けるため、スズ濃度が高い試料ではインジウムの下限値が高くなる。（注6）

インジウム及びその化合物：0.03 ng/m<sup>3</sup>

タリウム及びその化合物：0.03 ng/m<sup>3</sup>

# 大気粉じん中のベンゾ[a]ピレン等の多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の測定方法

## フィルタ捕集-高速液体クロマトグラフ法

### 1 測定方法の概要

大気中の浮遊粉じんをハイボリウムエアサンプラ又はローボリウムエアサンプラを用いて、フィルタ上に捕集する。その際、分粒装置は使用しないで、全ての粒子を捕集する（注1）。この試料を捕集したフィルタからベンゾ[a]ピレン（注2）等の多環芳香族炭化水素類（以降PAHsと略称）をジクロロメタン（注3）で抽出した後、アセトニトリルに転溶して高速液体クロマトグラフ（以降、HPLCと略称）で測定する。

測定対象物質を以下に示す。HPLCによる大気粉じん中のベンゾ[a]ピレンの測定では、同じ測定波長でベンゾ[k]フルオランテンやベンゾ[ghi]ペリレン等も検出されるので、これらも同時に定量できる。また、適切な測定波長の設定やグラジェントによるピークの分離等により、以下に示した多成分のPAHsの同時測定が可能となる。

本マニュアルによるPAHsの測定において測定値の信頼性を確保するためには測定精度の管理を行う必要がある。精度管理の概要は有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月環境省）の第1部第1章の図1を参照のこと。

### 測定対象物質

インデノ[1, 2, 3-c, d]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、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[e]ピレン、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[ghi]ペリレン

### 2 試薬

#### (1) ジクロロメタン（注3）（注4）

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。HPLC用又は残留農薬試験用を用いる。

#### (2) アセトニトリル（注4）

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。HPLC用を用いる。。

#### (3) 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。

#### (4) 水酸化ナトリウム

試薬特級を用いる。

(5) 硫酸

試薬特級を用いる。

(6) 認証標準物質 (CRM)

測定対象成分の濃度の保証された試料 (注5)。

(7) 標準物質

各PAHsは純度95%以上の試薬。

(8) 標準原液 (0.1mg/mL) (注6)

各PAHsの10 mgをジメチルスルホキシド、アセトニトリルあるいはトルエンに溶解して全量を100mLとする (注7)。

3 器具及び装置

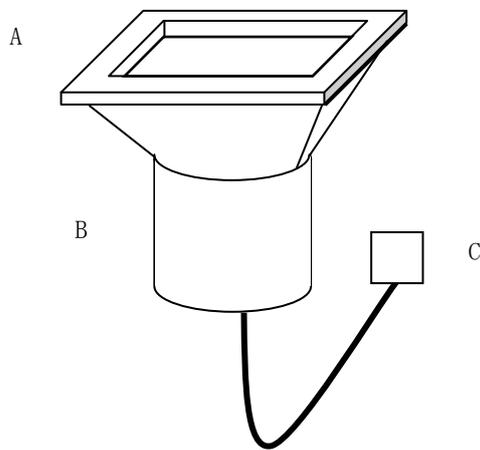
(1) 試料採取装置

1) ハイボリウムエアサンプラ (以降HVと略称)

HVは図1のような構成であり、フィルタホルダ、ポンプ、流量測定部及び保護ケースよりなる。

a) 試料採取部

b) 保護ケース (シェルタ)



A : フィルタホルダ  
B : ポンプ  
C : 流量測定部

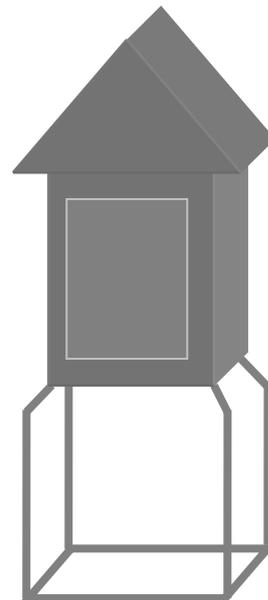


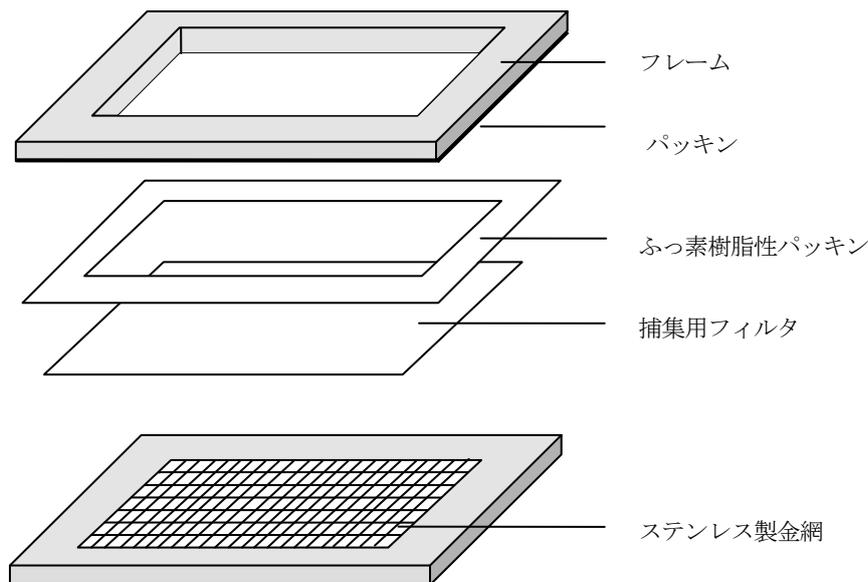
図1 ハイボリウムエアサンプラの例

#### a) フィルタホルダ及びフィルタ

約20×25 cmの寸法のフィルタを破損することなく、漏れのないように装着でき、ポンプに直結できるもの。

フィルタは、粒径0.3 $\mu$ mの粒子状物質に対し99%以上の捕集率を有し、圧力損失が低く、吸湿性及びガス状物質の吸着性が少なく、分析の妨害となる物質を含まないこと（注8）。

通常、石英繊維製フィルタ、ふっ素樹脂フィルタ又はガラス繊維製フィルタを用いる。フィルタホルダの例を図2に示す（注9）。



※ 捕集用フィルタが金網から汚染を受ける可能性があるときには、その間にバックアップフィルタ等を使用する。とくに、重金属類との同時採取を行うときには、金属の汚染に注意が必要である。

図2 フィルタホルダの例

#### b) ポンプ

フィルタ装着時に、0.7～1.5 m<sup>3</sup>/minの流量で吸引できる能力を持ち、流量調整機能を有し、24時間以上連続的に使用できるもの（注10）。

#### c) 流量測定部

指示流量計としてはフロート型面積流量計、熱線方式流量計等を用いる。0.7～1.5 m<sup>3</sup>/minの範囲を0.05 m<sup>3</sup>/minまで測定できるもの。指示流量計の目盛りはHVの通常の使用状態の下で基準流量計により校正しておく。

#### d) 保護ケース

HVの浮遊粉じん捕集面を上にして水平に固定でき、雨風により捕集用フィルタが破損しない

構造で耐蝕性の材質で作られているもの。

## 2) ローボリウムエアサンプラ（以降LVと略称）

LVは図3のような構成であり、フィルタホルダ、ポンプ、流量調整装置及び流量測定部よりなる。

### a) フィルタホルダ及びフィルタ

通常、直径110 mm又は47 mmの大きさのフィルタを破損することなく、漏れないように装着できるもの。

フィルタは、粒径0.3  $\mu\text{m}$ の粒子状物質に対し99%以上の捕集率を有し、圧力損失が低く、吸湿性及びガス状物質の吸着が少なく、分析の妨害となる物質を含まないこと（注8）。

通常、石英繊維製フィルタ、ふっ素樹脂フィルタ又はガラス繊維製フィルタを用いる。フィルタホルダの例を図4に示す（注9）。

### b) ポンプ

捕集フィルタを装着した時に、10～30 L/minの流量で吸引できる能力を持ち、流量調整機能を有し、24時間以上連続的に使用できるもの。

### c) 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。10～30 L/minの範囲の一定流量を0.5 L/minまで測定できるもの。指示流量計の目盛りは、LVの通常の使用状態の下で校正しておく。

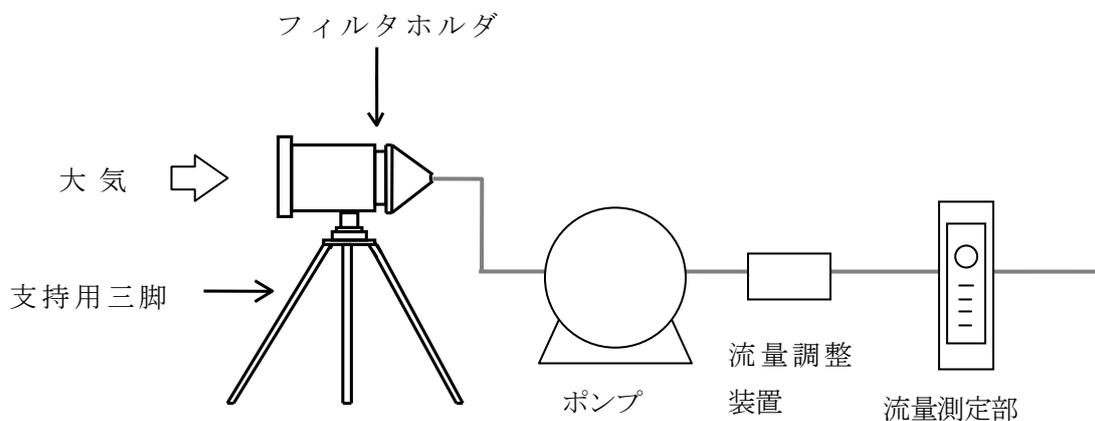


図3 ローボリウムエアサンプラの例

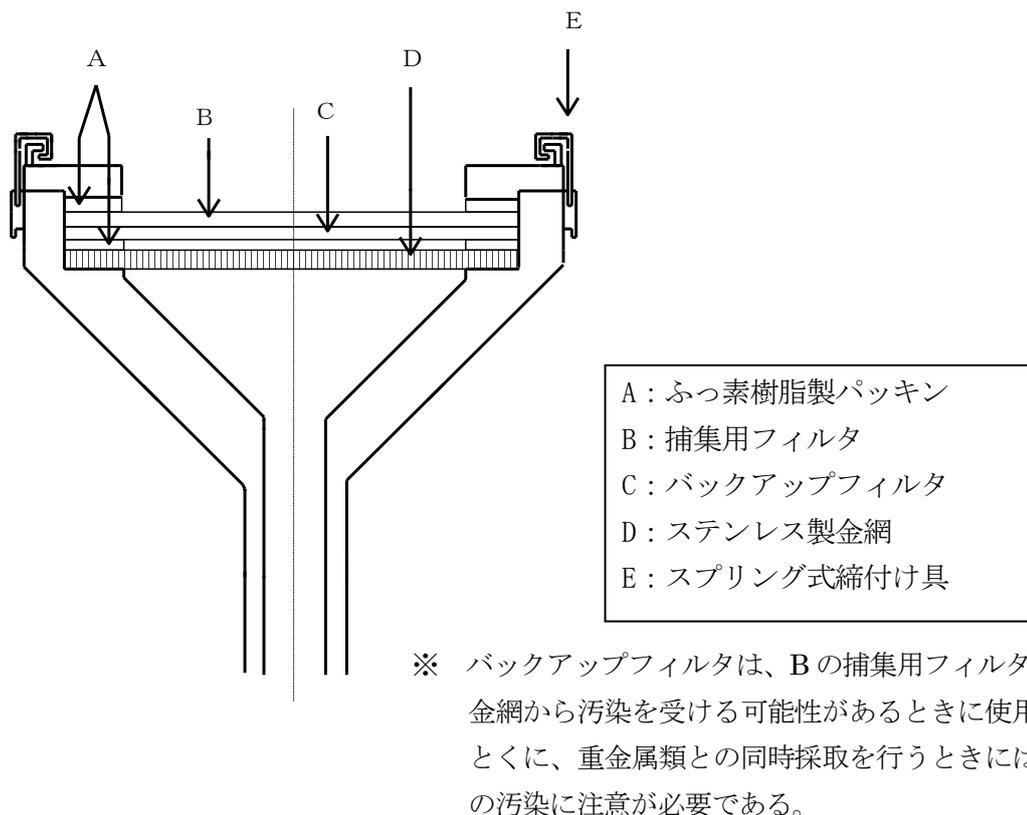


図4 フィルタホルダの組立例

(2) 超音波抽出装置

(3) ソックスレー抽出装置

(4) 遠心分離器

(5) 遠心沈殿試験管

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

(6) 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

(7) マイクロシリンジ

容量10  $\mu$ L又は20  $\mu$ Lのもの

(8) サンプル保存用バイアル

内容積10 mL程度の共栓付きのもの。

(9) HPLC

a) 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（注12）。

b) 試料導入装置

試験液10～30  $\mu\text{L}$ 程度をカラムに全量入れられる構造であること。大量注入を行う場合には、100  $\mu\text{L}$ 以上をカラムに全量入れられる構造であること。（注13）

**c) 使用カラム**

内径2～5 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3～10  $\mu\text{m}$ ）を充てんしたもの。理論段数がカラム1本当たり10000以上あるもの。（注14）

**d) 移動相**

ベンゾ[a]ピレンを分析する場合には、アセトニトリル：水（85：15）。アセトニトリルと水を体積比で85：15の割合で混合し（注15）、脱気（脱酸素）したもの（注16）。移動相の流速は1.0 mL/min程度とする。脱気（脱酸素）したアセトニトリルと水を、HPLCの2台のポンプを使用して85：15の割合で流し、ミキサで混合する方法でもよい。（注14）

多成分のPAHsを測定する場合には、脱気（脱酸素）したアセトニトリルと水を使用してグラジエント分析を行う。

**e) 検出器**

波長可変型の蛍光検出器。ベンゾ[a]ピレンを測定する場合には、励起波長 365 nm、蛍光波長 410 nmに設定する。（注17）

#### 4 試料採取及び試験液の調製

(1) 試料採取（注1）

a) 捕集条件

試料採取装置の設置に当たっては、地上から舞い上がる粉じんの影響を受けないように注意する（注18）。捕集時間は24時間を原則とする。24時間以上の捕集を行う場合には、PAHsの分解を考慮して1捕集試料あたり24時間を超えないよう、捕集フィルタを変えて24時間の採取を繰り返す。

b) 捕集前のフィルタのひょう量

フィルタを温度20℃、相対湿度50%の条件下に24時間程度置いて恒量にした後、0.1 mgまで正確にひょう量する。

c) 試料の捕集

フィルタをフィルタホルダに装着し、捕集面に直射日光が当たらないように注意しながら、HVでは0.7～1.5  $\text{m}^3/\text{min}$ 、LVでは10～30 L/minの流量で大気を24時間捕集する。捕集開始5分後に再度流量を調整する。（注19）

LVでフィルタホルダとポンプの間に流量計がある場合は、約10分後にホルダと流量計の間においた真空計又はマノメータによって差圧を測定し、あらかじめ作成した校正曲線より吸引流量を補正し、正しく規定流量に設定する。捕集を終了する時には、終了直前にHV又はLVの流量を読み取る。捕集開始時及び終了時の流量計の目盛りの読みから、式（1）により20℃、101.3

kPaにおける捕集量  $V_{20}$  (m<sup>3</sup>)を求める。

粉じんを捕集したフィルタは、捕集面を内側にして半分に折り、アルミ箔で覆って遮光し、チャック付きビニール袋等の密閉できるものに入れるか、捕集面が接触しない専用の密閉容器に入れて、冷却して運搬する。持ち帰った試料はf)のひょう量まで冷凍保存する。ひょう量を終えた試料は冷凍保存し、捕集後から数えて2週間以内に抽出する。

$$V_{20} = \frac{(F_s + F_e) \times S_t}{2} \times \frac{293}{(273 + t)} \times \frac{P}{101.3} \quad \dots\dots\dots \text{式 (1)}$$

$V_{20}$  : 20℃、101.3kPaにおける捕集量 (m<sup>3</sup>)

(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 (m<sup>3</sup>/min)

$F_e$  : 終了時の流量 (m<sup>3</sup>/min)

$S_t$  : 捕集時間 (min)

$t$  : 試料採取時の平均気温 (℃) (注20)

$P$  : 試料採取時の平均大気圧 (kPa) (注20)

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を、前処理操作の時まで冷凍庫に保管する。

**d) 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を試料採取操作を除いて、試料採取用フィルタと同様に持ち運ぶ。即ちトラベルブランク用のフィルタについては、試料採取準備中(試料採取用のフィルタ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、試料採取用フィルタと同時に密封し、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21)

**e) 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。

#### f) 捕集後のフィルタのひょう量

捕集後のフィルタはb)の条件で恒量にした後、ひょう量し、捕集前後のフィルタの重量及び捕集量から、式(2)により浮遊粉じん濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) を算出する。ひょう量後のフィルタは前処理まで冷凍保存する。

$$C = \frac{(W_e - W_s) \times 1000}{V_{20}} \dots\dots\dots \text{式(2)}$$

- C : 浮遊粉じん濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
- $W_e$  : 捕集後のフィルタの重量 (mg)
- $W_s$  : 捕集前のフィルタの重量 (mg)
- $V_{20}$  : 20°Cにおける捕集量 ( $\text{m}^3$ )

#### g) フィルタの分割及び保存

HVで捕集したフィルタは、分析に必要な大きさだけを切り取り、残りのフィルタは冷凍保存する。

LVで捕集したフィルタは、捕集量が少ないので、通常、フィルタ全量を用いて分析するが、フィルタを分割する必要がある場合は、フィルタの中心を通るように分割する。(注19) (注13)

分割した場合、残りのフィルタはHV用と同様に冷凍保存する。

#### (2) 抽出操作 (注3) (注22)

ソックスレー抽出又は超音波抽出ではジクロロメタンを用いて捕集フィルタより各PAHsを抽出する。操作は抽出容器をアルミ箔等で覆いできるだけ遮光して行う。

##### a) ソックスレー抽出

① 試料フィルタの適量を切り取り、粉じんの剥落が心配される場合には円筒ろ紙(抽出溶媒で洗浄後、乾燥させたもの)で包み、ソックスレー抽出部に入れる。これにジクロロメタン120 mLを加え、少なくとも1時間に3~4回転するような状態で16時間程度ソックスレー抽出する。(注23)

② 抽出液と抽出容器を洗った洗液を合わせたものを濃縮器で濃縮し、更に窒素気流で溶媒をほとんど揮散後(注24)、一定量( $E$ :mL)(通常1~10 mL)のアセトニトリルに再溶解したものをHPLC測定用試験液とする。(注25) (注26)

##### b) 超音波抽出

① 試料フィルタの適量を切り取り小さく刻んだ後、共栓付き試験管(例えば15 mL)に入れる。これにジクロロメタンの一定量( $V_e$ :mL)(例えば10 mL)を加え、超音波発生装置内で15分間超音波をかけて各PAHs等の有機成分を抽出する。(注23)

② この抽出液を遠心沈殿管に移し、3000 rpmで15分間遠心沈殿処理をした後、その一定量

( $v_e$ :mL) (例えば5 mL) を他の遠心沈殿管に移し、窒素気流中で溶媒をほとんど揮散後 (注24)、  
一定量(E:mL) (通常1~10 mL) のアセトニトリルに再溶解したものをHPLC測定用試験液とする。  
(注25) (注26) (注27)

### (3) 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用と同一のロットのフィルタについて、またトラベルブランク  
試験として、試料採取以外は試料を採取したフィルタと同様な操作をしたフィルタについて、  
それぞれ(2)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。

### (4) 2重測定試験

試料と同一条件で試料採取したフィルタについて(2)の操作をして2重測定用試験液を調製  
する。

## 5 試験操作

### (1) HPLCの分析条件の設定と機器の調整

HPLCの分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

#### a) ベンゾ[a]ピレンの分析条件の一例

使用カラム : シリカゲルにオクタデシルシリル基を化学的に結合したものの。  
内径 4.6 mm、長さ 25 cm  
移動相 : アセトニトリル : 水 = 85 : 15  
流量 : 1.0 mL /min  
試料注入量 : 20  $\mu$ L  
カラム温度 : 40°C  
検出器 : 蛍光検出器 (励起波長 : 365nm、蛍光波長 : 410 nm)

#### b) 多成分のPAHsの分析条件の一例

章末の参考資料 1 に下記条件によるクロマトグラムを示す (ただし、波長の切り替え時間の都合上、一部の物質で、下記とは異なる波長で検出している)。

使用カラム : シリカゲルにオクタデシルシリル基を化学的に結合したものの。  
内径 4.6 mm、長さ 25 cm  
移動相 : アセトニトリル : 水 = 60 : 40 (0~4 min)  
60→100 : 40→0 (4~55 min)  
100 : 0 (55~65 min)  
流量 : 1.5 mL /min  
試料注入量 : 25  $\mu$ L  
カラム温度 : 40°C  
検出器 : 下表を参照し、大気試料由来の妨害ピーク等も考慮して適宜設定する。

	縮合環 の数	励起波長 (nm)	蛍光波長 (nm)
ベンゾ [a] ピレン	5	365	410
ベンゾ [e] ピレン	5	330	379
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	365	410
ジベンゾ [a, h] アントラセン	5	286	397
インテノ [1, 2, 3-cd] ピレン	6	314	509
ベンゾ [ghi] ペリレン	6	385	419
ジベンゾ [a, e] ピレン	6	371	416
ジベンゾ [a, h] ピレン	6	440	510
ジベンゾ [a, i] ピレン	6	392	435
ジベンゾ [a, l] ピレン	6	385	419

## (2) 試験液の測定

- 4の(2)で調製した試験液20 μLを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。低濃度の試験液を測定する場合には、大量注入を利用することもできる。(注13)
- 各PAHsの保持時間のピークについて、ピーク面積又はピーク高さを求める。
- 各PAHsのピーク面積又はピーク高さをを用い、あらかじめ作成した検量線から注入した試験液中の各PAHsの量 ( $M_s$ :ng) を求める。

## (3) 検量線の作成

- 各PAHsの標準原液 (0.1 mg/mL) を濃度が1~10 ng/mLになるようにアセトニトリルで希釈し、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28)。この標準濃度系列は用時調製する。
- a)で調製した標準濃度系列の20 μLをHPLCに注入し、(2)の a)、b)の操作を行って、各PAHsのクロマトグラムを記録し、ピーク面積又はピーク高さを求める。
- 各PAHsの量とピーク面積又はピーク高さとの関係から検量線を作成する。

## (4) 操作ブランク試験液の測定

4の(3)で調製した操作ブランク試験液の20 μL程度をHPLCに注入し、(2)の操作を行って操作ブランク値を求める(注29)。

## (5) トラベルブランク試験液の測定

4の(3)で調製したトラベルブランク用試験液について(2)の操作をして各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 ( $M_t$ :ng) とする(注30)。

## (6) HPLC装置の感度試験

検量線用標準系列の中間付近の濃度の標準溶液をHPLCに注入し、(2)の操作を行い、各PAHsの量を測定する(注31)。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(4)で調製した2重測定用試験液について5の(2)の操作をして各PAHsの量を測定する(注32)。

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)の操作をして各PAHsの量(M)を測定し、式(5)または式(6)の(M<sub>s</sub>-M<sub>t</sub>)の代わりにMを代入して大気濃度を求める。(但し、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(3)及び式(4)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(注33)。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。

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

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\text{ng/m}^3) \dots\dots\dots \text{式 (4)}$$

7 濃度の算出

5の(2)及び(5)で得られた結果から式(5)により大気試料中の各PAHsの濃度を算出する。

4の(2)の a) ソックスレー抽出の場合

$$C = \frac{(M_s - M_t)}{V_{20}} \times \frac{E \times S}{v \times s} \times 1000 \dots\dots\dots \text{式 (5)}$$

4の(2)の b) 超音波抽出の場合

$$C = \frac{(M_s - M_t)}{V_{20}} \times \frac{E \times V_e \times S}{v \times v_e \times s} \times 1000 \dots\dots\dots \text{式 (6)}$$

ここで

- C : 20°C、101.3 kPaにおける大気中の各PAHsの濃度 (ng/m<sup>3</sup>)  
M<sub>s</sub> : 5 の (2) で得たHPLCに注入した試験液中の各PAHsの量 (ng)  
M<sub>t</sub> : 5 の (5) で得たHPLCに注入したトラベルブランク試験液中の各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。  
V<sub>20</sub> : 20°C、101.3 kPaにおける試料捕集量 (m<sup>3</sup>) (4 の (1) の c) 参照)  
E : 試験液量 (mL)  
V : HPLCへの注入液量 (μL)  
S : 試料を捕集したフィルタ面積 (cm<sup>2</sup>)  
s : 測定に用いたフィルタ面積 (cm<sup>2</sup>)  
V<sub>e</sub> : 4 の (2) の b) の①で用いた抽出液量 (mL)  
v<sub>e</sub> : 4 の (2) の b) の②で分取した液量 (mL)

(注1) 捕集中には、試料の揮散や酸化分解などの誤差要因が考えられるが、ベンゾ[a]ピレン等のPAHsの年間平均値を出す目的で測定を行う場合にはあまり大きな問題とはならない。環数の少ない多環芳香族炭化水素 (PAH) を同時分析する際には、捕集中の揮散の影響が大きいため、ポリウレタンフォーム等の適切な捕集剤をバックアップとして用いる。

(注2) ベンゾ[a]ピレンは強力な発がん性物質であるので取り扱いには十分注意する。その他のPAHsも発がん性が強いものが多いので同様に注意する。

(注3) 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ジクロロメタンを用いる方法を記載している。しかし、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。

大気粉じん試料ではシクロヘキサン-エタノール(3:1)、アセトニトリル等別の抽出溶媒の使用も可能であるが、炭素質の多い試料では抽出率が不十分になるおそれがある。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率が得られることを検証する。

(注4) 使用に当たってはできるだけ曝露しないよう注意する。

(注5) CRMとして、NIST 1649b Urban Dust/Organics がある (備考1)。

(注6) 市販されているPAH標準液をトレーサビリティに留意して使用してもよい。混合標準液も市販されている。いずれもトレーサビリティに留意する。ベンゾ[a]ピレンは優先取組物質としてとくに重要であるため、定期的に標準物質から調製した標準溶液と検量線の傾きを比べる等の精度管理をするとよい。

(注7) 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8) 分析を妨害する物質がある場合には、溶媒で洗浄して取り除く。石英繊維フィルタは 500℃で数時間加熱してもよい。

(注9) フィルタはアルミ箔で包み、保管容器に入れて持ち運び、測定地でフィルタホルダに装着する。

(注10) 圧力損失による吸引量の低下を起しにくく、脈動の少ないもの。

(注11) ジクロロメタンが超音波抽出操作等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) 多成分同時分析を行う場合、送液ポンプはグラジエント装置を内蔵しているもの。ただし、限定したPAHsのみを対象とする場合には、溶離液の組成は一定でも可能な場合もある。

(注13) 大気中に低濃度で存在するPAHsの検出や、LVによる採取においてベンゾ[a]ピレンの目標定量下限値（有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月 環境省）の第1部第1章の表3参照）を満たせない等、低濃度の試験液を測定する場合には、大量注入を利用することで、通常の1桁以上の低濃度の試験液が測定可能となる。大量注入を行う場合、次のように行くと、良好なピーク形状が維持できる。

試験液は移動相の有機溶媒（アセトニトリル）のラインに注入し、その後ミキサで水と混合されてカラムに移動するように、配管を組み替える（通常はミキサの後で試験液が注入される構成となっている）。分析条件は、移動相のアセトニトリルの割合を60%以下とし、大量注入に要する時間はその状態を維持して、カラムの先端にPAHsを濃縮させる。その後、移動相の有機溶媒の比率を高くして、分離を行う。参考資料3に、大量注入時のピーク形状の例を示す。

(注14) カラムにおいて内径が細いものや粒径が小さいものでは、良好な分離状態を確保するために移動相の流速を下げて使用する。アセトニトリル等の有機溶媒の使用量や廃液量の削減につながる。分離例は参考資料2に示す。

(注15) 使用する分析カラムにより保持時間が異なるため、十分な分離を得るためには濃度比を変えることが必要となる場合がある。

(注16) 希ガスによるバブリングやガス透過膜により脱気（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や検出感度のドリフトや変化を防止するものである。

アスピレータで脱気（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ので注意する。

(注17) 多成分のPAHsのHPLCによる測定において全成分のピークを分離することが難しい場合、溶離液組成や波長を変更して2回注入・分析し、各成分を精度よく定量できるようにする。また、検出器2台を直列に配置して用いると、1回の注入で同時に2種類の波長で測定できる。いずれの場合にも、標準物質の分析においてすべてのピークの保持時間を確認し、これらのピークが分離できるように分析条件を設定する必要があるが、分離できない場合には、互い

の成分の分析に干渉しない測定波長を用いる必要がある。

(注18) HVでは試料採取装置からの排気によって、設置位置の地表面等からの巻き上げ粉じんが入り込むおそれがある場合には、グラウンドシート等を用いて防止する。LVとHVを併設する場合は、HVの排気の影響がないように、十分な間隔を置く。

(注19) LVは捕集量が少ないため、できるだけ採取流量を多くするとともに、少なくともフィルタの2分の1以上はPAHsの分析に使用する必要がある。とくにベンゾ[a]ピレンの目標定量下限値はクリアできるよう、前処理や分析の過程も含めて、あらかじめ確認しておく。また、LVでは大気中で低濃度であったり分析感度の低いPAHsは検出されにくい。(注34)

(注20) 最寄りの気象台等、適当な観測機関のデータを用いてもよい。

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(°C)、 $P$ は $(P-P_w)$ 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21) 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22) 一般に環境大気中の浮遊粉じん試料では、どの抽出法を用いても抽出できるが、道路沿道等の発生源近傍のディーゼル粒子のような炭素質の多い浮遊粉じん試料は、ソックスレー抽出を用いる必要がある。

一般に抽出法と抽出溶媒及び試料の性状等の組み合わせで抽出率、操作の煩雑さに違いがあるので、あらかじめ用いる抽出法について検証し、ソックスレー抽出法によるベンゼン-エタノール又はジクロロメタンの抽出率の90%以上であることを確認しておく。

(注23) ジクロロメタンの量は、使用する装置やフィルタの量に合わせて適宜設定する。

(注24) 窒素ガスを吹き付ける時乾固はしないこと。

(注25) LVでは試料の捕集量が少ないので、再溶解に用いるアセトニトリルの液量は1~2 mL程度とし、希釈しすぎないように注意する。また、最終液量が少ない場合には定容の精度が影響して測定値の誤差が大きくなる恐れがあるので、試験液を必要以上に濃縮するよりは、HPLCでの大量注入を行う方がよい。(注13)

(注26) 分析に際して妨害が多い場合や抽出液の色が濃い場合には、抽出液を5%水酸化ナトリウムで処理する。ソックスレー抽出の場合には、4の(2)のa)の②において、抽出液と抽出容器を洗った洗液を合わせたものを濃縮器で濃縮し、遠心沈殿管に移してジクロロメタンで一定量( $V_0'$ :mL)(例えば5 mL)とし、クリーンアップ用試験液とする。超音波抽出の場合には、4の(2)のb)の②において、遠心沈殿処理またはろ過した抽出液の一定量(例えば5 mL)を他の遠心沈殿管に移し、クリーンアップ用試験液とする。このクリーンアップ用試験液5 mLに対して5%水酸化ナトリウム水溶液を3 mLの割合で加え、約1分間激しく攪

拌した後、3000 rpmで15分間遠心沈殿処理する。ジクロロメタン層の一定量( $v_e'$ :mL) (例えば3 mL) を他の共栓付き遠心沈殿管に移し、窒素気流中で溶媒をほとんど揮散後、一定量( $E$ :mL) (通常1~10 mL) のアセトニトリルに再溶解したものをHPLC測定用試験液とする。大気濃度の算出は次のように行う。

**ソックスレー抽出の場合**

$$C = \frac{(M_s - M_t)}{V_{20}} \times \frac{E \times V_e' \times S}{v \times v_e' \times s} \times 1000 \quad \dots\dots\dots \text{式 (5')}$$

**超音波抽出の場合**

$$C = \frac{(M_s - M_t)}{V_{20}} \times \frac{E \times V_e \times S}{v \times v_e' \times s} \times 1000 \quad \dots\dots\dots \text{式 (6')}$$

(注27) 試料採取をPTFEフィルタで行ったときの抽出液では、PTFEフィルタから剥がれた粉じんがジクロロメタン上に浮いて、遠心沈殿処理でも粉じんが沈殿しないことがある。遠心沈殿処理の代わりに、PTFEフィルタで抽出液をろ過してもよい。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28) 標準系列の濃度は、一例を示したが、大気中の各PAHsの濃度により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29) この操作は試料測定に先立って行い、B[a]Pの操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値を超える場合には、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34)

(注30) 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( $10s$ :大気濃度への換算値)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、5の(2)の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、第1部第1章の図1の精度管理の概要を参照のこと。(注34)

(注31) 感度の変動は、±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超えて変動する場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料を再測定する。

(注32) 定量下限値以上の濃度の各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±15%以内であることを確認する）。差が大きい時には、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。

(注33) この定量下限値が目標定量下限値より大きい時には、試薬、器具、機器等をチェックして、目標定量下限値以下になるように調整する。（注34）

(注34) ベンゾ[a]ピレンの目標定量下限値は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成23年3月 環境省）の第1部第1章の表3に示すように、0.011 ng/m<sup>3</sup>である。その他のPAHsについては基準値等が定められていないが、ベンゾ[a]ピレンが0.011 ng/m<sup>3</sup>で測定できる測定条件において、ベンゾ[a]ピレンとその他のPAHsとのHPLCでの相対的な感度（測定波長にもよるが）から判断して、概ね次に示す濃度が測定できる。

インデノ[1, 2, 3-c, d]ピレン：0.2 ng/m<sup>3</sup>

ジベンゾ[a, h]アントラセン：0.03 ng/m<sup>3</sup>

ジベンゾ[a, e]ピレン：0.2 ng/m<sup>3</sup>

ジベンゾ[a, h]ピレン：0.2 ng/m<sup>3</sup>

ジベンゾ[a, i]ピレン：0.2 ng/m<sup>3</sup>

ジベンゾ[a, l]ピレン：0.2 ng/m<sup>3</sup>

ベンゾ[e]ピレン：0.2 ng/m<sup>3</sup>

ベンゾ[b]フルオランテン：0.06 ng/m<sup>3</sup>

ベンゾ[j]フルオランテン：0.3 ng/m<sup>3</sup>

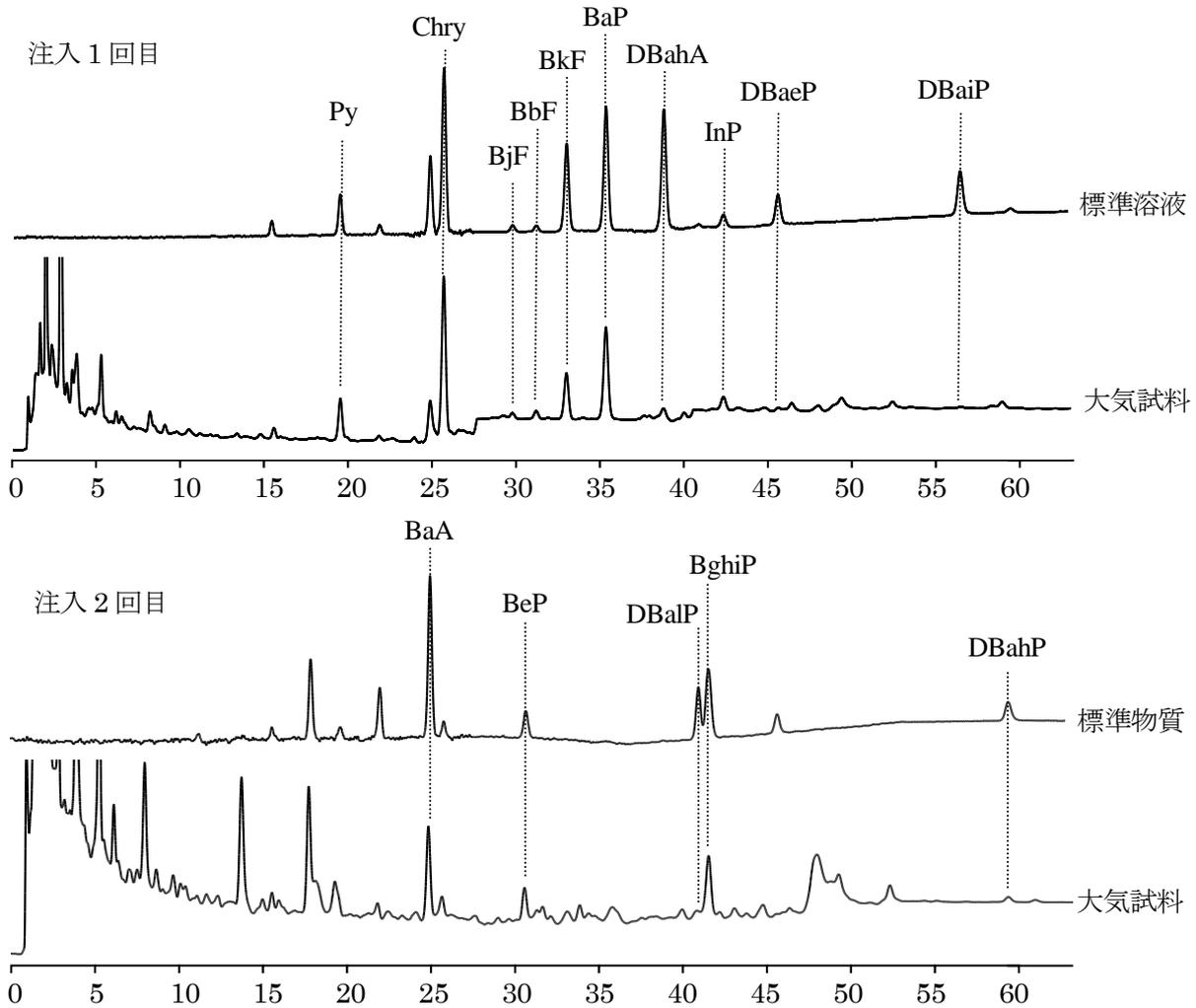
ベンゾ[k]フルオランテン：0.03 ng/m<sup>3</sup>

ベンゾ[ghi]ペリレン：0.06 ng/m<sup>3</sup>

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]ピレン等は環境大気中の濃度が低く、上記の定量下限値では検出が難しいので、これらを測定するには、ハイボリウムエアサンプラでの採取、分析に供するフィルタ使用面積の増加、試験液の濃縮、HPLCへの大量注入等の対応をすると、大気試料から検出できる可能性がある。

(備考1) ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般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。これと同等以上のものは用いてよい。

参考資料 1 多成分PAHsの同時分析例 (検出波長を変えて2回注入・分析)



カラム : Inertsil ODS-P (4.6 mmφ\*250 mm, 5 μm)、オーブン : 40°C

溶離液 : アセトニトリル : 水 = 60 : 40 (0-4 min)

60→100 : 40→0 (4-55 min)

100 : 0 (55-65 min)

流量 : 1.5mL/min、(カラム圧 : 開始時160 kgf/cm<sup>2</sup>)

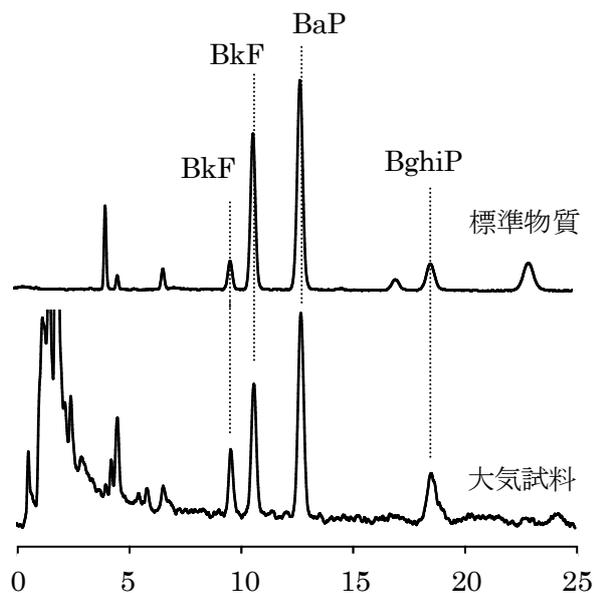
注入量 : 標準物質(0.25ng程度(10ng/mL程度\*25μL))、大気試料(約5m<sup>3</sup>分)

注入1回目	励起波長	蛍光波長	注入2回目	励起波長	蛍光波長
0-23.5 min	320 nm	391 nm	0-27.6 min	275 nm	432 nm
-27.7 min	265 nm	381 nm	-37.0 min	330 nm	379 nm
-32.3 min	314 nm	509 nm	-53.0 min	385 nm	419 nm
-37.0 min	365 nm	410 nm	-65.0 min	440 nm	510 nm
-40.5 min	286 nm	397 nm			
-44.3 min	314 nm	509 nm			
-53.0 min	371 nm	416 nm			
-65.0 min	392 nm	435 nm			

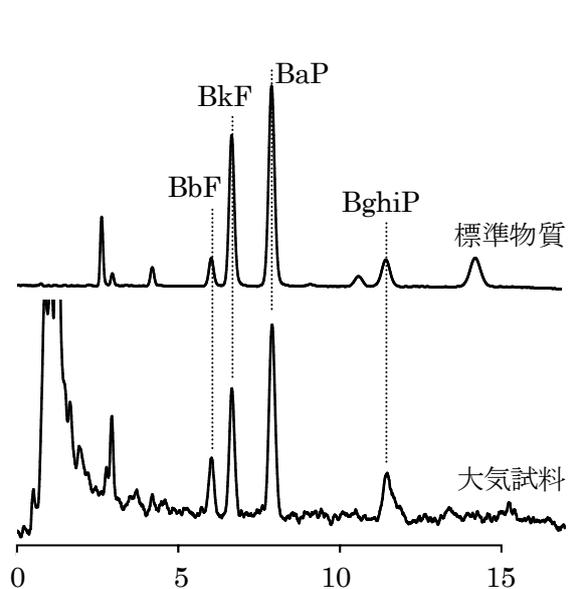
※測定波長の切り替えの制約のため、本文で示した波長と異なるPAHもある。

Py : ピレン、Chry : クリセン、BaA : ベンゾ[a]アントラセン、BjF : ベンゾ[j]フルオランテン、  
BeP : ベンゾ[e]ピレン、BbF : ベンゾ[b]フルオランテン、BkF : ベンゾ[k]フルオランテン、  
BaP : ベンゾ[a]ピレン、DBahA : ジベンゾ[a,h]アントラセン、DBalP : ジベンゾ[a,l]ピレン、  
BghiP : ベンゾ[ghi]ペリレン、InP : インデノ[1,2,3-c,d]ピレン、DBaeP : ジベンゾ[a,e]ピレン、  
DBaiP : ジベンゾ[a,i]ピレン、DBahP : ジベンゾ[a,h]ピレン

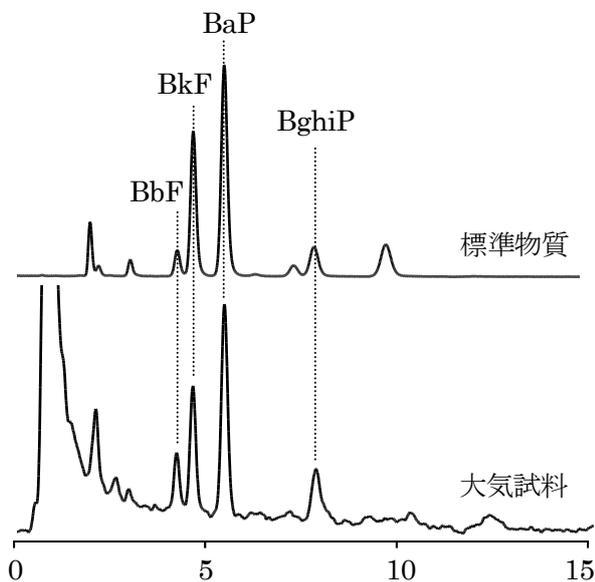
参考資料2 異なるカラムサイズによるベンゾ[a]ピレン等の分離



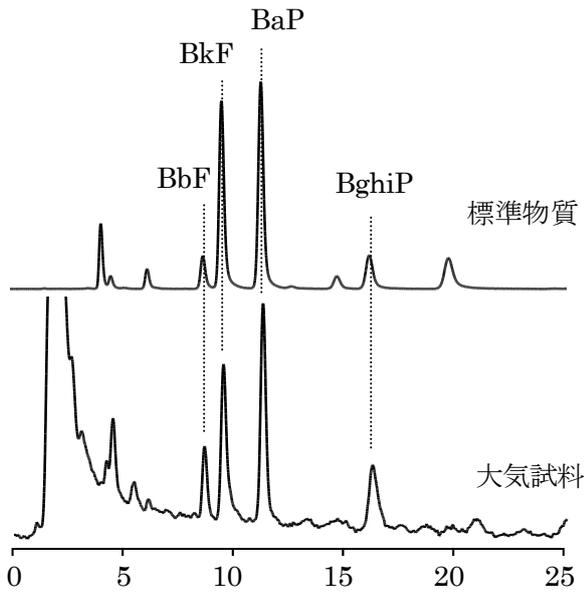
カラム : Inertsil ODS-P,  
 (4.6 mm φ \* 250 mm, 5 μm)  
 カラムオープン : 40°C  
 溶離液 : アセトニトリル : 水 = 85:15  
 流量 : 1.5 mL/min、(カラム圧 : 90 kgf)  
 注入量 : 標準物質 (0.25 ng程度)  
 大気試料 (約0.3 m<sup>3</sup>分)  
 検出波長 : 励起365 nm、蛍光410 nm



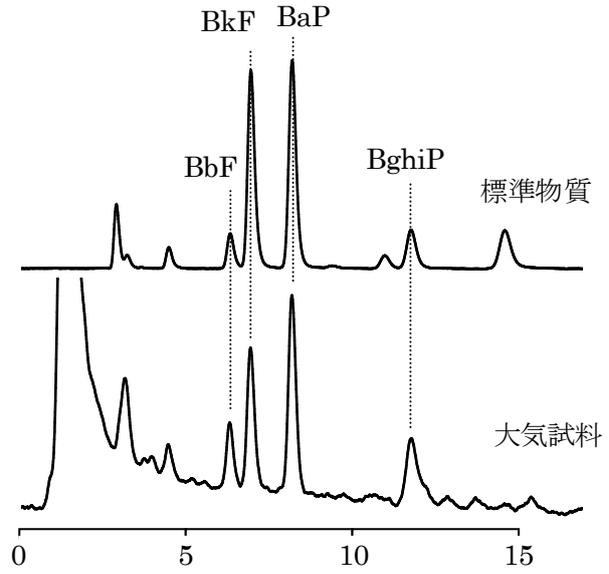
カラム : Inertsil ODS-P,  
 (4.6 mm φ \* 150 mm, 5 μm)  
 カラムオープン : 40°C  
 溶離液 : アセトニトリル : 水 = 85:15  
 流量 : 1.5 mL/min、(カラム圧 : 75 kgf)  
 注入量 : 標準物質 (0.25 ng程度)  
 大気試料 (約0.1 m<sup>3</sup>分)  
 検出波長 : 励起365 nm、蛍光410 nm



カラム : Inertsil ODS-P,  
 (2.1 mm φ \* 250 mm, 5 μm)  
 カラムオープン : 40°C  
 溶離液 : アセトニトリル : 水 = 80:20  
 流量 : 0.8 mL/min、(カラム圧 : 168 kgf)  
 注入量 : 標準物質 (0.25 ng程度)  
 大気試料 (約0.1 m<sup>3</sup>分)  
 検出波長 : 励起365 nm、蛍光410 nm

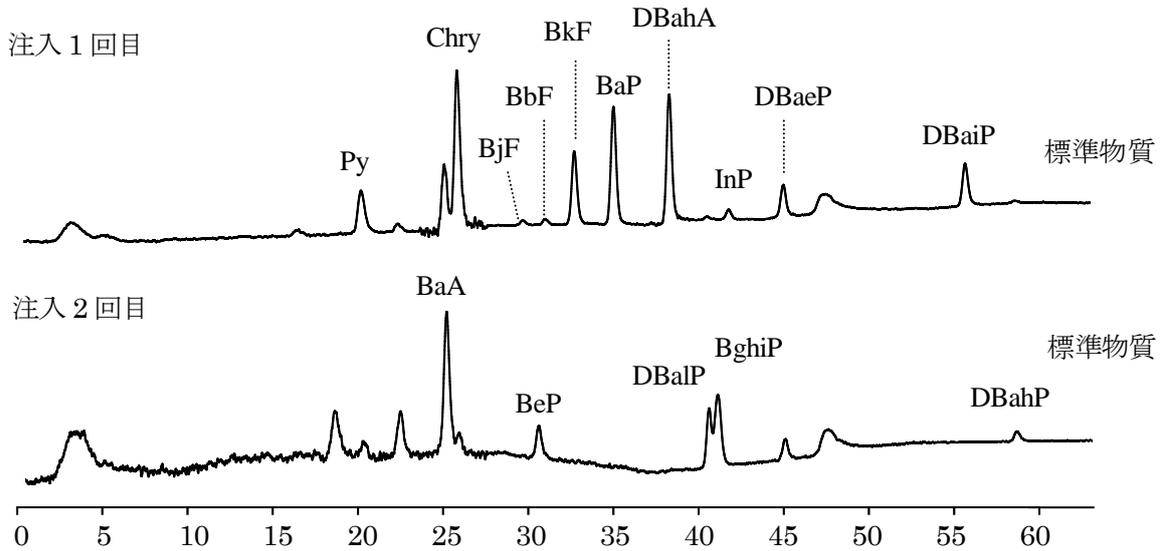


カラム：Inertsil ODS-P、  
(2.1 mm φ\*250 mm, 3 μm)  
カラムオープン：40℃  
溶離液：アセトニトリル：水 = 88:12  
流量：0.35 mL/min、(カラム圧：180 kgf)  
注入量：標準物質 (0.25 ng程度)  
大気試料 (約0.1 m<sup>3</sup>分)  
検出波長：励起365 nm、蛍光410 nm



カラム：Inertsil ODS-P、  
(2.1 mm φ\*150 mm, 3 μm)  
カラムオープン：40℃  
溶離液：アセトニトリル：水 = 85:15  
流量：0.35 mL/min、(カラム圧：130 kgf)  
注入量：標準物質 (0.25 ng程度)  
大気試料 (約0.1 m<sup>3</sup>分)  
検出波長：励起365 nm、蛍光410 nm

参考資料3 大量注入による多成分測定のカロマトグラム



標準物質の注入量を0.25 ng/mL\*500 μLとし、移動相のアセトニトリルのラインに注入。  
その他の分析条件は、参考資料1と同じである。

