

第3部 有機化合物のフィルタ採取による測定方法.....	1
第1章 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.....	1
フィルタ捕集-高速液体クロマトグラフ法.....	1
1 測定方法の概要.....	1
2 試薬.....	1
3 器具及び装置.....	2
4 試料採取及び試験液の調製.....	6
5 試験操作.....	9
6 検出下限値、定量下限値の測定.....	11
7 濃度の算出.....	11

第3部 有機化合物のフィルタ採取による測定方法

第1章 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。精度管理の概要は本マニュアルの第1部第1章の図1（(1-1) 35）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

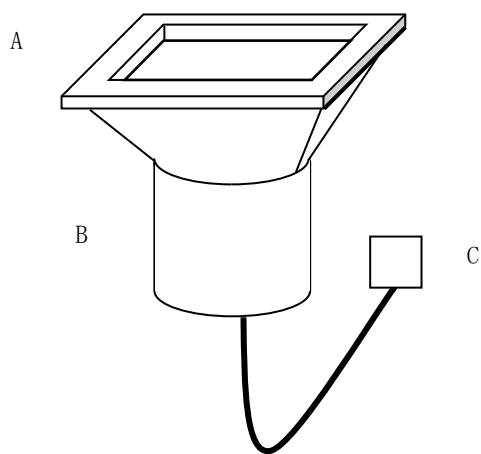
(1) 試料採取装置

1) ハイポ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

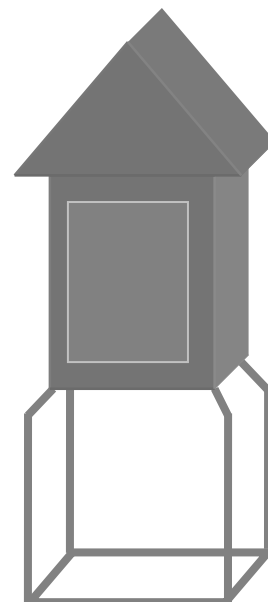


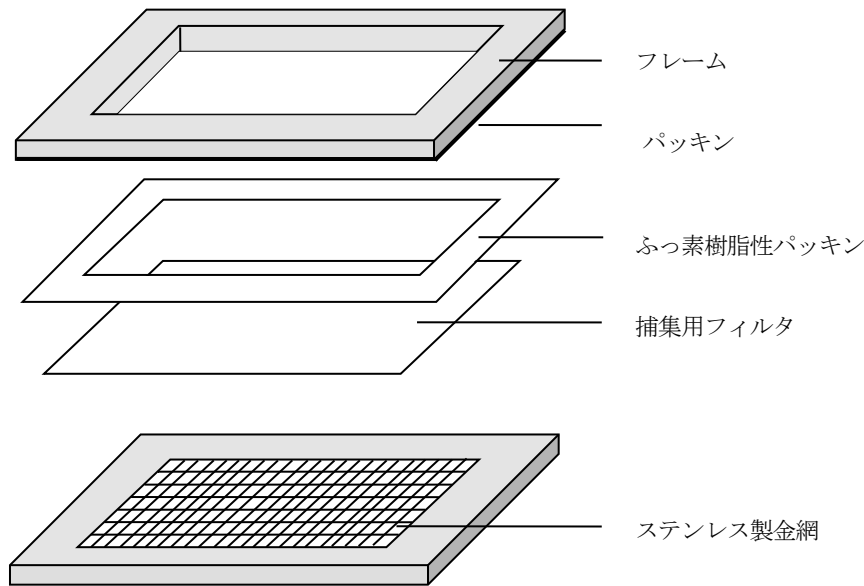
図1 ハイポリウムエアサンプラの例

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 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^3/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^3/min の範囲を0.05 m^3/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、漏れのないように装着できるもの。

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（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。

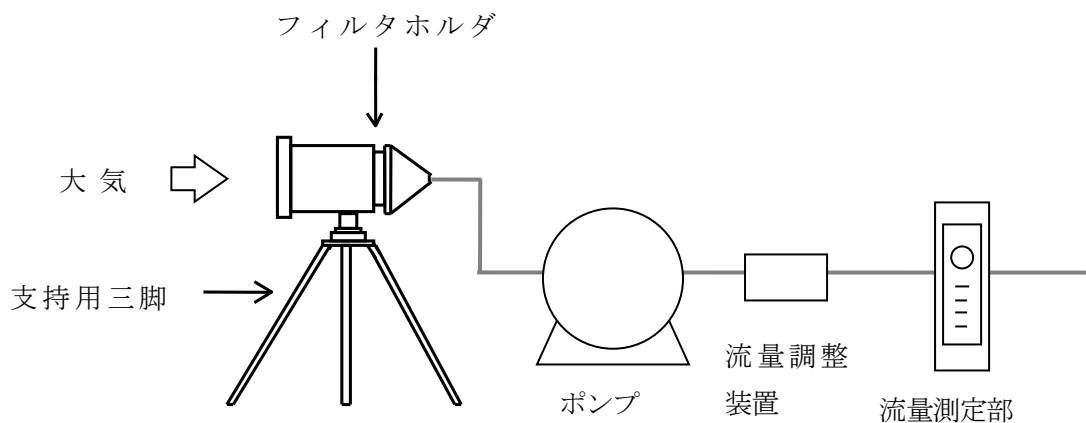


図3 ローボリウムエアサンプラの例

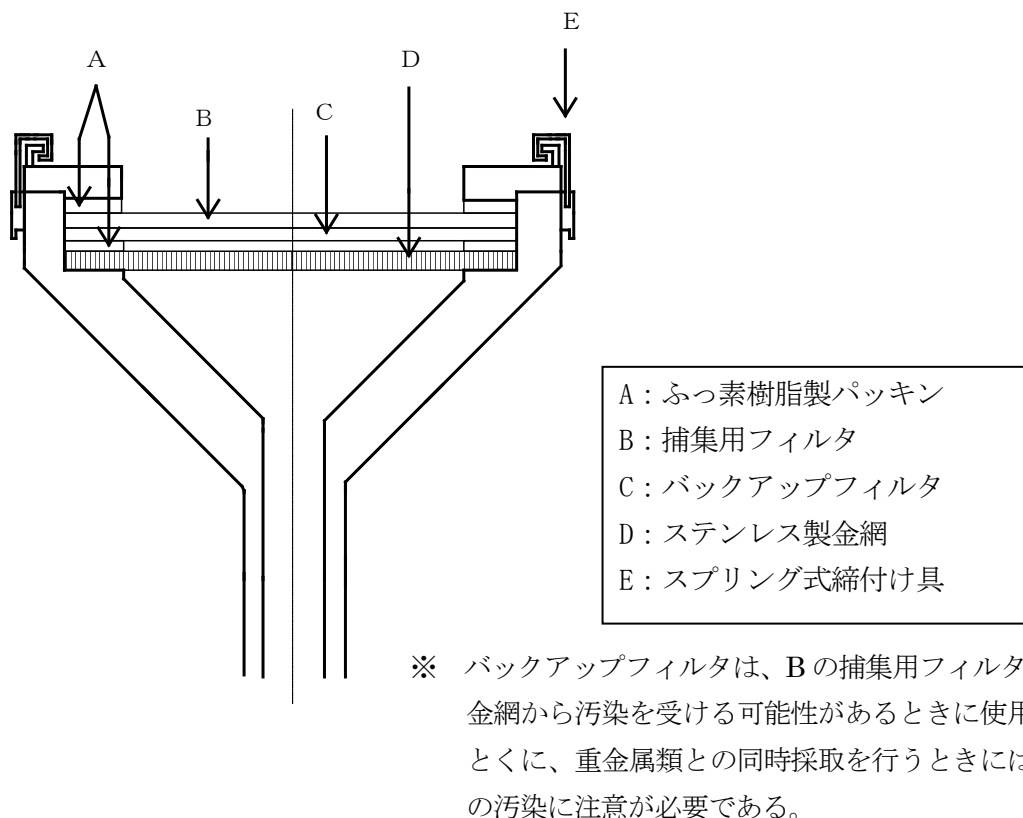


図4 フィルタホルダの組立例

(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 μ L又は20 μ 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 μL 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 μL 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 μm ）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ェント分析を行う。

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 m^3/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} (m³) 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°C、101.3kPaにおける捕集量 (m³)
 (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 (m³/min)
- F_e : 終了時の流量 (m³/min)
- S_t : 捕集時間 (min)
- t : 試料採取時の平均気温 (°C) (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 (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。
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 μ 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。
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 μ 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_s-M_t)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/m³)
- M_s : 5の(2)で得たHPLCに注入した試験液中の各PAHsの量 (ng)
- M_t : 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。
- V₂₀ : 20°C、101.3 kPaにおける試料捕集量 (m³) (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 (cm²)
- s : 測定に用いたフィルタ面積 (cm²)
- V_e : 4の(2)の b)の①で用いた抽出液量 (mL)
- v_e : 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こしにくく、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（本マニュアルの第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

が流入する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(°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_e' :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。

(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、本マニュアルの第1部第1章の表3((1-1)14)に示すように、0.011 ng/m³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/m³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/m³

ジベンゾ[a, h]アントラセン : 0.03 ng/m³

ジベンゾ[a, e]ピレン : 0.2 ng/m³

ジベンゾ[a, h]ピレン : 0.2 ng/m³

ジベンゾ[a, i]ピレン : 0.2 ng/m³

ジベンゾ[a, l]ピレン : 0.2 ng/m³

ベンゾ[e]ピレン : 0.2 ng/m³

ベンゾ[b]フルオランテン : 0.06 ng/m³

ベンゾ[j]フルオランテン : 0.3 ng/m³

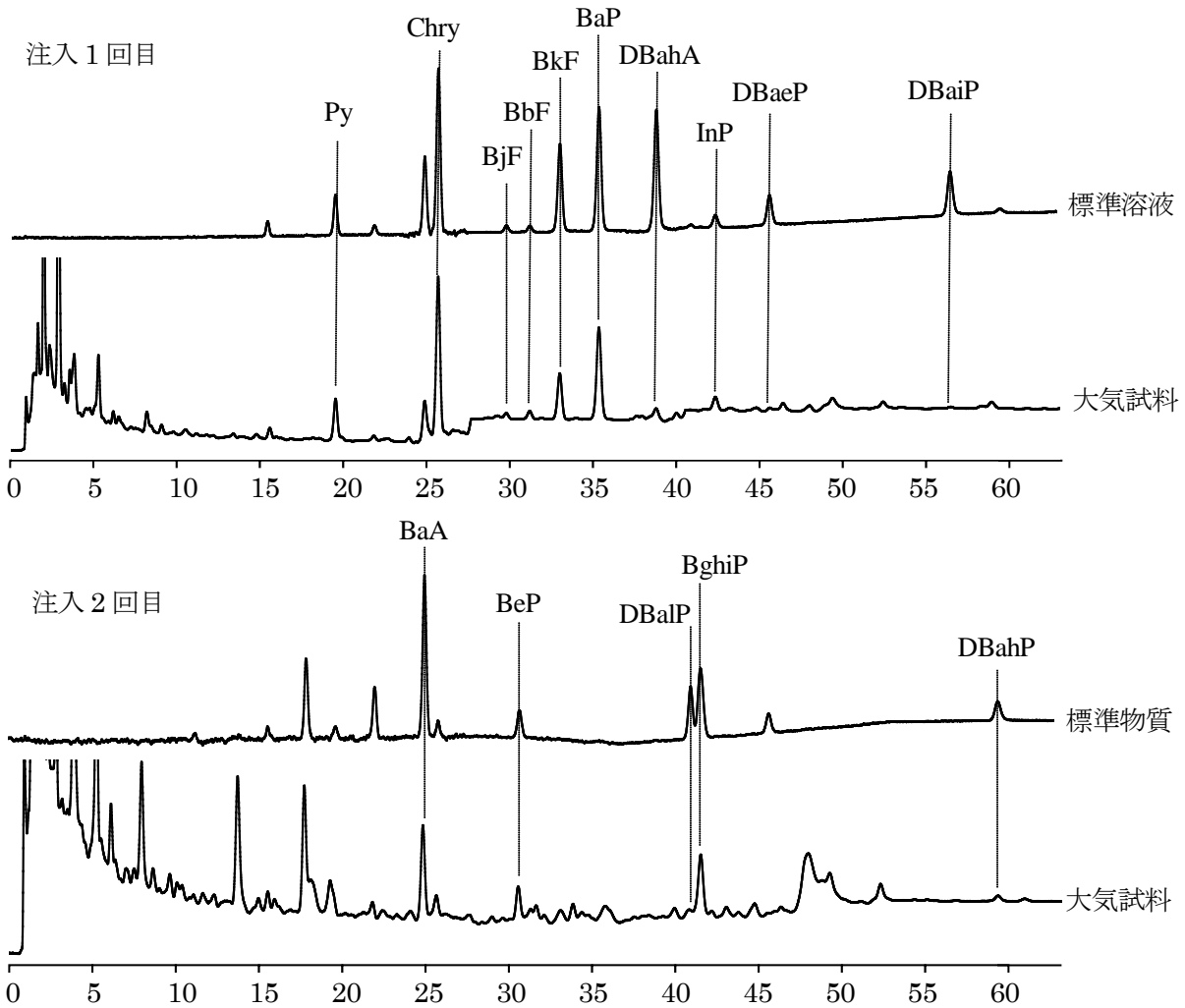
ベンゾ[k]フルオランテン : 0.03 ng/m³

ベンゾ[ghi]ペリレン : 0.06 ng/m³

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 mm φ*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/cm²)

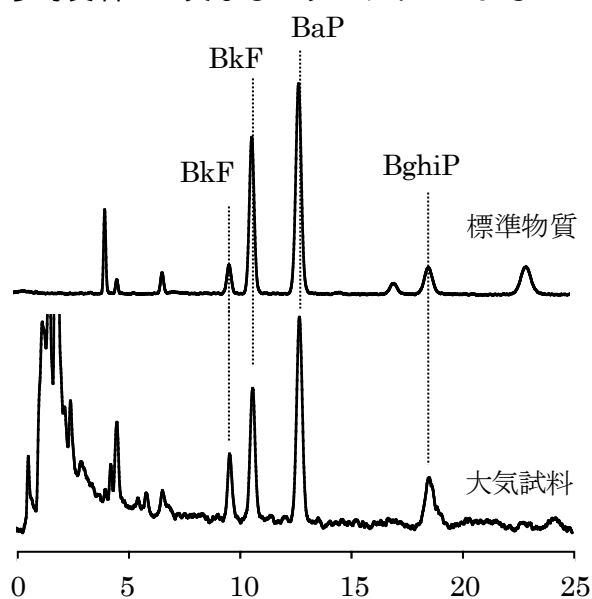
注入量 : 標準物質 (0.25ng程度 (10ng/mL程度*25μL))、大気試料 (約5m³分)

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			

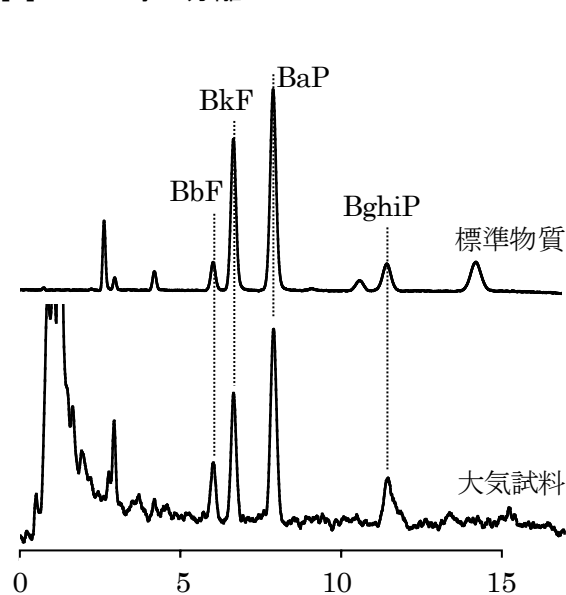
※測定波長の切り替えの制約のため、本文で示した波長と異なるPAHもある。

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

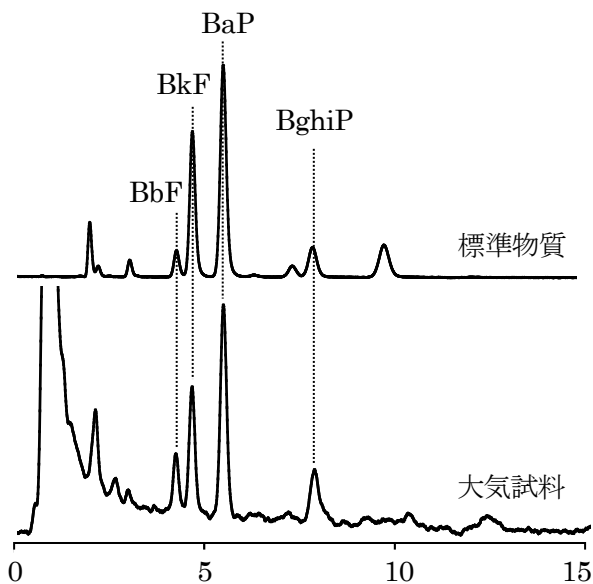
参考資料2 異なるカラムサイズによるベンゾ[a]ピレン等の分離



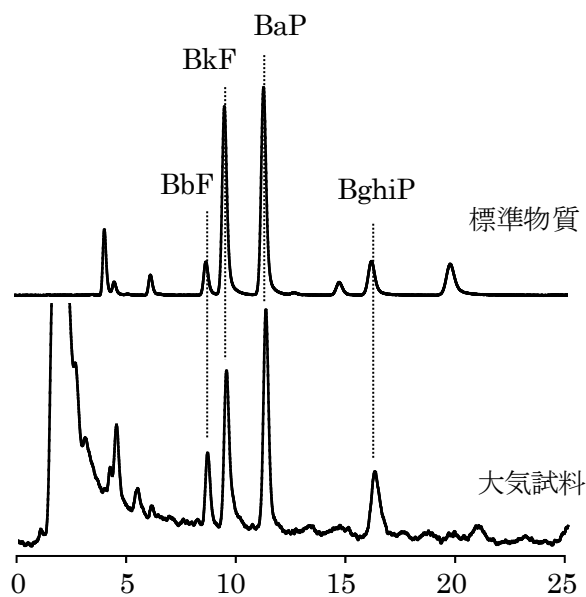
カラム：Inertsil ODS-P、
 (4.6 mm φ*250 mm, 5 μm)
 カラムオープン：40℃
 溶離液：アセトニトリル：水 = 85:15
 流量：1.5 mL/min、(カラム圧：90 kgf)
 注入量：標準物質 (0.25 ng程度)
 大気試料 (約0.3 m³分)
 検出波長：励起365 nm、蛍光410 nm



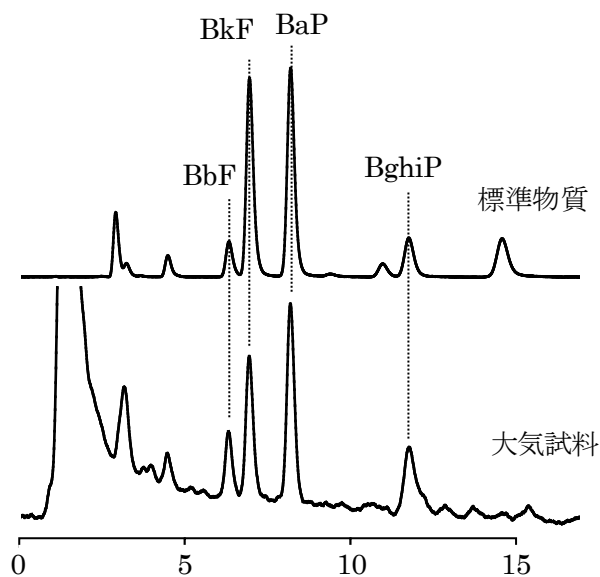
カラム：Inertsil ODS-P、
 (4.6 mm φ*150 mm, 5 μm)
 カラムオープン：40℃
 溶離液：アセトニトリル：水 = 85:15
 流量：1.5mL/min、(カラム圧：75 kgf)
 注入量：標準物質 (0.25 ng程度)
 大気試料 (約0.1 m³分)
 検出波長：励起365 nm、蛍光410 nm



カラム：Inertsil ODS-P、
 (2.1 mm φ*250 mm, 5 μm)
 カラムオープン：40℃
 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 m³分)
 検出波長：励起365 nm、蛍光410 nm

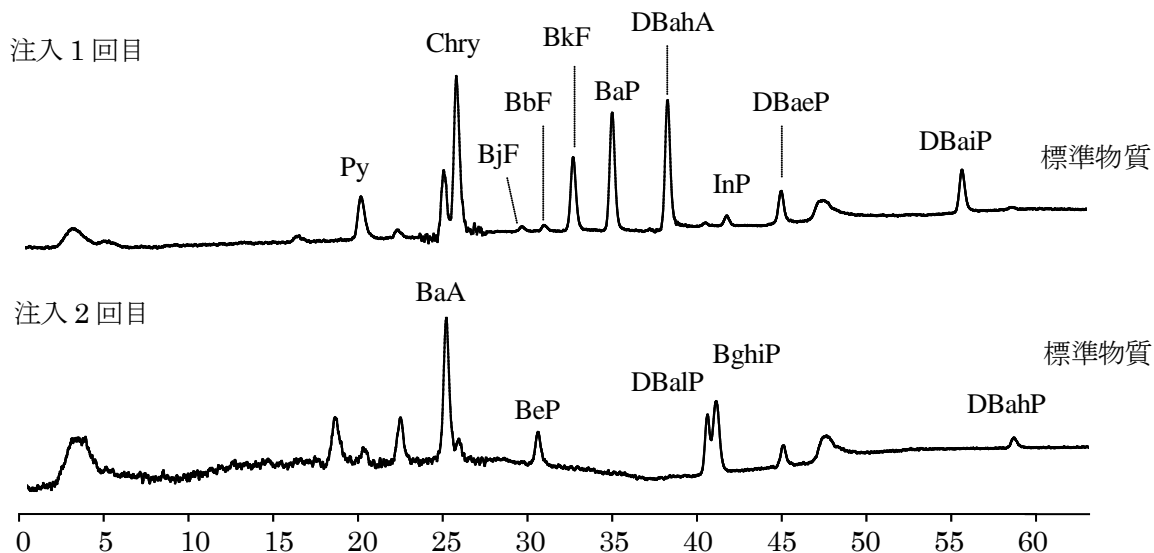


カラム：Inertsil ODS-P、
(2.1 mm φ*250 mm, 3 μm)
カラムオープン：40℃
溶離液：アセトニトリル：水 = 88:12
流量：0.35 mL/min、(カラム圧：180 kgf)
注入量：標準物質 (0.25 ng程度)
大気試料 (約0.1 m³分)
検出波長：励起365 nm、蛍光410 nm



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 m³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。