

## 第 5 章

### 【6】 多環芳香族炭化水素分析方法 (HPLC 法及び GC-MS 法)



第5章  
【6】多環芳香族炭化水素分析方法  
(HPLC 法及び GC-MS 法)

目 次

1. 概要	1
2. HPLC 分析法	2
2.1 装置及び器具	2
2.2 試薬類	2
2.3 試料液の調整	3
2.4 分析操作	6
2.5 HPLC による濃度の算出	9
3. GC-MS 分析法	10
3.1 装置及び器具	10
3.2 試薬類	10
3.3 試料液の調製	11
3.4 分析操作	14
3.5 GC-MS 測定による濃度の算出	16
4. 精度管理	16
4.1 検出下限値、定量下限値の測定	16
4.2 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正等	17
4.3 2重測定	17
4.4 装置の感度変動	18
4.5 回収率	18
4.6 既知濃度試料の測定	19
4.7 精度管理の概要	20
5. 参考文献	22



第5章  
【6】多環芳香族炭化水素分析方法  
(HPLC法及びGC-MS法)

1. 概要

本法は、ローボリュームエアサンプラ (LV) などを用いて約 24 時間空気を吸引し、採取された大気浮遊粒子に含まれる多環芳香族炭化水素(PAH)類を測定する方法を記したものである(注 1)。即ち、この方法はろ紙上に捕集された大気浮遊粒子から PAH 類をジクロロメタン(注 2)等で抽出した後、必要に応じてクリーンアップを行い、HPLC 蛍光検出法(HPLC)或いはガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS) で測定する方法を中心に記述してある。HPLC で測定する場合は、測定対象 PAH の適切な励起波長と蛍光波長を設定し、得られたクロマトグラムから検量線法を用いて定量を行う。また、GC-MS で測定する場合には、抽出時にサロゲート(注 22)を添加し、それを内標準物質とする内標準法を用いて定量を行う。また本法における精度管理については 4 項以降に示してある。

本マニュアルにおける PAH 測定の概要を図 1-1 に示す。

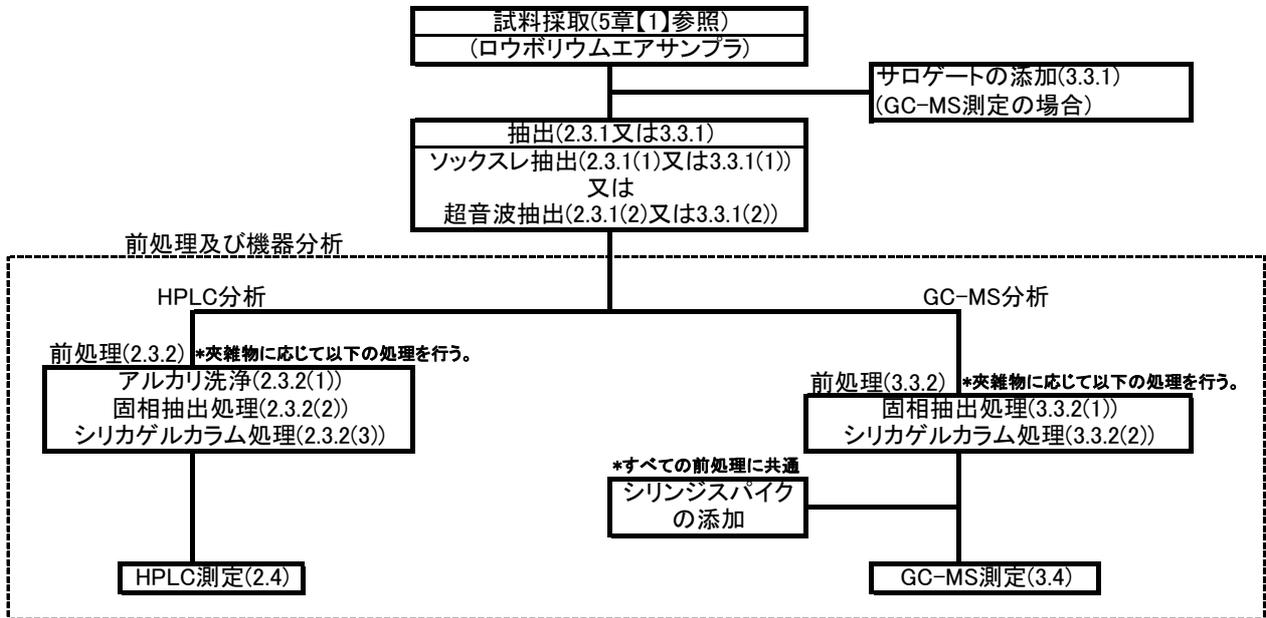


図 1-1 大気浮遊粒子状物質中 PAH 類の測定方法(概要)

\* 括弧内は参照項を示す。

## 2. HPLC 分析法

### 2.1 装置及び器具

#### 2.1.1 抽出装置、器具

大気浮遊粒子試料の抽出操作には次の装置を用いる。

- (1)超音波抽出装置
- (2)ソックスレー抽出装置 150mL 用或いは同等の機能を有するもの(注 3)
- (3)ベルトポンチ 47mm φ など
- (4)遠心分離器 3000rpm 以上の運転が可能なもの。
- (5)遠心沈殿試験管  
共栓付き又はねじ口のもので遠心力に耐え得るもの。
- (6)濃縮装置  
クデルナ・ダニッシュ (KD) 濃縮装置又はロータリーエバポレータ及び窒素ガス濃縮装置。

#### 2.1.2 前処理装置、器具

大気浮遊粒子試料の抽出操作には次の装置を用いる。

- (1)固相抽出カートリッジ  
固定相にシリカゲルを用いた市販の前処理・固相抽出用カートリッジまたはシリンジ型カラムを用いる。通常、充填量として 700mg 程度のものを用いる(注 4)。
- (2)カラムクロマト管  
内径 10mm×長さ 300mm 程度のガラス製のもので、少量のガラスウールを詰め、活性化したシリカゲル 3g を n-ヘキサンで湿式充てんし、更に 1g の無水硫酸ナトリウムを積層して用いる。
- (3)濃縮装置  
クデルナダニッシュ (KD) 濃縮装置またはロータリーエバポレータを用いる。

#### 2.1.3 分析装置

大気浮遊粒子中 PAH の HPLC 測定では以下の装置を用いる。

- (1)送液ポンプ  
定流量精度が良く、必要な圧力が得られ、脈流が小さく、また、流量の調節が可能なものを用いる。
- (2)試料導入装置  
試験液 10~30 μ L 程度を、カラムに定量的に注入できるものを用いる。
- (3)分離カラム  
内径 3~5mm、長さ 15~25cm のステンレス管にオクタデシルシリル基 (ODS) を化学結合したシリカゲル (粒径 5~10 μ m) を充てんしたものなどで、理論段数がカラム 1 本当たり 10000 以上あるものを用いる。
- (4)検出器  
波長可変型の蛍光検出器で、適切な検出波長、例えば励起波長 365nm、蛍光波長 410nm などに設定できるものを用いる。
- (5)カラム恒温槽  
温度制御範囲が 20°C (室温) ~50°C 程度で、HPLC 測定において最適な温度条件にカラム温度を設定・維持できるものを用いる。
- (6)マイクロシリンジ  
容量 50 μ L 程度のものを用いる。

## 2.2 試薬類

- (1)ジクロロメタン

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

(2)n-ヘキサン

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

(3)トルエン

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

(4)精製水

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

(5)水酸化ナトリウム

試薬特級以上のものを用いる。

(6)5%水酸化ナトリウム水溶液

水酸化ナトリウムを 5%(w/w)になるように精製水に溶解したものを用いる。

(7)硫酸ナトリウム

残留農薬試験用を用いる。

(8)シリカゲル

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

(9)アセトニトリル

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

(10)移動相

アセトニトリル : 水 = 85 : 15(v/v) (注 5) 脱酸素したものを用いる(注 6)。又は、これと同等の分析が可能なもの(注 7)。

(11)標準物質

①標準物質

ベンゾ[a]ピレン (B[a]P) は純度 95%以上のものを用いる。その他の標準物質についても同様である。

②標準原液 (0.1 mg/mL)

B[a]P 10 mg をジメチルスルホキサイド、アセトニトリルあるいはトルエンに溶解して全量を 100 mL とする。その他の標準物質においても同様に調製する(注 8)。

③標準試料(SMR)

測定対象成分の濃度が認証された試料を用いる(注 9)。

(12)円筒ろ紙

分析対象 PAH 類などの分析妨害成分が吸着していないこと、またそれらの溶出が無いこと。使用前に溶媒で洗浄を行うか加熱処理を行い、妨害成分を予め取り除いておく(注 2)。

## 2.3 試料液の調製

### 2.3.1 抽出

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

類の分解等为了避免のため、各操作はできるだけ遮光下で行う。図 2.3-1 に大気浮遊粒子中の PAH 類の測定方法(HPLC 法)のフローを示す。

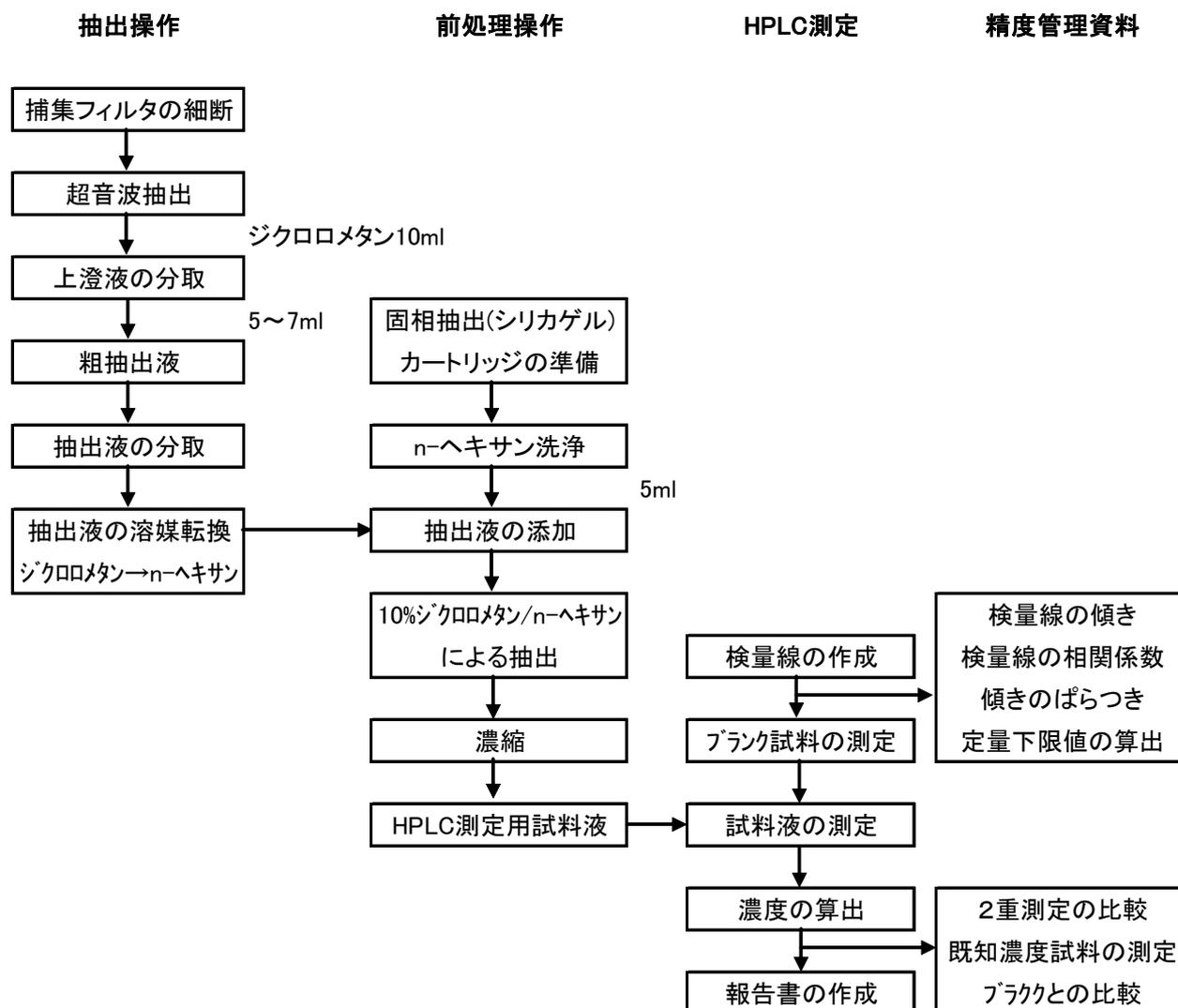


図 2.3-1 大気浮遊粒子中の PAH 類の HPLC 分析法  
(固相抽出法を用いた場合の概要)

(1)ソックスレー抽出

- ①捕集フィルタ試料からベルトポンチ、カッターなどを用いて分析に用いる試料を切りぬき(注 11)、円筒ろ紙に入れ、ソックスレー抽出部に入れる。
- ②これにジクロロメタン(抽出器の大きさに応じて適量)を加え、少なくとも、3~4 回転/時間で 16 時間以上(注 12)のソックスレー抽出を行う。
- ③抽出後、抽出液と抽出容器を洗った洗液を合わせ、一定の溶液量とし、これを粗抽出液とする。  
この粗抽出液の全部或いは一部(注 11)を前処理用試料とする。

(2)超音波抽出

- ①捕集フィルタ試料からベルトポンチ、カッターなどを用いて分析に用いる試料を切りぬき、折りたたむかもしくは必要に応じてよく洗浄したハサミ等を用いて小さく刻んだ後、共栓付き又はねじ口遠心沈殿管 (10mL) に入れる。

- ②これにジクロロメタン 10 mL を加え、共栓又はねじ口を上からシールテープ等で固定する。超音波抽出装置内で 10 分間超音波を照射した後、生じた気泡を軽く振って除き、更に 10 分間超音波を照射する。
- ③この抽出液を 3000 rpm で 10 分間遠心沈殿処理をした後、ホールピペットでその上澄みを一定量(例えば、7 mL)抜き取り、別の共栓付き又はねじ口試験管に移す。この抽出液の全部或いは一部(注 11)を前処理用試料とする。

### 2.3.2 前処理

大気浮遊粒子には PAH 以外にも多くの夾雑物が含まれており、PAH 類の精度の高い分析を行うためには、夾雑成分を除くための前処理が必要となる場合がある。例えば、沿道で採取した試料のように夾雑物が多い場合には、1 回の前処理では処理できないことがある。

夾雑物の量に応じてアルカリ洗浄、固相抽出(シリカゲル)、シリカゲルカラム処理等を行う。一般的に夾雑物による妨害が少ないと想定される場合にはアルカリ洗浄、夾雑物がやや多い場合は固相抽出(シリカゲル)、夾雑物が多く含まれる場合はシリカゲルカラム処理が行われている。本マニュアルにおいても 3 法について記述しているが、これらの前処理操作はあらかじめ同一条件で標準物質を添加し、目的とする画分に測定対象 PAH 類が、90%以上回収されていることを確認しておく必要がある(注 13)。

#### (1)アルカリ処理

- ①粗抽出液の一部又は全部に 5%水酸化ナトリウム水溶液 3mL を加え、ラボミキサで約 1 分間激しく攪拌した後、3000rpm で 15 分間遠心沈殿処理する。
- ②ジクロロメタン相を別の遠心沈殿管に移し、これに硫酸ナトリウムを少量加えて振り混ぜ脱水後、その 3mL を共栓付試験管に取り弱い窒素气流を吹き付けて溶媒をゆっくりと留去する(注 15)。
- ③アセトニトリルを加えて全量を 1mL とし、攪拌した後、HPLC 測定用試験液とする。

#### (2)固相抽出処理

- ①粗抽出液を 1mL 以下の n-ヘキサン溶液にする(注 16)。
- ②固相抽出カートリッジを n-ヘキサン 10mL で洗浄する(コンディショニング)。
- ③固相抽出カートリッジに粗抽出液 1mL を注入し、さらにその n-ヘキサンによる洗液を加える。
- ④ジクロロメタン：n-ヘキサン=1:9 (v/v)6mL を用いて、1mL/min 程度の流速で PAH 類を溶出する(注 14)。
- ⑤溶出液を 2mL 程度まで濃縮し、さらに弱い窒素ガスを上から吹き付けて溶媒をゆっくり留去する(注 15)。
- ⑥アセトニトリルを加えて全量を 1mL とし、1 分間激しく攪拌した後、シリンジフィルターでろ過し、HPLC 測定用試験液とする(注 17)。

#### (3)シリカゲルカラム処理

- ①粗抽出液を 1mL 以下の n-ヘキサン溶液にする(注 16)。
- ②カラムクロマトグラフィー用シリカゲルを 130°C で 3 時間以上活性化し、これをデシケーター内で放冷する。
- ③活性化したシリカゲル 3g をビーカー内に測り取り、速やかに n-ヘキサンを加えスラリー状にする。
- ④カラムクロマト管にウールをつめ、予め n-ヘキサンで洗浄を行った後、少量の n-ヘキサンを加え、コックを閉じておく。また、リザーバータンク(上部の分液ロート或いはカラムヘッド)には n-ヘキサン 25mL を入れておく。
- ⑤クロマト管の上部にロートを置き、スラリー状にしたシリカゲルを一気にクロマト管に流し入れ、下部のコックを開け、溶媒を流しながらシリカゲルを詰める。気泡が入らないように注意しながら、内壁に付いたシリカゲルを洗い落とす。
- ⑥ほぼ、シリカゲルが沈殿したら、シリカゲルの上面 2~3cm 程度まで、n-ヘキサンを加えて(流し)、コックを閉める。

- ⑦カラムヘッドに硫酸ナトリウム 1g 程度を気泡が入らないように加え、さらに少量の n-ヘキサンで洗いこむ。
- ⑧n-ヘキサンを流しながら、硫酸ナトリウムの表面まで液面を下げる。
- ⑨シリカゲルカラムに粗抽出液 (n-ヘキサン溶液) 1mL を注入して流し、更に少量の n-ヘキサンで流し込み、硫酸ナトリウム表面まで液面を下げる。
- ⑩ n-ヘキサン 25mL で 2mL/min 程度の流速で洗浄する (この画分には脂肪族炭化水素分が含まれる)。この溶出液は、試料などの状態により溶出条件が変化してしまうことがあるため、分析が終了するまで保存する。
- ⑪次に、ジクロロメタン : n-ヘキサン = 1:9 (v/v) 25mL を、2mL/min 程度の流速で PAH 類を溶出する(注 14)。
- ⑫溶出液を濃縮装置を用いて 2mL 程度まで濃縮し、さらに弱い窒素ガスを上から吹き付けて溶媒をゆっくりと留去する(注 15)。
- ⑬アセトニトリルを加えて全量を 1mL とし、攪拌した後、シリンジフィルターでろ過し、HPLC 測定用試験液とする(注 17)。

## 2.4 分析操作

### 2.4.1 分析条件の設定と機器の調製

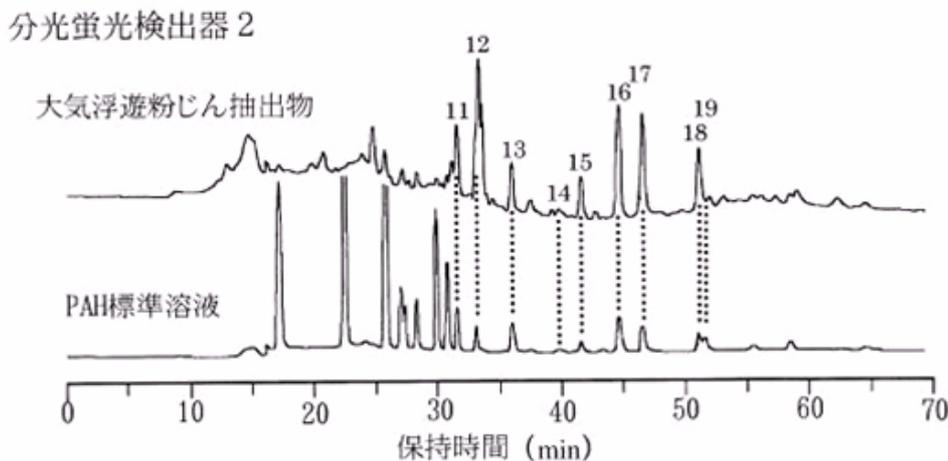
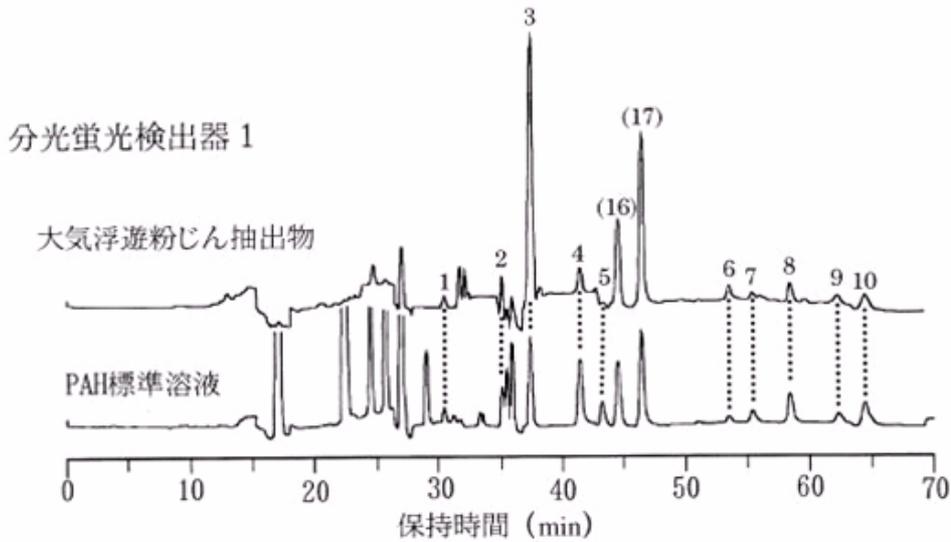
HPLC の測定における各 PAH の検出波長や保持時間は、前もって文献等による調査を行い、更に実際に測定し確認を行う。HPLC の分析条件として、以下に示す例は一般的なものであり、これを参考にして適宜設定すると良い。参考までに PAH 類 19 種類の検出波長の一例を表 2.4-1 に示す。

使用カラム	: ODS 系カラム 内径 4.6mm、長さ 25cm
移動相	: アセトニトリル : 水 = 85 : 15(v/v)
流量	: 1.0 mL/min
試料注入量	: 20 $\mu$ L
カラム温度	: 40 $^{\circ}$ C
検出器	: 蛍光検出器 (PAH の励起波長及び蛍光波長を参照 : 表 3.3.3①-7 2.4-1)

表 2.4-1 PHA 類の検出波長

化合物		励起波長 (nm)	蛍光波長(nm)
Fluoranthene	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	358	435
Pyrene	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	320	391
Chrysene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	265	381
Triphenylene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	258	355
Benz[a]anthracene	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	275	432
p-terphenyl	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	283	350
Perylene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	408	467
Benz[e]pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	275	396
Benz[b]fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	295	420
Benz[k]fluoranthene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	295	420
Benz[a]pyrene	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	295	420
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	300	500
Benz[g,h,i]perylene	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	295	400
Benz[b]Chrysene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	286	397
Picene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	286	397
Dibenz[a,h]anthracene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	286	397
Dibenz[a,c]anthracene	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	295	400
Coronene	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	302	445
Dibenz[a,e]pyrene	C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	286	397

グラジエント分析の例を図 2.4-1 に示す。



1. Fluoranthene, 2. p-Terphenyl, 3. Chrysene, 4. Perylene,  
 5. Dibenz[a,c]anthracene, 6. Indeno[1,2,3-cd]pyrene,  
 7. Dibenzo[a,e]pyrene, 8. Benzo[b]chrysene, 8. Picene, 10. Coronene,  
 11. Pyrene, 12. Triphenylene, 13. Benz[a]anthracene, 14. Benzo[e]pyrene,  
 15. Benzo(b)fluoranthene, 16. Benzo[k]fluoranthene, 17. Benzo[a]pyrene,  
 18. Benzo(ghi)perylene, 19. Dibenz[a,h]anthracene

HPLCの分離分析条件の一例

プレカラム：Wakosil-PAHs、4.6φ x 30 mm

分離カラム：Wakosil-PAHs、4.6φ x 250 mm

カラム温度：40℃

試料注入量：40~300 μl

移動相：メタノール：蒸留水

0- 5分 50：50

5-15分 65：35

15-30分 65：35→ 90：10

30-37分 90：10

37-51分 90：10→100：0

51-64分 100：0

検出器：分光蛍光検出器2台（直列に配置）

図 2.4-1 大気浮遊粉じん抽出物と PHA 標準溶液の HPLC クロマトグラムの一例  
 出典：生活環境中の汚染物質測定マニュアル【改訂版】（独立行政法人 環境再生保全機構）  
 第Ⅱ章分析法マニュアルⅡ-1 高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いた室内外空気中の  
 粒子状多環芳香族炭化水素 (PAH) の多成分分析法より転載

## 2.4.2 試料の分析

- (1)設定した条件で HPLC 及び蛍光検出器を稼働させ、約 1 時間程度空運転すると良い。この時、HPLC の流路に気泡が入らないように注意する。また波長変更やグラジエントなどが必要な場合、事前にタイムプログラムが正常に作動することを確認しておく。
- (2)最終試験液からマイクロシリンジで  $20\mu\text{L}$  を量り取り、HPLC に注入して測定を開始し、そのクロマトグラムを記録する。この時、オートインジェクターを用いても良い。
- (3)各 PAH の保持時間のピークについて、ピーク面積またはピーク高さを求める。
- (4)各 PAH のピーク面積またはピーク高さから、あらかじめ作成した検量線を元に注入した試験液中の各 PAH の量 ( $Q_s$  : ng) を求める。
- (5) $Q_s$  から空試験 (ラベルブランク又は操作ブランク) の結果( $Q_t$ )を差し引き、単位浮遊粒子量当り又は単位吸引量当たりの各 PAH の濃度を算出する。

## 2.4.3 検量線の作成

- (1)各 PAH の標準原液 ( $0.1\text{mg/mL}$ ) を  $1\sim 1000\text{ng/mL}$ (注 18)になるようにアセトニトリルで希釈し、標準濃度系列を作成する。この時、必要があれば、混合標準溶液を作成する。標準濃度系列はゼロを入れて 5 段階以上とする(注 19)。
- (2)調製した標準濃度系列の  $20\mu\text{L}$  を HPLC に注入・測定を行い、各 PAH のクロマトグラムを記録し、ピーク面積またはピーク高さを求める。
- (3)各 PAH の量とピーク面積またはピーク高さとの関係から検量線を作成する。

## 2.5 HPLC による濃度の算出

得られた結果から次式により大気試料中の各 PAH の濃度を算出する。

$$C = \frac{(Q_s - Q_t)}{V} \times \frac{(E \times S)}{(v \times s)} \times 1000$$

ここで、

C : 大気中の各 PAH の濃度( $\text{ng/m}^3$ )

$Q_s$  : HPLC に注入した試験液中の各 PAH の量 (ng)

$Q_t$  : トラベルブランク試験液中の各 PAH 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 : 試料捕集量 ( $\text{m}^3$ )

E : 試験液量 (mL)

v : HPLC への注入液量 ( $\mu\text{L}$ )

S : 試料を捕集したフィルタ面積 ( $\text{cm}^2$ )

s : 測定に用いたフィルタ面積 ( $\text{cm}^2$ )

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

$$C = \frac{(Q_s - Q_t)}{V} \times \frac{(E \times S \times V_e)}{(v \times s \times v'_e)} \times 1000$$

ここで、

$V_e$  : 抽出液量 (mL)

$v'_e$  : 分取した液量 (mL)

### 3. GC-MS 分析法

#### 3.1 装置及び器具

##### 3.1.1 抽出装置、器具

大気浮遊粒子試料の抽出操作には次の装置を用いる。

- (1)超音波抽出装置
- (2)ソックスレー抽出装置 150mL 用(注 3)。
- (3)ベルトポンチ 47mm φ など
- (4)遠心分離器 3000rpm 以上の運転が可能なもの。
- (5)遠心沈殿試験管  
共栓付き又はねじ口のもので、遠心力に耐えうるもの。
- (6)濃縮装置  
クデルナ・ダニッシュ (KD) 濃縮装置又はロータリーエバポレータ及び窒素ガス濃縮装置。

##### 3.1.2 前処理装置、器具

大気浮遊粒子試料の抽出操作には次の装置を用いる。

- (1)固相抽出カートリッジ  
固定相にシリカゲルを用いた市販の前処理・固相抽出用カートリッジ型又はシリンジ型カラムを用いる。
- (2)カラムクロマト管  
内径 10mm×長さ 300mm 程度のガラス製のもので、少量のガラスウールを詰め、活性化したシリカゲル 3g を n-ヘキサンで湿式充てんし、更に 1g の無水硫酸ナトリウムを積層して用いる。
- (3)濃縮装置  
クデルナダニッシュ (KD) 濃縮装置又はロータリーエバポレータ。

##### 3.1.3 分析装置

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

- (1)カラム恒温槽  
恒温槽の温度制御範囲が 35～350℃であり、測定対象 PAH 類の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムが可能なものを用いる。
- (2)キャピラリーカラム  
内径 0.25～0.32mm、長さ 25m～60m のキャピラリーカラムに膜厚 0.25μm 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などで、これと同等以上の性能を有するものを用いる。
- (3)試料導入部  
試験液 1μL 程度をカラムに全量又は大部分が入れられる構造のもの（スプリット/スプリットレス注入口、プログラム昇温気化注入（以降 PTV と省略）或いはオンカラム等）。
- (4)質量分析計(検出器)  
イオン化電圧 35～70V、電子衝撃イオン化法（以降 EI 法と省略）が可能で、選択イオン検出法（以降 SIM 検出法という）又はこれと同等の定量が可能なもの。
- (5)オートサンプラー  
1～2 μL を精度良く試料導入部に注入でき、かつ試料を汚染しないもの。
- (6)マイクロシリンジ  
容量 5 μL 或いは 10 μL 程度のもの。

#### 3.2 試薬類

大気浮遊粒子試料の抽出操作には次の試薬及び材料を用いる。

- (1)ジクロロメタン：HPLC 用又は残留農薬試験用などの純度の高いものを用いる。試料調製から

分析操作で用いた同液量を濃縮し GC-MS に注入した時、測定対象物質の保持時間にピークを与えない純度のものとする。

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

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

(4)硫酸ナトリウム：残留農薬試験用を用いる。

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

(6)標準物質

①標準物質：ベンゾ[a]ピレン (以降 B[a]P と略称) 等の標準物質は、できるだけ高純度(純度 95 %以上)のものを用いる。

②標準原液 (0.1 mg/mL)：標準物質 10 mg をジメチルスルホキシド、アセトニトリル或いはトルエンに溶解して全量を 100 mL とする。

③内部標準物質(サロゲート用)：d<sub>12</sub>-ベンゾ[a]ピレン(以下 d<sub>12</sub>-BaP) (注 20)

④内部標準物質(シリンジスパイク用)：d<sub>12</sub>-クリセン

⑤内部標準原液(サロゲート用) 0.2mg/mL：d<sub>12</sub>-BaP 5mg をトルエンに溶解し、25mL に定容したもので、本溶液 1mL 中には 200  $\mu\text{g}$  の d<sub>12</sub>-BaP が含まれる。

⑥内部標準原液(シリンジスパイク用) 0.2mg/mL：d<sub>12</sub>-クリセン 5mg をトルエンに溶解し、25mL に定容したもので、本溶液 1mL 中には 200  $\mu\text{g}$  の d<sub>12</sub>-クリセンが含まれる。

⑦内部標準溶液(サロゲート用)：4  $\mu\text{g/mL}$ (注 21)。内部標準原液(サロゲート用)2mL をトルエンで 100mL にする。

⑧内部標準溶液(シリンジスパイク用)：内標準原液(シリンジスパイク用)をトルエンで希釈して作成する。

⑨標準試料(SRM)：測定対象成分の濃度が認証された試料とする(注 9)。

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

### 3.3 試料液の調製

#### 3.3.1 抽出

環境大気中の浮遊粒子試料では、原則としてジクロロメタンを抽出溶媒としてソックスレー抽出又は超音波抽出法で捕集フィルタから PAH 類を抽出する(注 10)。一般に環境大気中の浮遊粒子試料では、どの抽出法を用いても抽出できるが、特にディーゼル粒子のような炭素含有量の多い浮遊粒子試料の場合は、ソックスレー抽出を用いる必要がある。また、抽出中の紫外線による PAH 類の分解等を避けるため、抽出操作はできるだけ遮光下で行う。また、GC-MS による測定精度を向上させるために、内標準物質としてサロゲート(注 22)を添加し測定結果を補正するとともに、回収率の測定等を行い分析の精度管理を行う。図 3.3-1 に大気浮遊粒子中の PAH 類の測定方法(GC-MS 法)のフローを示す。

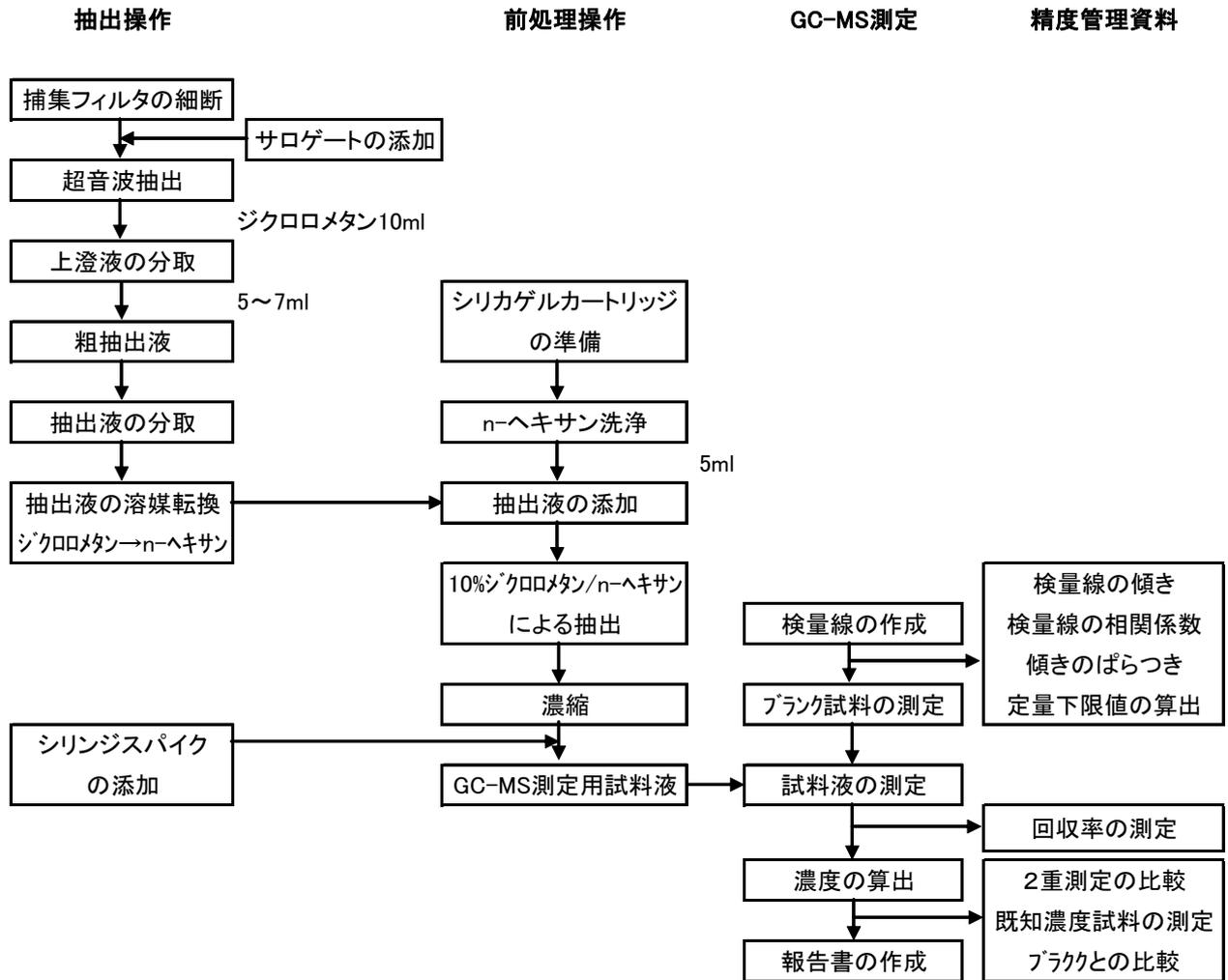


図 3.3-1 大気浮遊粒子中の PAH 類の GC-MS 分析法  
(固相抽出法を用いた場合の概要)

### (1)ソックスレー抽出

- ①捕集フィルタ試料からベルトポンチ、カッターなどを用いて分析に用いる試料を切りぬき(注 11)、円筒ろ紙に入れ、ソックスレー抽出部に入れる。
- ②サロゲート用内部標準物質を 1mL(注 23)添加する。
- ③これにジクロロメタン (抽出器の大きさに応じて適量)を加え、少なくとも 1 時間に 3~4 回転として 16 時間以上のソックスレー抽出を行う(注 12)。
- ④抽出後、抽出液と抽出容器を洗った洗液を合わせ、一定の液量とし、これを粗抽出液とする。この粗抽出液の全部或いは一部(注 21)を前処理用試料とする。

### (2)超音波抽出

- ①捕集フィルタ試料からベルトポンチを用いて分析に用いる試料を切りぬき、小さく刻んだ後、共栓付き遠心沈殿管 (10mL) に入れる。
- ②サロゲート用内部標準物質 1mL(注 23)を添加する。
- ③これにジクロロメタン 10 mL(一定量)を加え、共栓またはねじ口を上からシールテープ等で固定する。超音波抽出装置内で 10 分間超音波を照射した後、生じた気泡を除き、更に 10 分間超音波を照射する。
- ④この抽出液を 3000 rpm で 10 分間遠心沈殿処理をした後、ホールピペットでその上澄みを一定量(例えば、5 mL)抜き取り、別の共栓またはねじ口付試験管に移す。この抽出液の全部或いは一部(注 21)を前処理用試料とする。

## 3.3.2 前処理

大気浮遊粒子には PAH 以外にも多くの夾雑物が含まれており、PAH 類の精度の高い分析を行うためには夾雑成分を除くための前処理を行う必要がある。一般に GC-MS 分析では、夾雑物の量に応じて固相抽出(シリカゲル) 又はシリカゲルカラム処理が行われる。本マニュアルにおいても 2 法について記述しているが、これらの前処理操作はあらかじめ同一条件で標準物質を添加し、目的とする画分に測定対象 PAH 類が 90%以上回収されていることを確認しておく必要がある(注 13)。

### (1)固相抽出処理

- ①粗抽出液を 1mL 以下の n-ヘキサン溶液にする (注 16)。
- ②固相抽出カートリッジをヘキサン 10mL で洗浄する (コンディショニング)。
- ③固相抽出カートリッジに試料溶液 1mL を注入し、さらにそのヘキサン洗液を加える。
- ④ジクロロメタン—n-ヘキサン=1:9 (v/v) 10mL を用いて 1mL/min 程度の流速で PAH 類を溶出する(注 14)。
- ⑤溶出液を濃縮装置を用いて 2mL 程度まで濃縮し、さらに弱い窒素ガスを上から吹き付けてゆっくりと溶媒を留去する(注 15)。
- ⑥これに、シリンジスパイクとして d<sub>12</sub>-クリセンの内標準溶液 (4 μg/mL) 100 μL(注 22)を加え、攪拌した後、GC-MS 用試験液とする。

### (2)シリカゲルカラム処理

- ①粗抽出液を 1mL 以下の n-ヘキサン溶液にする (注 16)。
- ②カラムクロマトグラフィー用シリカゲルを 130°C で 3 時間以上活性化し、これをデシケーター内で放冷する。
- ③活性化したシリカゲル 3g をビーカー内に測り取り、速やかに n-ヘキサンを加えスラリー状にする。
- ④カラムクロマト管にウールをつめ、予め n-ヘキサンで洗浄し、少量の n-ヘキサンを加え、コックを閉じる。また、リザーバタンク(上部の分液ロート或いはカラムヘッド)には n-ヘキサン 25mL を入れる。
- ⑤カラムクロマト管の上部にロートを置き、スラリー状にしたシリカゲルを一気にクロマト管に流し入れ、下部のコックを開け、溶媒を流しながらシリカゲルを詰める。気泡が入らないように注意しながら、内壁に付いたシリカゲルを洗い落とす。
- ⑥ほぼ、シリカゲルが沈殿したら、シリカゲルの上面 2~3cm 程度まで、n-ヘキサンを加え(流し)、

コックを閉める。

- ⑦硫酸ナトリウム 1g 程度加え、さらに少量の n-ヘキサンで洗いこむ。
- ⑧n-ヘキサンを流しながら、硫酸ナトリウムまで液面を下げる。
- ⑨シリカゲルカラムに試料溶液 (n-ヘキサン溶液) 1mL を注入し、更に少量の n-ヘキサンで流し込み、硫酸ナトリウム表面まで液面を下げる。
- ⑩ n-ヘキサン 25mL で 2mL/min 程度の流速で洗浄する (この画分には脂肪族炭化水素分が含まれる)。この溶出液は試料の状態により溶出条件が変わることがあるため、分析が終了するまで保存する。
- ⑪次に、10%ジクロロメタン:n-ヘキサン=1:9 (v/v) 25mL を 2mL/min 程度の流速で溶出する。
- ⑫溶出液を濃縮装置を用いて 2mL 程度まで濃縮し、さらに弱い窒素ガスを上から吹き付けて溶媒をほとんど留去する。
- ⑬これに、シリンジスパイクとして d<sub>12</sub>-クリセンの内標準溶液 (4 μg/mL) 100 μL を加え、1 分間激しく攪拌した後、GC-MS 用試験液とする。

### 3.4 分析操作

#### 3.4.1 分析条件の設定と機器の調整

PAH 測定を選択的高感度検出には SIM(Selected Ion Monitoring)法を用いる(注 24)。測定する PAH 類によっては、溶出時間によりグルーピングを行い、対象 PAH のピーク面積と内部標準物質のピーク面積との比から検出量を算出し、濃度を求める。以下に示す例は一般的なものであり、これを参考に適宜設定すると良い。参考に測定対象 PAH 類を表 3.4-1 に示す。

サロゲート用内標準物質として、すべての化合物に対してその安定同位体標識化合物を用いることが望ましいが、少なくとも各環数毎に最低 1 種類ずつ添加する。但しシリンジスパイクに使用した物質以外のものを用いる。

カラム：5%フェニルメチルシリコーンキャピラリーカラム

内径 0.25mm, 長さ 30m, 膜厚 0.25 μm

カラム温度：(90℃; 1 min) – (22.5℃/min) – 270℃ – (5℃/min) – 300℃ – (20℃/min) – 320℃

キャリアーガス：ヘリウム 150kPa (流速約 1mL/min)

注入方法：スプリットレス

注入量：1 μL

注入口温度：280℃

イオン化法：EI

イオン化電圧：70 V

イオン源温度：250℃

インターフェース温度：300℃

測定方法：SIM 測定法

設定質量数：表 3.4-1 を参照。

表 3.4-1 測定対象化合物の設定質量数

compound	m/z(定量用)	m/z(確認用1)	m/z(確認用2)
Fluoranthene	202		
Pyrene	202		
Chrysene	228		
Triphenylene	228		
Benz[a]anthracene	228		
p-terphenyl	230		
Perylene	252		
Benz[e]pyrene	252		
Benz[b]fluoranthene	252	250	162
Benzo[k]fluoranthene	252	250	162
Benz[a]pyrene	252	250	162
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276		
Benz[g,h,i]perylene	276	274	138
Benz[b]Chrysene	278		
Picene	278		
Dibenz[a,h]anthracene	278		
Dibenz[a,c]anthracene	278		
Coronene	300		
Dibenz[a,e]pyrene	302		

確認用 m/z についてはフラグメントピークの確認の必要がある。

### 3.4.2 試料の分析

- (1)GC-MS を稼働させ、初期の動作チェックを行う。また、質量分析計についてはオートキャリブレーションにより、検出条件の最適化を行う。
- (2)GC-MS の設定条件を呼び出し、測定条件を設定する。
- (3)カラムの焼き出しを行い、GC-MS のコンディショニングを行う。
- (4)標準物質の測定を行い、検量線を作成する。事前に検量線が作成されていれば、検量線作成時の相対感度係数 (RRF<sub>sr</sub>) の確認を行う。検量線は横軸に(測定対象 PAH(Native)のピーク強度)/(サロゲート物質(IS)のピーク強度)、縦軸に(Native の重量)/(IS の重量)をとる。濃度範囲は、例えば 1pg から 1000pg までの範囲で、5 段階以上の濃度を設定し、各濃度で 3 回以上の測定を行う。  
検量線の作成に用いた全データから各 RRF<sub>sr</sub> を算出する。この RRF<sub>sr</sub> のデータから感度及び精度を確認する。また S/N 比、同位体比、保持時間が許容範囲内に入ることを確認する。
- (5)試験液を入れたバイアルをオートサンプラーにセットし、GC-MS 測定を行う。この時、試料の入れ違いなどに注意する。また、高濃度が予想されるものや、最終溶液ににごりや沈殿が認められた試料については、測定の順番を考慮し、他の試料がそれらの影響を受けないようにする。
- (6)得られたクロマトグラムから PAH 化合物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、標準溶液測定時の強度比(理論比)と比較し、対象 PAH であることを確認する。
- (7)標準溶液及び試験液における対象ピークと内標準物質(サロゲート)のピーク強度及び検量線から対象とされる次式により PAH 含有量を求め、濃度を算出する。

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

Q<sub>s</sub> : 粗抽出液全量中の PAH 化合物の量 (μg)

A<sub>s</sub> : 試験液中の PAH のピーク面積

A<sub>i (sr)</sub> : 試験液中のサロゲートのピーク面積

Q<sub>io (sr)</sub> : 試料へのサロゲートの添加量 (μg)

RRF<sub>sr</sub> : (単位重量あたりの Native 強度)/(単位重量あたりの IS の強度)

### 3.4.3 検量線の作成及び相対感度係数の算出

- (1)各 PAH の標準原液 (0.1mg/mL) と内部標準原液(0.2mg/mL)を用いて、各 PAH の濃度が 1～1000ng/mL(注 18)及び内部標準物質が一定濃度(10ng/mL)になるようにトルエンで希釈し、標準濃度系列を作成する。この時、必要があれば、混合標準溶液を作成する。この標準濃度系列はゼロを入れて 5 段階以上とする。このサロゲート及びシリンジスパイクは標準濃度系列の中間付近の濃度になるように設定する。
- (2)調製した標準濃度系列の 1 $\mu$ L を GC-MS に注入し、各 PAH(定量用質量数及び確認用質量数)、サロゲート及びシリンジスパイクのクロマトグラムを記録する。
- (3)PAH の定量用質量数と確認用質量数のピーク面積の強度比を求め、天然同位体比と比較し、 $\pm 15\%$ の範囲で一致することを確認する。
- (4)注入した標準溶液中の測定対象 PAH とサロゲートの濃度の比を横軸(X 軸)に、測定対象 PAH の定量用質量数とサロゲートの質量数のピーク面積比を縦軸(Y 軸)にして検量線を作成する。
- (5)次式により各濃度系列における PAH のサロゲートに対する相対感度係数 (RRF<sub>sr</sub>) を算出し、その試料中の PAH 含有量の算出にはこの平均値を用いる。

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

A<sub>st</sub> : 標準溶液中の PAH のピーク面積

A<sub>i (sr)</sub> : 標準溶液中のサロゲートのピーク面積

C<sub>st</sub> : 標準溶液中の PAH の濃度 (ng/mL)

C<sub>io (sr)</sub> : 標準溶液中のサロゲートの濃度 (ng/mL) (一定)

### 3.5 GC-MS 測定による濃度の算出

次式により大気中 PAH 濃度を算出する。

$$C = \frac{(Q_s - Q_t)}{v} \times \frac{S}{s} \times 1000$$

C : 大気中の PAH の濃度(ng/m<sup>3</sup>)

Q<sub>t</sub> : 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 PAH の量 ( $\mu$ g)。

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 : 試料捕集量 (m<sup>3</sup>)

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>)

## 4. 精度管理

### 4.1 検出下限値、定量下限値の測定

#### 4.1.1 標準溶液を用いた装置の検出下限値、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) の標準溶液について、所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算する。5 試料以上測定して、その標準偏差(s)を算出し、その3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とする。

$$\text{装置の検出下限値} = 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\text{装置の定量下限値} = 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

#### 4.1.2 操作ブランクを用いた分析操作上の検出下限値、定量下限値の測定

操作ブランク試験用の溶液について所定の操作により測定を行い、得られた測定値を濃度の算出式により大気濃度に換算する。5試料以上測定して、その標準偏差(s)を算出し、その3倍を検出下限値、10倍を定量下限値とする。

$$\text{分析操作の検出下限値} = 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

$$\text{分析操作の定量下限値} = 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

#### 4.1.3 検出下限値、定量下限値の取り扱いかた

検量線の最低濃度から求めた標準偏差と、操作ブランク値から求めた標準偏差との比較をしたとき、いずれか大きい方の値が実際の検出下限値及び定量下限値である。

装置の定量下限値は使用する測定機器や条件によって異なるため、機器の分析条件を設定した場合等、必要に応じて1回以上測定し、十分に低いことを確認する。必要な感度が出ていないときは、分析装置及び分析環境等を精査し、調整、修理等必要な処置を行う。

操作ブランク試験は、操作ブランクフィルタについて各測定対象成分の測定等の操作を行い、フィルタ又は試験液の調製、分析機器への試料の導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために行うものである。

操作ブランク値の大気濃度への換算値は極力低減を図るように管理するが、大きくなった場合には、前処理に用いるろ紙の量や前処理方法、採取容器等について精査し、操作ブランク値を低減した後、再測定する。

但し、大気濃度レベルより十分に低く、且つ必要としている測定精度に対して影響を与えない程度の値であれば許容されるものである。

#### 4.2 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正等

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、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、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。トラベルブランク試験は、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試料以上行い、その平均値及び標準偏差(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汚染の原因の特定を行い、これを排除した上で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。

(1)トラベルブランク値の平均値(以降トラベルブランク値という)が操作ブランク値と同等とみなせる場合、移送中の汚染は無視できるものとして、測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。

(2)移送中に汚染がありトラベルブランク値が操作ブランク値より大きい場合、分析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し、検出下限値や定量下限値はトラベルブランク値を測定した時の標準偏差(s)から求める。

移送中の汚染の影響を受けてトラベルブランク値による定量下限値が大きくなってしまった場合、通常では検出されるような濃度の試料であっても下限値未満となる危険があるので、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、再度試料採取を行う。

#### 4.3 2重測定

試料採取及び分析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、定量下限値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、捕集流量、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、再度試料採取を行う。

2重測定は、その必要性に応じて、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行うとよい。

#### 4.4 装置の感度変動

10試料に1回以上、検量線の間程度程度の濃度の標準溶液を測定して、その感度の変動が、検量線作成時の相対感度に比べて±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には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。さらに、保持時間については、分離カラムの劣化等の場合のように徐々に保持時間が変動する場合には、必要に応じて対応をとればよいが、比較的短い間に変動(通常、1日に保持時間が±5%以上)する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

#### 4.5 回収率

(1) サロゲートのピーク面積とシリンジスパイク(ss)のピーク面積、シリンジスパイクの添加量及び求め求めたシリンジスパイクに対するサロゲートの相対感度係数(RRF<sub>ss</sub>)を用いて、次式により試験液中のサロゲートの量(C<sub>i(sr)</sub>)を算出する。

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

C<sub>i(sr)</sub> : 試験液中のサロゲートの回収量 (ng)

A<sub>i(sr)</sub> : 試験液中のサロゲートのピーク面積

A<sub>i(ss)</sub> : 試験液中のシリンジスパイクのピーク面積

C<sub>i(ss)</sub> : 試験液中のシリンジスパイクの添加 (ng) (一定)

RRF<sub>ss</sub> : シリンジスパイクに対するサロゲートの相対感度係数

(2) 回収されたサロゲートの量と、試料へのサロゲート添加量(Q<sub>io(sr)</sub>)を用いて次式により回収率を計算する。

$$\text{回収率}(R : \%) = \frac{Q_{i(sr)} \times 100}{Q_{io(sr)}}$$

Q<sub>i(sr)</sub> : 粗抽出液全量をクリーンアップに供したと仮定した時のサロゲートの回収量 (μg)

(3) サロゲートとシリンジスパイクのピーク面積を求め、標準溶液中のサロゲートとシリンジスパイクの濃度比を用いて、次式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<sub>ss</sub>)を算出する。

$$RRF_{ss} = \frac{A_{i(sr)}}{A_{i(ss)}} \times \frac{1}{R_o}$$

$$R_o = \frac{C_{io(sr)}}{C_{io(ss)}}$$

A<sub>i(sr)</sub> : 標準溶液中のサロゲートのピーク面積

A<sub>i(ss)</sub> : 標準溶液中のシリンジスパイクのピーク面積

R<sub>o</sub> : 標準溶液中のサロゲートとシリンジスパイクの濃度比

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

#### 4.6 既知濃度試料の測定

大気浮遊粒子試料や大気浮遊粒子標準試料 (Certified Reference Material : 測定対象成分の濃度が認証された試料) を一定の割合で測定し、過去の分析結果或いは認証値と同程度(±15%)の結果が得られる事を確認する。CRM として、NIST 1649 Urban Dust/Organics などがある。また、同程度の結果が得られない場合は、分析作業手順を振り返り、原因となり得る操作等について確認を行い、原因を取り除いた後、再度、測定を行う。

## 4.7 精度管理の概要

精度管理の概要(フロー)を図 4.7-1 に示す。

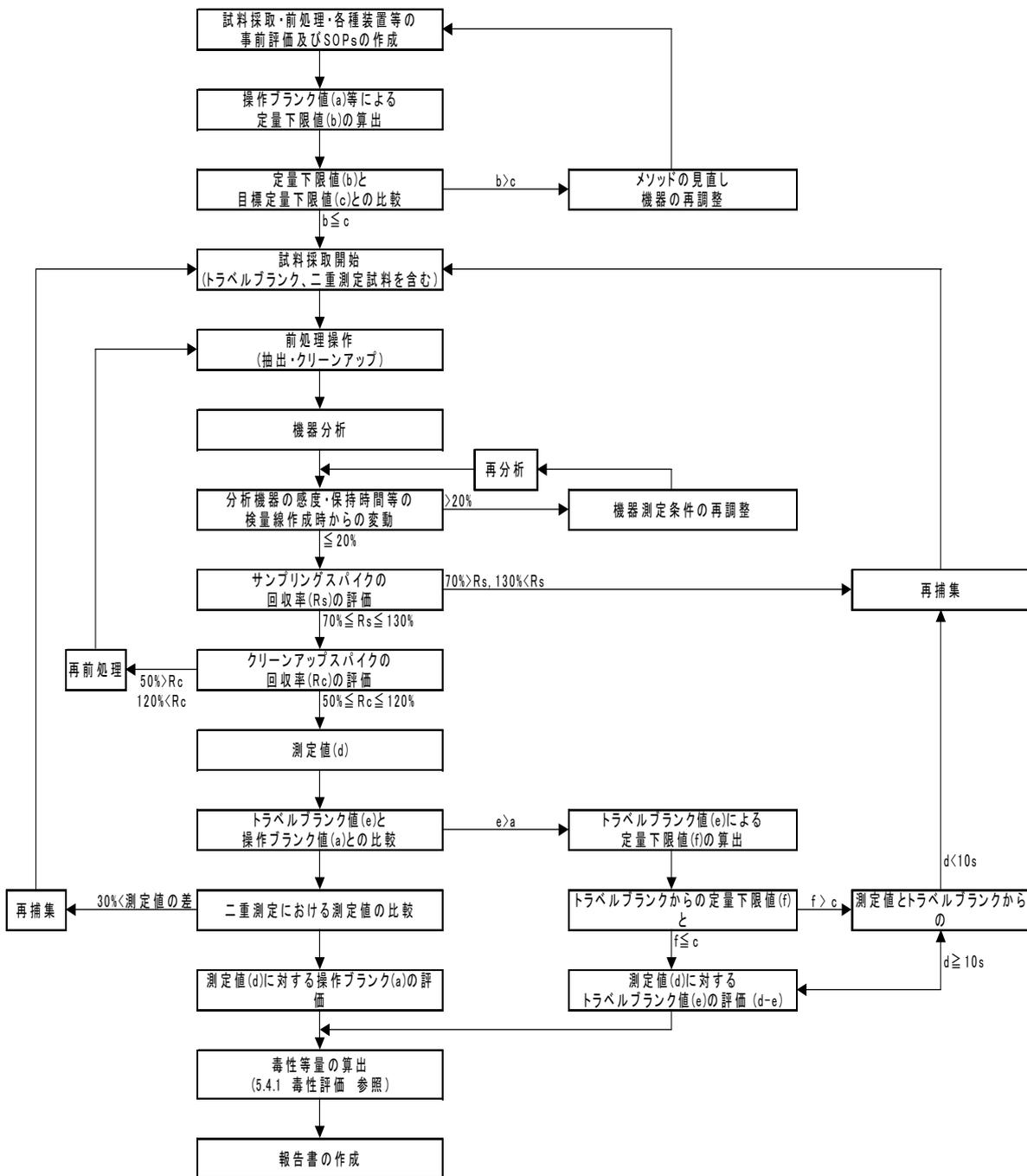


図 4.7-1 精度管理の概要(フロー)

- 注 1：長時間にわたる捕集では、一部の PAH の揮散や化学変化などの可能性がある。またピレン(4環)などの環数の小さな PAH 類を捕集するためには、フィルタによる捕集に加えて、ポリウレタンフォームなどのガス状物質の吸着剤を使用する必要がある。
- 注 2：ベンゼン/エタノールの使用も考えられるが、ベンゼンの発がん性など測定者の安全性を考慮し、ジクロロメタンを用いる方法を記載した。
- 注 3：ソックスレー抽出器のサイフォン管の上部より円筒ろ紙の上部が高くなるように、ソックスレー管及び円筒ろ紙を選ぶ。
- 注 4：市販品として SEP-PAK シリカ(日本ミリポアリミテッド社)、Bond Elut, Envir Elut(PAH)(ジーエルサイエンス)、LiChrolut S60(関東化学)、スペルクリン LC-Si(スペルコ)等がある。メーカーによっては充填容量の大きいもの(1g 以上)も市販されている。
- 注 5：ピーク形状、分離状態などにより適宜変更する。グラジエント分析を行ってもよい。
- 注 6：希ガスによるバブリング、ガス透過膜、アスピレータ等を用いて脱酸素する。この操作は溶存酸素による蛍光のクエンチングを防止するものである。脱酸素したものでも、長時間使用していると再び酸素が溶存することがあるので注意を要する。
- 注 7：たとえばメタノール/水系。
- 注 8：PAH 標準液として、Accu Standard 社製 (PAH Solution B[a]P 標準液 (0.2 mg/mL) ; 製品番号 H-169 S、販売：関東化学) などが市販されている。また、混合標準液としてはシグマアルドリッチ社製(PAH Solution Mix (16 化合物混合) ; 4-8793)などが市販されている。また、標準溶液の調製は手早く行い、PAH 類の光分解や溶媒の希酸による濃縮を避けるために冷蔵庫などの冷暗所に保存する。
- 注 9：SRM として、NIST 1649 Urban Dust/Organic などがある。
- 注 10：抽出溶媒や抽出法を限定するものではない。抽出溶媒や抽出法及び試料の性状等の組み合わせで抽出効率、操作の煩雑さ及び抽出物質の安定性などに違いがあるので、あらかじめ用いる抽出法について、ベンゼン/エタノールまたはジクロロメタンを用いたソックスレー抽出法と比較し、抽出率が 90%以上となることを確認しておく。また、抽出率のばらつきについても検討する必要がある。標準試料(SRM: Standard Reference Material) や対象試料などを用いて十分な抽出効率を得られることを確認し、抽出方法を決定する。また、超臨界流体抽出法及び高速溶媒抽出法については解説書 7. 「多環芳香族炭化水素分析法(HPLC 法及び GC-MS 法)について」に示した。
- 注 11：測定法の感度などにより試料量を調整する必要がある。ベルトポンチで切り抜くろ紙の大きさや分取量などは記録をするとともに SOP に明記しておく。濃度が予想出来る時は、ベルトポンチで切り抜くろ紙の大きさや枚数、あるいは分取量などの変更が可能であるが必ず記録する。
- 注 12：抽出時間については、ベンゼン/エタノールまたはジクロロメタンを用いた 16 時間のソックスレー抽出法と比較し、抽出率が 90%以上となることを確認しておけば、16 時間より短くてもよい。また、既知濃度試料(CRM など)を用いた検討(確認)で、16 時間のソックスレー抽出を行っても、既知濃度(認証濃度)の 90%に満たないときは、抽出時間や抽出溶媒などの抽出方法を変更する必要がある。
- 注 13：回収率は 90%以上、ばらつきは相対標準偏差で±20%以内。可能であれば、CRM 等を測定し、認証値の±15%以内の結果が得られることなど。
- 注 14：事前に溶出試験或いは分画試験を行い、対象とする PAH 化合物が溶出する画分を確認しておく。溶出に必要な溶媒の量はこの分画試験等の結果を参考に決める。
- 注 15：窒素ガスは静かに噴きつけ、乾固させない。
- 注 16：固相抽出やシリカゲルカラム処理を行う場合に、ジクロロメタン溶液の試料に対して溶媒を n-ヘキサンに換える必要がある。一般に抽出溶媒と抽出後の処理に適した溶媒が異なる場合、溶媒を換える(溶媒転換)必要がある。溶媒量が多い場合(20mL 以上)にはエバポレータやKD濃縮などを行い約 10mL 程度まで濃縮する。次に、穏やかな窒素気流下で更に溶媒を留去させ(完全に乾固させると回収率が下がる)てから、条件に合った溶媒を加え(この場合倍は n-ヘキサン)定容する。なお、沸点などの類似した溶媒に転換する場合には、留去させるときに残す液量を多めに(数百  $\mu$ L)にし、溶媒を加えた後、同様の操作を 2~3 回繰り返す、徐々に溶媒を換える。
- 注 17：シリンジフィルターの孔径は 0.45  $\mu$ m 程度のもを使用する。セルロースアセテート系など、アセトニトリル溶液で PAH の吸着が起こらない材質を選ぶ。
- 注 18：検出器の感度や注入方式により検出感度が異なることが考えられるため、検量線の範囲は検出下限値付近から分析系が飽和状態になるまでの間に設定すること。

注 19：標準濃度系列はその都度作成するのが望ましいが、保存方法や保存期間を検討し、濃度や変質が避けられるなら、保存してもよい。保存方法、保存期間及び濃度の確認方法などはS O Pに明記すること。

注 20： $^{13}\text{C}$ -BaP でもよい。また、他の成分や複数の成分でもよい。

注 21：最終液量や回収試験の結果などを考慮し調製する濃度は変えてもよい。

注 22：一般には $^{13}\text{C}$ 体やd体を用いた安定同位体で作られた対象成分を用いる。

注 23：最終液量や回収試験の結果などを考慮し添加する液量を変えてもよい。

注 24：必要な測定感度、測定精度が得られれば、scanによる測定を行い、マスクロによるピーク同定、定量を行ってもよい。

## 5. 参考文献

- 1 独立行政法人 環境再生保全機構,生活環境中の汚染物質測定マニュアル【改訂版】,2004.
- 2 環境省 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(水銀・ベンゾ[a]ピレン) 1999.
- 3 JIS K0124 高速液体クロマトグラフィー通則 2002.