

第2章 大気中の多環芳香族炭化水素の多成分測定方法

フィルタ/固相吸着捕集-ガスクロマトグラフ質量分析法

1 測定方法の概要

大気試料をローボリウムエアサンプラを用いて、フィルタ上及び樹脂系吸着剤に捕集する。この試料フィルタ及び吸着剤に捕集された多環芳香族炭化水素（PAHs：注1）等をジクロロメタン（注2）で抽出した後、トルエンに転溶して、キャピラリーカラム及び選択イオン検出法（SIM）を用いるガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS）により分離・定量する。

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厳密な測定精度の管理を行う必要がある。精度管理の概要を第1部第1章の図1に示した。

本測定方法で対象としているPAHsを図1に示した。

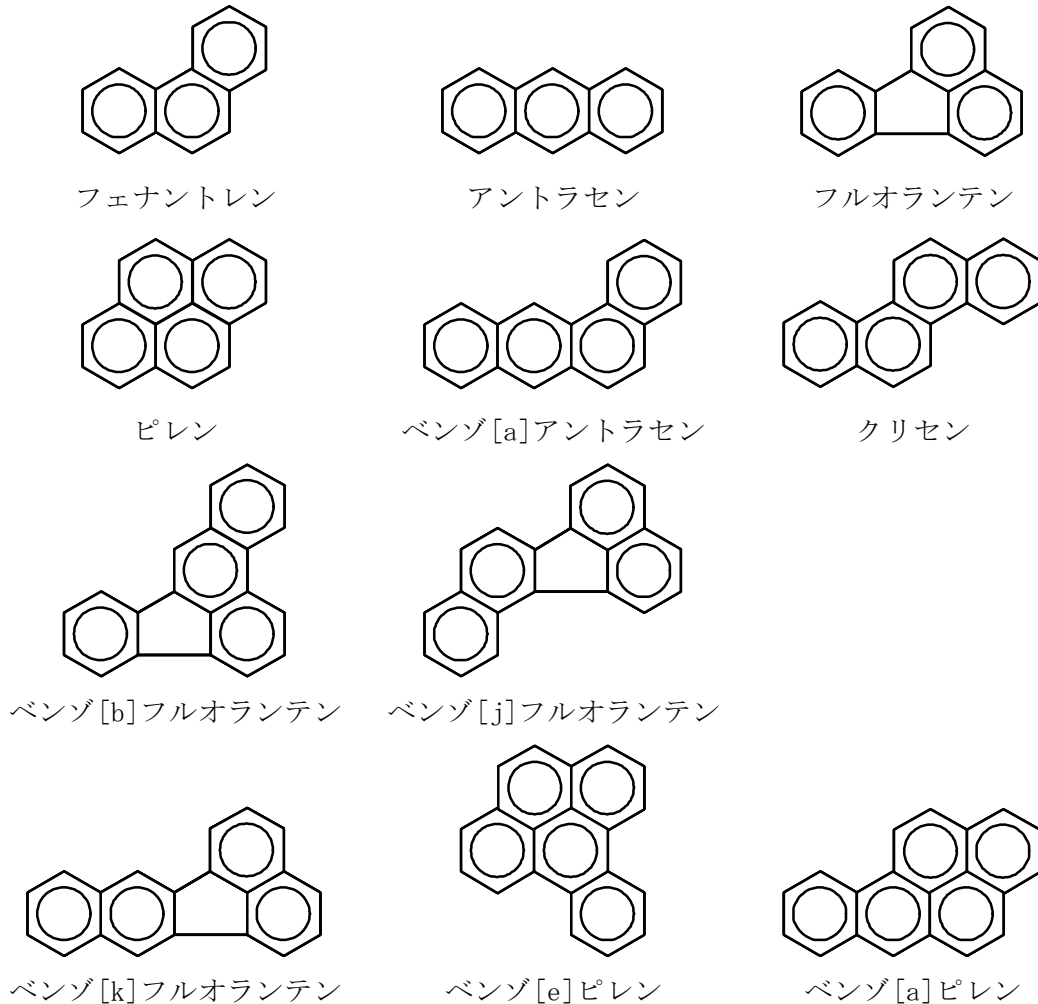


図1 測定対象PAHs

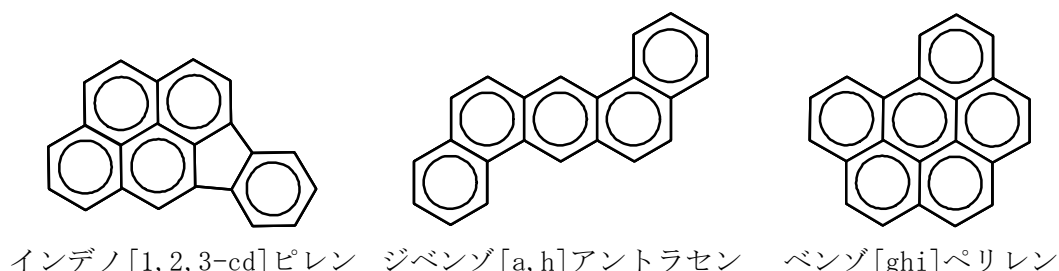


図1 (続き) 測定対象PAHs

表1 測定対象とするPAHsとそれらのGC-MS測定用質量数の例

PAHs	測定用 m/z	確認用 m/z	PAHs	測定用 m/z	確認用 m/z
測定対象 P A H s					
フェナントレン	178	179,176	ベンゾ [j]フルオランテン	252	253,126
アントラセン	178	179,176	ベンゾ [k]フルオランテン	252	253,126
フルオランテン	202	101,203	ベンゾ [e]ピレン	252	253,126
ピレン	202	101,203	ベンゾ [a]ピレン	252	253,126
ベンゾ [a]アントラセン	228	229,226	インデノ [1,2,3-cd]ピレン	276	138,227
クリセン	228	226,229	ジベンゾ [a,h]アントラセン	278	139,279
ベンゾ [b]フルオランテン	252	253,126	ベンゾ [ghi]ペリレン	276	138,227
内標準物質					
フェナントレン-d ₁₀ (SS)	188	94,189	クリセン-d ₁₂ (RS)	240	120,241
ピレン-d ₁₀ (SS)	212	106,213	ペリレン-d ₁₂ (SS)	264	206,265
フルオランテン-d ₁₀ (RS*)	212	106,213	ベンゾ [a]ピレン-d ₁₂ (SS)	264	132,265

* SS: サロゲート (サンプリングスパイク)、RS: シリンジスパイク

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。

(2) ジクロロメタン (注2) (注3)

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) ヘキサン (注3)

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

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

試薬特級を用いる。

(6) 無水硫酸ナトリウム

試薬特級を用いる。

(7) シリカゲル

カラムクロマトグラフ用の高純度, タイプ60 (粒度75~200 μ m)。

ジクロロメタンで6時間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で数時間加熱して活性化し、デシケータ中で放冷したもの。使用時調製。

(8) 標準試料 (CRM)

測定対象成分の濃度の保証された試料

(9) 標準物質

図1に示した14種のPAHs。純度95%以上の試薬

(10) 標準原液 (0.1mg/mL) (注4)

標準物質 10mgをトルエンに溶解して全量を100 mLにする (注5) (注6)。

(11) 標準溶液 (1 μ g/mL)

PAHs標準原液を全量フラスコを用いてトルエンで100倍に希釈する (注5) (注6)。

本標準溶液は使用時に調製する。

(12) 内標準物質 (注7)

表1を参照

(13) 内標準原液 (0.2mg/ mL)

サロゲート用として重水素ラベルしたPAHsの5mgをトルエンに溶解して25 mLに定容したもの。シリンジスパイク用としてフルオランテン-d₁₀及びクリセン-d₁₂の5mgをトルエンに溶解して25 mLに定容したもの。

本内標準原液1 mLには各内標準物質が200 μ g含まれる (注5) (注6) (注7)。

(14) 内標準溶液 (10 μ g/mL)

内標準原液 (0.2mg/mL) をトルエンで20倍に希釈する (注5) (注6)。

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

1) ローボリウムエアサンプラ（以降LVと略称）

LVは図2のような構成であり、固相吸着フィルタ又は捕集カートリッジ、流量測定部、ポンプ及び積算流量計より構成される。

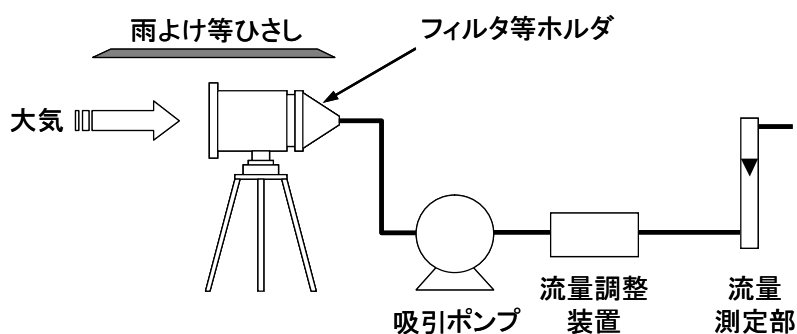


図2 試料採取装置の設置例

a) 石英繊維フィルタ／固相吸着フィルタ

石英繊維フィルタ／固相吸着フィルタを用いるPAHsの捕集には、直径47mmの石英繊維フィルタを前面にして直径47mmのディスク型固相吸着フィルタに重ね、フィルタホルダに装着させたものを用いる。ディスク型固相吸着フィルタはオクタデシル基を修飾した充填剤をPTFE繊維によって固定し、厚さ0.5mmのメンブランフィルタにしたもの。

b) 捕集カートリッジ

捕集カートリッジは、内径10mmのガラスチューブにガラス繊維フィルタとスチレンージビニルベンゼン共重合樹脂吸着剤(SDB)800mgが充填されており、PAHs等の残留がないように十分に洗浄したものを捕集カートリッジホルダに装着して用いる。捕集カートリッジの例を図3に示す。

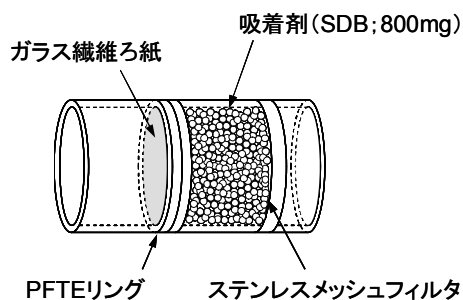


図3 捕集カートリッジの例

c) **ポンプ**

フィルタ装着時に、20 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。

d) **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基準流量計により校正しておく。

(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共栓付きのもので、栓をストッパで固定できるもの（注8）。

(6) **シリカゲルカラム**

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はブランク値が小さく、開封してそのまま使用できる（注9）。

容量の大きなシリカゲルカラムを自作する場合には、少量のガラスウールを詰めた容量15～25 mL（内径10mm×長さ300mm程度）のガラス製のクロマト管に活性化したシリカゲル3gをヘキサンの湿式充てんし、更に1gの無水硫酸ナトリウムを積層する（注10）。

(7) **濃縮器**

ロータリーエバポレータ、圧力制御が可能なもの

(8) **マイクロシリンジ**

容量10 μ Lのもの

(9) **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。

(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**

内径0.25～0.32mm、長さ25m～30mのキャピラリーに膜厚0.25 μ m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。（参考資料）

c) **試料導入部**

試験液1 μ L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)

イオン化電圧70eVで電子衝撃イオン化法(以降EI法という)が可能で、選択イオン検出(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。

e) キャリヤーガス

ヘリウム(純度99.999vol%以上)

4 試料採取及び試験液の調製

(1) 試料採取

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。捕集時間は24時間を原則とする。PAHsの分解を考慮して連続長期の捕集は行わず、24時間以上の捕集を行う場合には、24時間の採取を繰り返して対応する。

b) 試料の捕集

あらかじめ、石英繊維フィルタあるいはガラス繊維フィルタ上に2(14)で調製したサロゲートを5 μ L添加し、石英繊維フィルタ/固相吸着フィルタあるいは捕集カートリッジをホルダに装着する。ホルダの上方にひさしを設け、捕集面に直射日光や雨が当たらないように注意しながら規定流量で大気を24時間捕集する。捕集開始5分後に再度流量を調整する。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 $^{\circ}$ C、101.3kPaにおける捕集量 V_{20} (m^3)を求める。

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20 $^{\circ}$ C、101.3kPaに換算したものを捕集量 V_{20} (m^3)とする。

石英繊維フィルタ/固相吸着フィルタあるいは捕集カートリッジはアルミ箔で密封して遮光し、冷却した保管容器に入れて持ち帰る。試料は4 $^{\circ}$ C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。

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

V_{20} : 20 $^{\circ}$ C、101.3kPaにおける捕集量 (m^3)

(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^3/min)

F_e : 終了時の流量 (m^3/min)

S_t : 捕集時間 (min)

t : 試料採取時の平均気温 (°C) (注11)

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa) (注11)

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。

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石英繊維フィルタ／固相吸着フィルタあるいは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石英繊維フィルタ／固相吸着フィルタあるいは捕集カートリッジについては、試料採取準備中（試料採取用の石英繊維フィルタ／固相吸着フィルタあるいは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石英繊維フィルタ／固相吸着フィルタあるいは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、試料採取用の石英繊維フィルタ／固相吸着フィルタあるいは捕集カートリッジと同時に密封し、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12)

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。

(2) 抽出操作 (注2)

石英繊維フィルタ／固相吸着フィルタあるいは捕集カートリッジに捕集されたPAHsは超音波抽出により抽出する。操作はアルミ箔等で覆いできるだけ遮光して行う。

A. 石英繊維フィルタ／固相吸着フィルタからのPAHsの抽出

ホルダから石英繊維フィルタ及び固相吸着フィルタを取り出し、器具や周りからの汚染がないように注意しながら共栓付き遠心沈殿管 (10 mL) に入れる。これにジクロロメタン 5 mL を加え、超音波発生装置内で水温を20°Cに設定し、10分間超音波をかけてPAHsの有機成分を抽出する。この操作を2回繰り返し、得られた抽出液を混合し粗抽出液とする。

B. 捕集カートリッジからのPAHsの抽出

捕集カートリッジからガラス繊維フィルタ及びSDBを、器具や周りからの汚染がないように注意しながら共栓付き遠心沈殿管 (10 mL) に入れる。これにジクロロメタン 5 mLを加え、超音波発生装置内で水温を20°Cに設定し、10分間超音波をかけてPAHsの有機成分を抽出する。こ

の操作を2回繰り返す、得られた抽出液を混合し粗抽出液とする。

(3) クリーンアップ (注14)

粗抽出液を他の遠心沈殿管に移し、5%水酸化ナトリウム水溶液3 mL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きにはこの操作を省略しても良い。

ジクロロメタン相3 mL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13)、一定量(通常100 μ L)のヘキサンに再溶解したものをシリカゲルカラム用試験液とする。

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、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がブランク値が小さく、開封してそのまま使用できるので便利である。しかし、沿道で採取した試料のように夾雑物の多い場合には、通常の市販のカラムでは、十分にクリーンアップできないので、市販の容量の大きいもの(充てん量3g程度、数個連結しても良い)や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。

A. 汚染の少ない抽出液(市販のシリカゲルカラムによる分画)の場合

- 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1 mLを注入して流した後、10%ジクロロメタン含有ヘキサン10 mL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2 mL程度まで濃縮し、さらに窒素ガスを上から吹き付けて0.1 mL程度まで濃縮する(注13)。
- c) トルエンに転溶するため、トルエン0.5 mLを加え、再度窒素ガスを上から吹き付けて0.1 mLまで濃縮した後(注15)、シリンジスパイクとしてフルオランテン-d10及びクリセン-d12の内標準溶液(10 μ g/mL)を一定量(注16)添加してGC-MS測定用試験液とする。

B. 夾雑物の多い抽出液(容量の大きいシリカゲルカラムによる分画)の場合

- a) ヘキサン20 mLをゆっくり流して洗浄し、液面を無水硫酸ナトリウムまで下げる。気泡が入らないように注意する。シリカゲルカラムにシリカゲルカラム用試験液(ヘキサン溶液)1 mLを注入して流し、更にヘキサン2 mL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25 mLで溶出する。この画分には脂肪族炭化水素分が含まれる。
- c) 40%ジクロロメタン含有ヘキサン25 mLを2 mL/min程度の流速で溶出する。
- d) 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2 mL程度まで濃縮し、さらに窒素ガスを上から吹き付けて0.1 mL程度まで濃縮する(注13)。
- e) トルエンに転溶するため、トルエン0.5 mLを加え、再度窒素ガスを上から吹き付けて0.1

mLまで濃縮後（注15）、シリンジスパイクとしてフルオランテン-d₁₀及びクリセン-d₁₂の内標準溶液（10 μg/ mL）を一定量（注16）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石英繊維フィルタ/固相吸着フィルタあるいは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石英繊維フィルタ/固相吸着フィルタあるいは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石英繊維フィルタ/固相吸着フィルタあるいは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 試験操作

（1） GC-MS分析条件の設定と機器の調整

GC-MSの分析条件として、一例を示すが、これを参考にして目的に応じて適宜設定する。また、市販の数種のキャピラリーカラムを使用した時の分離例を参考資料に示す。

GC装置

分離カラム	: 5%フェニルメチルシリコン被覆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°C 1min保持) – (22.5°C/min) → 270°C – (5°C/min) → 300°C – (20°C/min) → 320°C
キャリアーガス	: ヘリウム 150kPa (線速度40cm/sec) (注17) (注18)
注入方法	: 全量注入 (スプリットレス又はオンカラムPTV)
注入量	: 1 μl
注入口温度	: 280°C (スプリットレス); 130°C – (20°C/min) → 320°C (オンカラムPTV)

MS装置

イオン化法	: EI (70eV)
イオン源温度	: 200°C
インターフェース温度	: 300°C
検出法	: SIM検出法

（2） 試料の測定（SIM検出）

- PAHsの測定用質量数及び内標準物質の質量数（表1参照）を設定する。
- 4の（3）で調製した試験液を、マイクロシリンジにより1 μL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19）（注20）。

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)により粗抽出液全量中のPAHsの量(Q_s:ng)を算出する。

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

- 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(3)により試験液中のサロゲートの濃度(C_{i(sr)})を算出する。

$$C_{i(sr)} = \frac{A_{i(sr)}}{A_{i(ss)}} \times \frac{C_{i0(ss)}}{RRF_{ss}} \quad \dots\dots\dots\text{式(3)}$$

- 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(4)により回収率を計算する。（注21）

$$\text{回収率 (R:\%)} = \frac{Q_i(sr) \times 100}{Q_{i0(sr)}} \quad \dots\dots\dots\text{式(4)}$$

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)

(3) 検量線及び相対感度係数

a) 標準溶液 (1 μg/mL) の0.5~20 mLを全量フラスコ (100 mL) にとり、トルエンを標線まで加えて5ng/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21)。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1μLをGC-MSに注入し、(2)の操作を行って、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mediate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22)。

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±15%の範囲で一致することを確認する (注23)。

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 (5) 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24)。

$$RRF_{sr} = \frac{\{A_{st} / A_{i(sr)}\}}{R} \dots\dots\dots \text{式 (5)}$$

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 (6) 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。

$$RRF_{ss} = \frac{\{ A_{i(sr)} / A_{i(ss)} \}}{R_0} \dots\dots\dots \text{式 (6)}$$

$A_{i(sr)}$: 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)

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

(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 μ Lをマイクロシリジを用いて分取し、GC-MSに注入し、(2)の操作を行って操作ブランク値を求める (注25)。

(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(2)の操作をして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26)。

(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(2)の a)~c)の操作を行い、PAHsの濃度を測定する (注27)。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(2)の a)~c)の操作をしてPAHsの濃度を測定する (注28)。

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(9)の $(Q_s - Q_t)$ の代わりに Q を代入して大気濃度を求める。(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(7)及び式(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。

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

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

7 濃度の算出

5の(2)及び(5)で得られた結果から式(9)により大気試料中のPAHsの濃度を算出する。

$$C = \frac{(Q_s - Q_t)}{V_{20}} \quad \dots\dots\dots \text{式(9)}$$

C : 20°C、101.3kPaにおける大気中のPAHsの濃度 (ng/m³)

Q_s : 5の(2)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。

V_{20} : 20°C、101.3kPaにおける試料捕集量 (m³)

(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3) 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4) 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5) 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6) 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7) 重水素化されたPAHsはサロゲート(クリーンアップスパイク)として回収率の補正に、フルオランテン-d₁₀、クリセン-d₁₂はシリンジスパイクとして注入量の補正に用いる。(表1参照)
- (注8) 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9) 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10) エタノール、ヘキサン等で洗浄し、使用する前に130℃で一晩活性化した後、デシケータ中で放冷する。活性化後1日以上経過したものは再度活性化してから使用する。なお、この際に実験室雰囲気中のPAHsがシリカゲルに吸着し、ブランク値が高くなる場合があるので注意しなければならない。
- (注11) 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($P-P_w$)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12) 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13) 濃縮の際は乾固はしないこと。
- (注14) 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成分が90%以上回収されることを確認しておく必要がある。
- (注15) 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16) 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(10~100ng/mL)と同濃度になるように添加する。
- (注17) 分離が悪いときにはカラム圧を上げる。線速度として40~60cm/sec程度がよい。
- (注18) B[e]Pやペリレンは、B[a]Pと同一の m/z を与えるが、GCでは分離しにくく、かつ環境中には多量に存在するので定性・定量の際には十分注意する。
- (注19) 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5の(3)のc)の検量線作成時と大きく異なる場合には、まず、装置の性能を確認するために再度標準物質を測定して強度比を算出する。その強度比が85~115%の範囲外であれば、測定済みの試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討したり、かけ離れた原因

をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きく異ならないことを確認する。

(注20) 回収率が50~120%の範囲外にある時には、再度抽出からやり直す。

(注21) 標準系列の濃度は、一例を示したが、大気中の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22) 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23) 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24) 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。

(注25) この操作は試料測定に先立って行い、PAHs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(第1部第1章の表3を参照)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26) 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(第1部第1章の表3を参照)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に示した精度管理の概要のフローを参照のこと。

(注27) 検量線作成時の濃度との比が±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%を超える場合には、再測定する。

(注28) 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±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。

参考資料

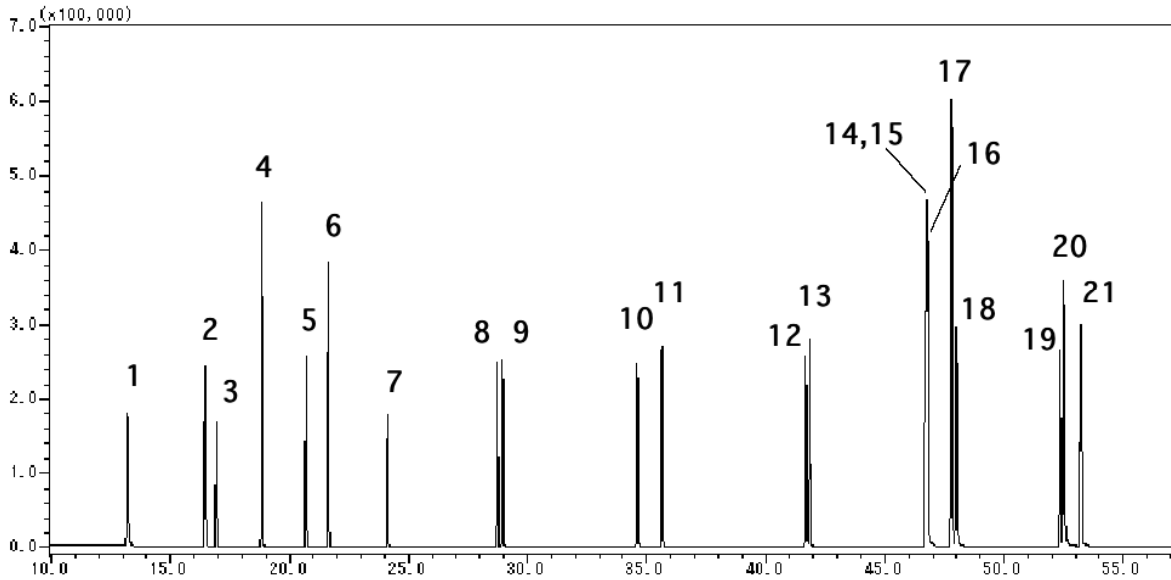
大気中のPAHsを、ガスクロマトグラフィーにより測定する際には、一般的に無極性～中極性のキャピラリーカラム用いられる。

以下に代表的なキャピラリーカラムを使用した時の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。

Column: InertCap 5 (30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μm)

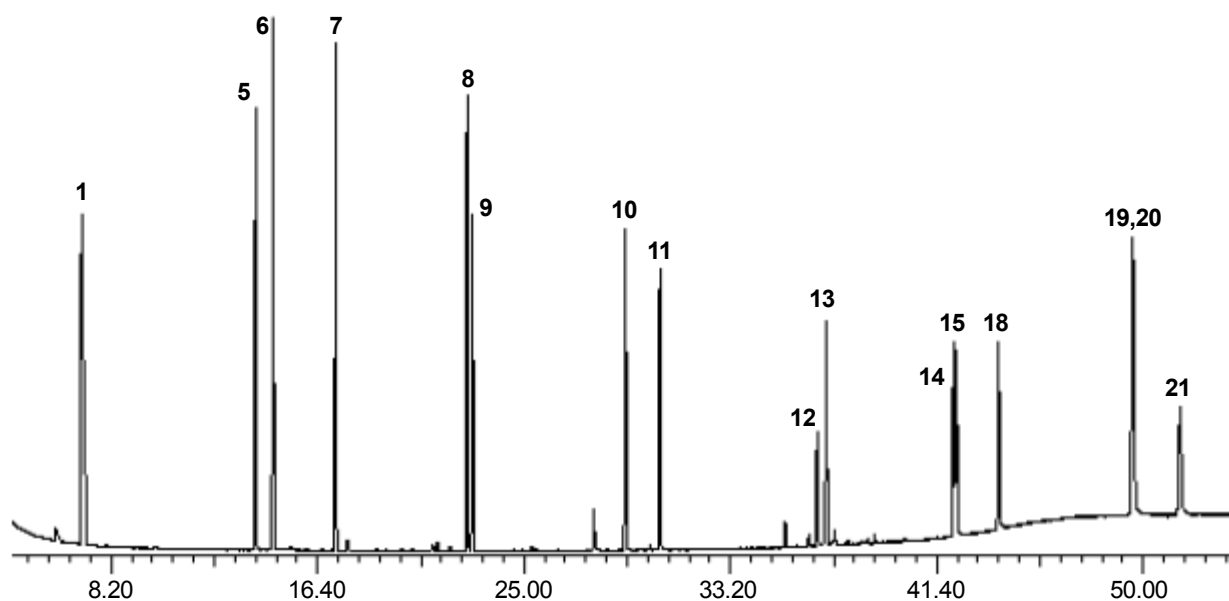
Carrier gas: helium, 80 kPa
 Injection: 1 μL, splitless, 250°C
 Oven: 60°C (3 min.), 7 °C/min. to 310°C (5 min.)
 Detector: Quadrupole MS
 I/F Temp: 300°C
 Ion Source Temp: 280°C



No.	Compounds	No.	Compounds
1	Naphthalene	12	Benz[a]anthracene
2	2-methyl naphthalene	13	Chrysene
3	1-methyl naphthalene	14	Benzo[b]fluoranthene
4	Biphenyl	15	Benzo[j]fluoranthene
5	Acenaphthylene	16	Benzo[k]fluoranthene
6	Acenaphthene	17	Benzo[e]pyrene
7	Fluorene	18	Benzo[a]pyrene
8	Phenanthrene	19	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
9	Anthracene	20	Dibenz[a,h]anthracene
10	Fluoranthene	21	Benzo[ghi]perylene
11	Pyrene		

Column: DB-35ms (30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μm) J&W P/N:122-3832

Carrier: Helium at 33.3 cm/sec, measured at 150°C
 Oven: 100°C for 0.1 min
 100-325°C at 5°/min
 325°C for 15 min
 Injector: Splitless, 0.5 μL of a 20 ng/μL of EPA 610 PAH standard
 Detector: Ion Trap MS, 325°C transfer line
 Tune Temp: 225°C
 Target Value: 30,000
 Scan Range: 45-450 amu
 Background Mass: 44 amu
 Manifold: 220°C



No.	Compounds	No.	Compounds
1	Naphthalene	12	Benz[a]anthracene
2	2-methyl naphthalene	13	Chrysene
3	1-methyl naphthalene	14	Benzo[b]fluoranthene
4	Biphenyl	15	Benzo[k]fluoranthene
5	Acenaphthylene	16	Benzo[j]fluoranthene
6	Acenaphthene	17	Benzo[e]pyrene
7	Fluorene	18	Benzo[a]pyrene
8	Phenanthrene	19	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
9	Anthracene	20	Dibenz[a,h]anthracene
10	Fluoranthene	21	Benzo[ghi]perylene
11	Pyrene		

Column: DB-17ms (30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μm) J&W P/N:122-4732

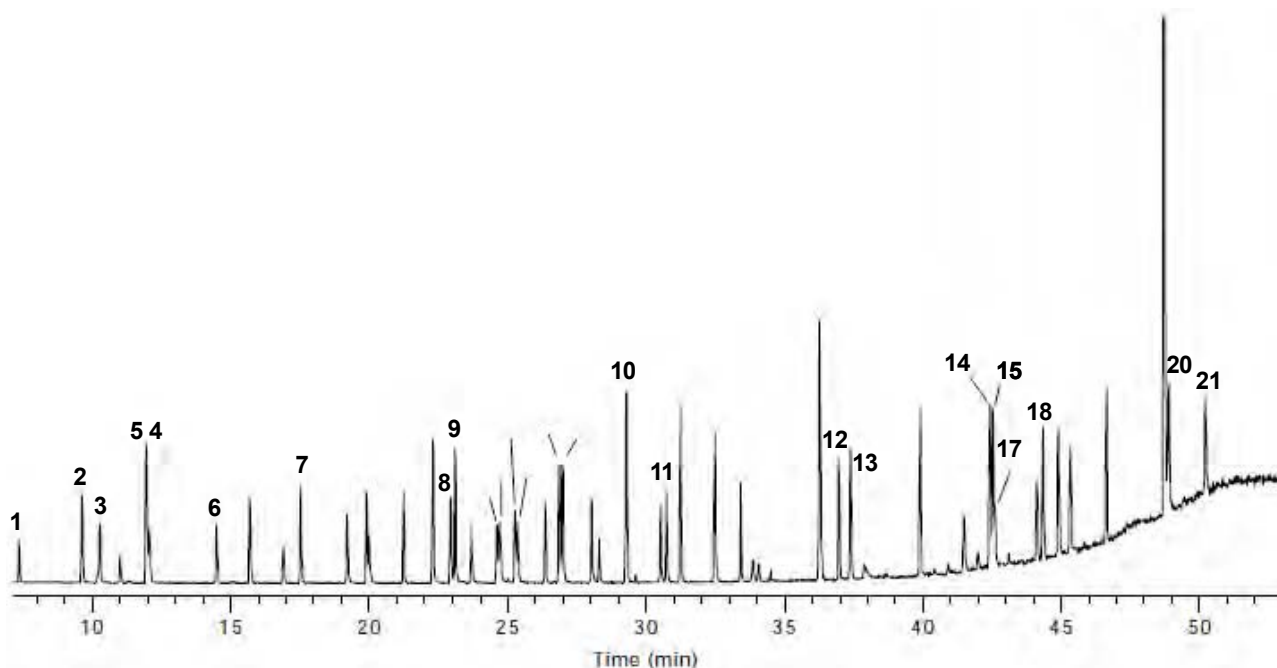
Guard Column: 1 m x 0.53 mm I.D.J&W P/N:160-2535

Carrier: Helium at: 34.1 cm/sec, measured at 150°C

Oven: 95°C for 0.5 min
 95-340°C at 5°/min
 340°C for 5 min

Injector: Split 1:40, 300°C
 2 μL, PAH standard

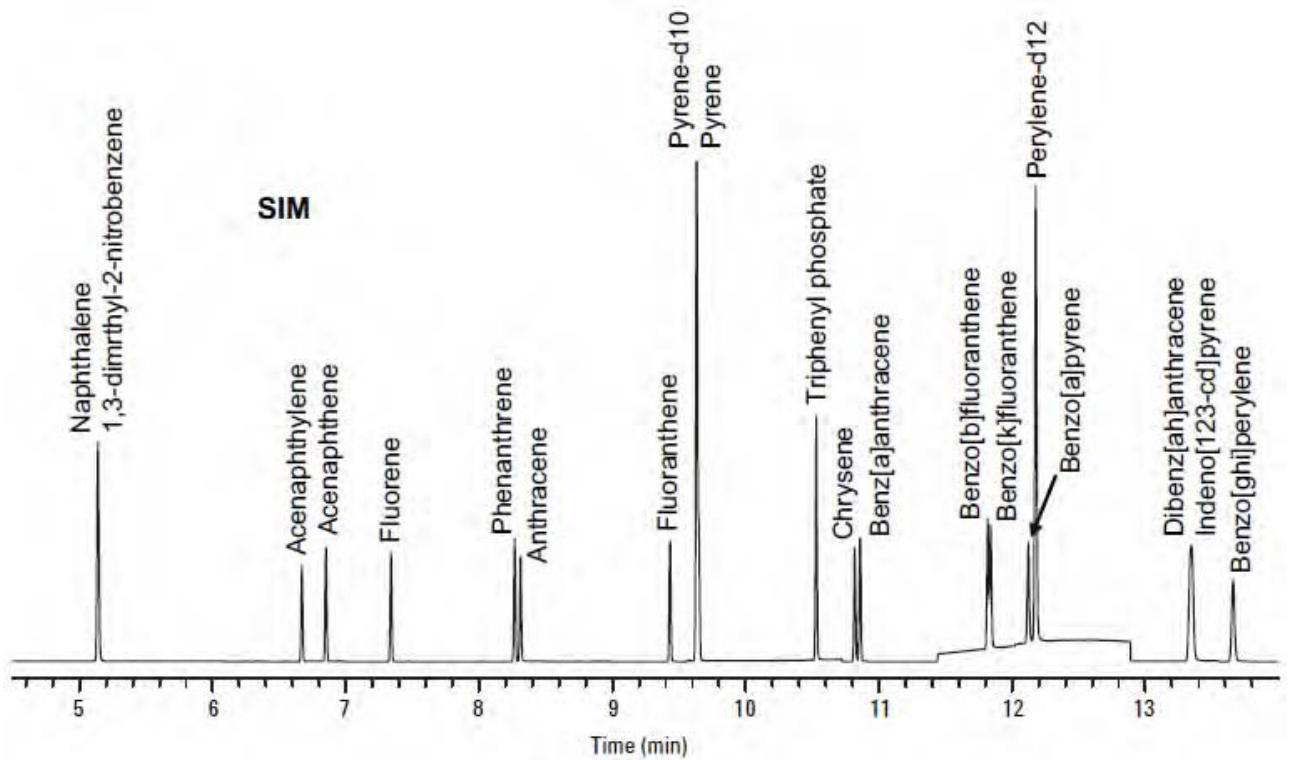
Detector: MSD, 340°C transfer line
 Scan 80-330 amu



No.	Compounds	No.	Compounds
1	Naphthalene	12	Benz[a]anthracene
2	2-methyl naphthalene	13	Chrysene
3	1-methyl naphthalene	14	Benzo[b]fluoranthene
4	Biphenyl	15	Benzo[k]fluoranthene
5	Acenaphthylene	16	Benzo[j]fluoranthene
6	Acenaphthene	17	Benzo[e]pyrene
7	Fluorene	18	Benzo[a]pyrene
8	Phenanthrene	19	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
9	Anthracene	20	Dibenz[a,h]anthracene
10	Fluoranthene	21	Benzo[ghi]perylene
11	Pyrene		

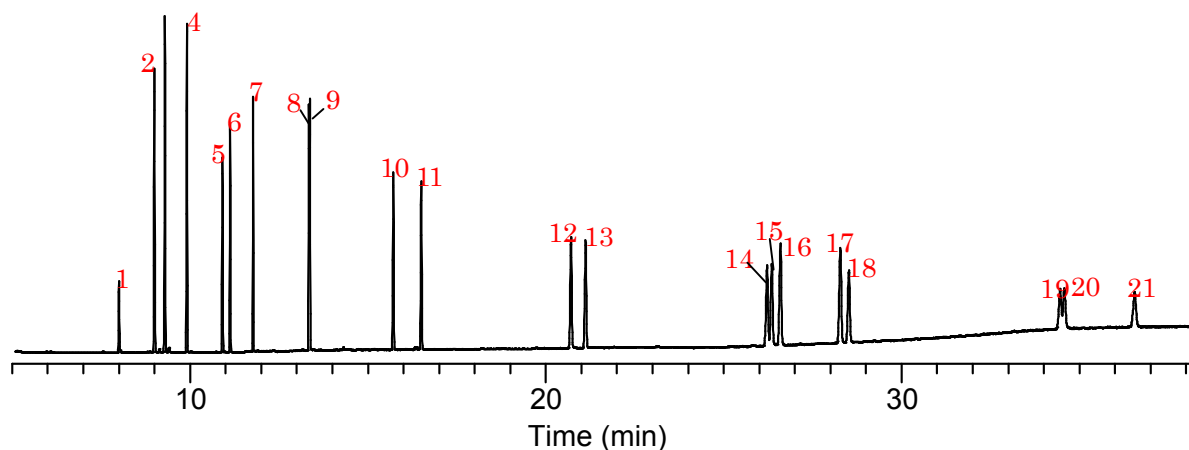
Column: HP-5ms (30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μm) J&W
P/N:19091S-433

Carrier: Helium 13.00 psi
Oven: 55°C for 1 min
55-320°C at 25°/min
320°C for 3 min
Injector: Pulsed Splitless, 1 μL, 300°C
Detector: Quadrupole MS, 280°C transfer line
Quadrupole Temp: 180°C
Ion Source Temp: 300°C



Column: SPB-50 (30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μm) (24181)

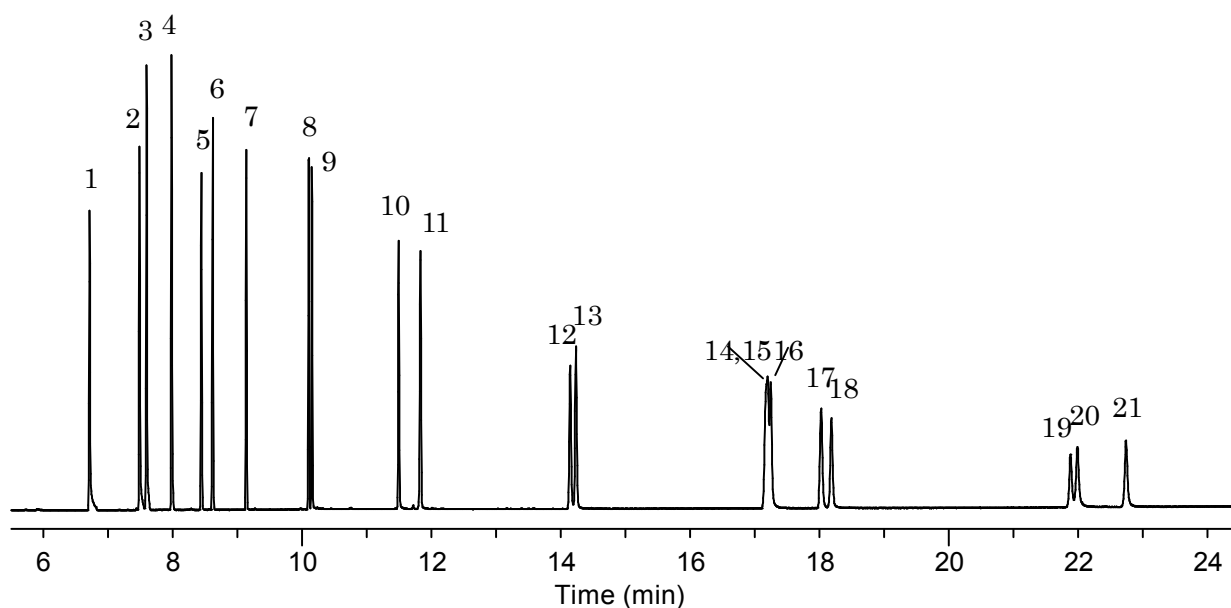
Carrier gas: helium, 1.5 mL/min., constant
 Injection: 1 μL, pulsed (20 psi until 0.10 min.) splitless (0.75 min.)
 Oven: 80 °C (2 min.), 15 °C/min. to 250 °C, 3 °C/min. to 310 °C (5 min.)
 Inj: 250 °C
 MSD interface: 310 °C
 Scan range: m/z 40-450
 sample: 21 component PAH mix, each analyte at 10 ppm in methylene chloride



No.	Compounds	No.	Compounds
1	Naphthalene	12	Benz[a]anthracene
2	2-methyl naphthalene	13	Chrysene
3	1-methyl naphthalene	14	Benzo[b]fluoranthene
4	Biphenyl	15	Benzo[k]fluoranthene
5	Acenaphthylene	16	Benzo[j]fluoranthene
6	Acenaphthene	17	Benzo[e]pyrene
7	Fluorene	18	Benzo[a]pyrene
8	Phenanthrene	19	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
9	Anthracene	20	Dibenz[a,h]anthracene
10	Fluoranthene	21	Benzo[ghi]perylene
11	Pyrene		

Column: SLB-5ms (30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μm) (28471-U)

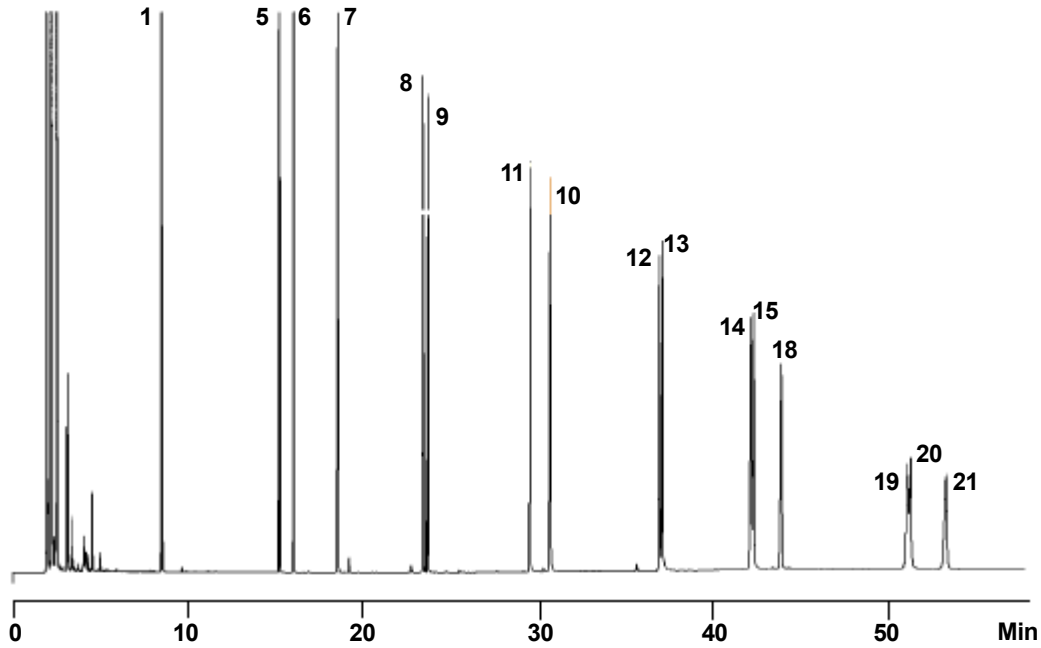
Carrier gas: helium, 1 mL/min., constant
 Injection: 1 μL, pulsed (20 psi until 0.10 min.) splitless (1.00 min.)
 Oven: 75 °C (3 min.), 25 °C/min. to 250 °C, 4 °C/min. to 310 °C (1 min.)
 Inj: 300 °C
 MSD interface: 330 °C
 Scan range: m/z 40-450
 sample: 10ppm PAH standard in methylene chloride.



No.	Compounds	No.	Compounds
1	Naphthalene	12	Benz[a]anthracene
2	2-methyl naphthalene	13	Chrysene
3	1-methyl naphthalene	14	Benzo[b]fluoranthene
4	Biphenyl	15	Benzo[j]fluoranthene
5	Acenaphthylene	16	Benzo[k]fluoranthene
6	Acenaphthene	17	Benzo[e]pyrene
7	Fluorene	18	Benzo[a]pyrene
8	Phenanthrene	19	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
9	Anthracene	20	Dibenz[a,h]anthracene
10	Fluoranthene	21	Benzo[ghi]perylene
11	Pyrene		

Column: BPX-5 (30 m x 0.22 mm I.D., 0.25 µm) (054142)

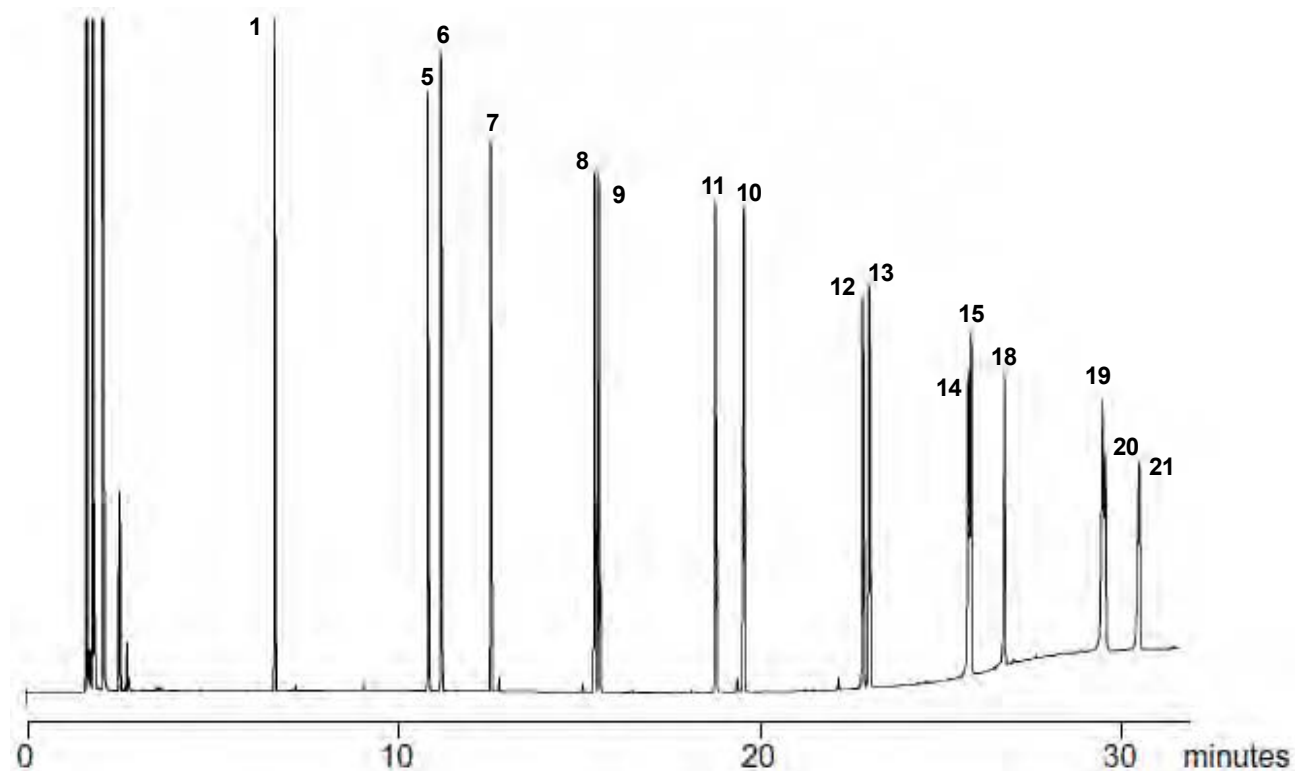
Carrier gas: helium, 20 psi
 Injection: 1 µL, splitless
 Oven: 100 °C (1 min.), 5 °C/min. to 300 °C (20 min.)
 Inj: 250 °C
 Detector: Flame Ionization Detector



No.	Compounds	No.	Compounds
1	Naphthalene	12	Benz[a]anthracene
2	2-methyl naphthalene	13	Chrysene
3	1-methyl naphthalene	14	Benzo[b]fluoranthene
4	Biphenyl	15	Benzo[k]fluoranthene
5	Acenaphthylene	16	Benzo[j]fluoranthene
6	Acenaphthene	17	Benzo[e]pyrene
7	Fluorene	18	Benzo[a]pyrene
8	Phenanthrene	19	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
9	Anthracene	20	Dibenz[a,h]anthracene
10	Fluoranthene	21	Benzo[ghi]perylene
11	Pyrene		

Column: BPX-35 (30 m x 0.22 mm I.D., 0.25 μm) (054714)

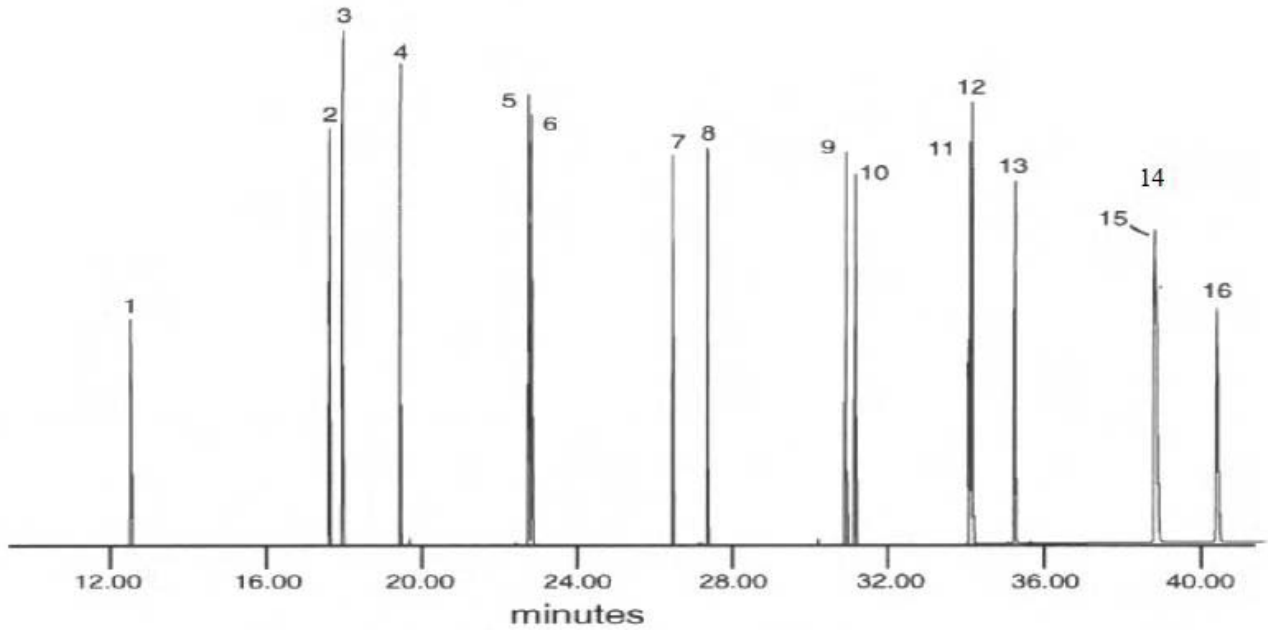
Carrier gas: helium, 25 psi
 Injection: 1 μL, split 40:1
 Oven: 100 °C (1 min.), 10 °C/min. to 360 °C (10 min.)
 Inj: 300 °C
 Detector: Flame Ionization Detector



No.	Compounds	No.	Compounds
1	Naphthalene	12	Benz[a]anthracene
2	2-methyl naphthalene	13	Chrysene
3	1-methyl naphthalene	14	Benzo[b]fluoranthene
4	Biphenyl	15	Benzo[k]fluoranthene
5	Acenaphthylene	16	Benzo[j]fluoranthene
6	Acenaphthene	17	Benzo[e]pyrene
7	Fluorene	18	Benzo[a]pyrene
8	Phenanthrene	19	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
9	Anthracene	20	Dibenz[a,h]anthracene
10	Fluoranthene	21	Benzo[ghi]perylene
11	Pyrene		

Column: BPX-50 (30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μm) (054751)

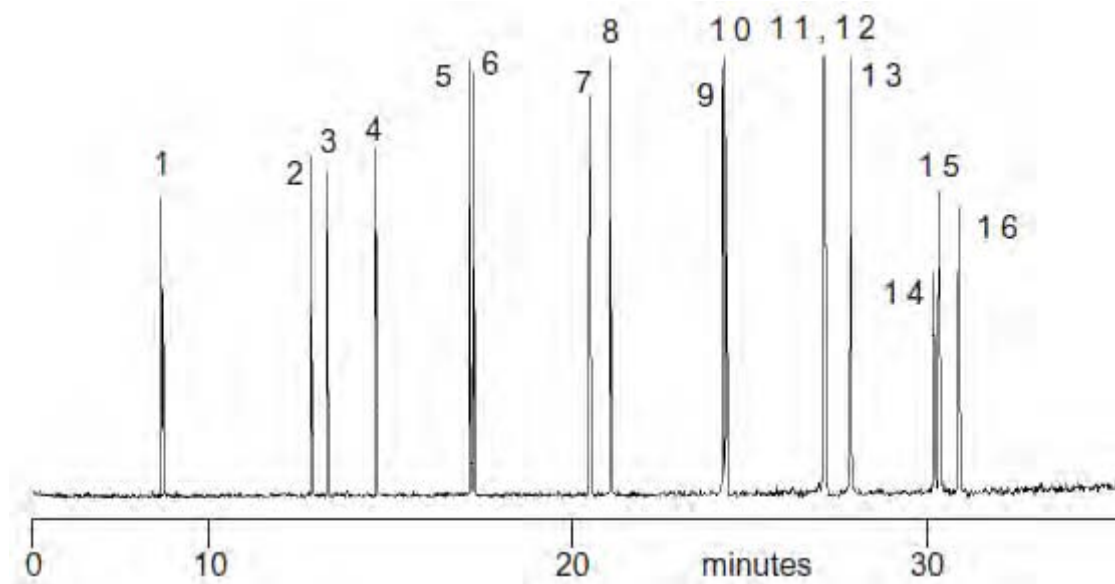
Carrier gas: helium, 20 psi
 Injection: 1 μL, split 40:1
 Oven: 50 °C (1 min.), 8 °C/min. to 300 °C (10 min.)
 Inj: 250 °C
 Detector: MSD



No.	Compounds	No.	Compounds
1	Naphthalene	9	Benz[a]anthracene
	2-methyl naphthalene	10	Chrysene
	1-methyl naphthalene	11	Benzo[b]fluoranthene
	Biphenyl	12	Benzo[k]fluoranthene
2	Acenaphthylene		Benzo[j]fluoranthene
3	Acenaphthene		Benzo[e]pyrene
4	Fluorene	13	Benzo[a]pyrene
5	Phenanthrene	14	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
6	Anthracene	15	Dibenz[a,h]anthracene
7	Pyrene	16	Benzo[ghi]perylene
8	Fluoranthene		

Column: HT5 (25 m x 0.22 mm I.D., 0.10 μm) (054636)

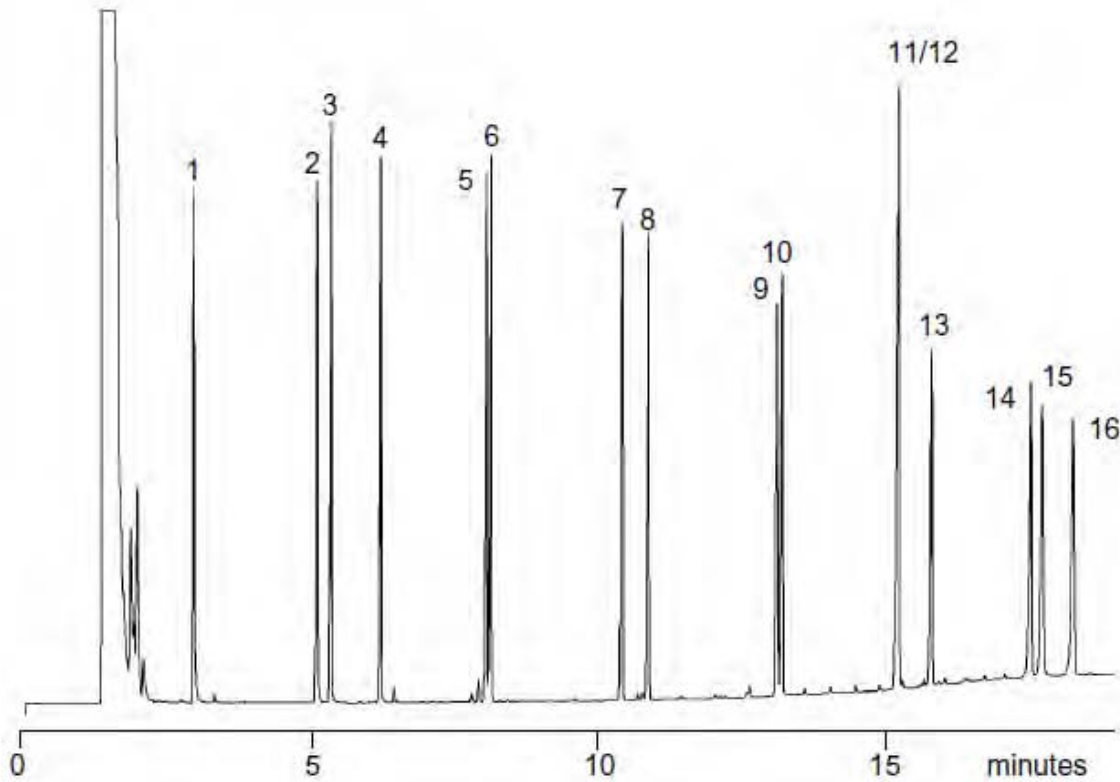
Carrier gas: helium, 15 psi
 Injection: 1 μL, split 50:1
 Oven: 50 °C (2 min.), 10 °C/min. to 420 °C (5 min.)
 Detector: MSD



No.	Compounds	No.	Compounds
1	Naphthalene	9	Benz[a]anthracene
	2-methyl naphthalene	10	Chrysene
	1-methyl naphthalene	11	Benzo[b]fluoranthene
	Biphenyl	12	Benzo[k]fluoranthene
2	Acenaphthylene		Benzo[j]fluoranthene
3	Acenaphthene		Benzo[e]pyrene
4	Fluorene	13	Benzo[a]pyrene
5	Phenanthrene	14	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
6	Anthracene	15	Dibenz[a,h]anthracene
7	Pyrene	16	Benzo[ghi]perylene
8	Fluoranthene		

Column: HT8 (25 m x 0.22 mm I.D., 0.25 μm) (054675)

Carrier gas: helium, 20 psi
 Injection: 1 μL, splitless
 Oven: 150 °C (1 min.), 4 °C/min. to 380 °C (5 min.)
 Detector: FID



No.	Compounds	No.	Compounds
1	Naphthalene	9	Benz[a]anthracene
	2-methyl naphthalene	10	Chrysene
	1-methyl naphthalene	11	Benzo[b]fluoranthene
	Biphenyl	12	Benzo[k]fluoranthene
2	Acenaphthylene		Benzo[j]fluoranthene
3	Acenaphthene		Benzo[e]pyrene
4	Fluorene	13	Benzo[a]pyrene
5	Phenanthrene	14	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
6	Anthracene	15	Dibenz[a,h]anthracene
7	Pyrene	16	Benzo[ghi]perylene
8	Fluoranthene		