

# 多環芳香族炭化水素測定方法

(HPLC 法及び GC-MS 法)

# 多環芳香族炭化水素測定方法（HPLC 法及び GC-MS 法）

## 目 次

1. 概要.....	1
2. HPLC 分析法.....	1
2.1 装置及び器具.....	1
2.2 試薬.....	2
2.3 試験液の調製.....	3
2.4 試験操作.....	4
2.5 大気濃度の算出.....	6
3. GC-MS 分析法.....	7
3.1 装置及び器具.....	7
3.2 試薬.....	8
3.3 試験液の調製.....	9
3.4 試験操作.....	11
3.5 大気濃度の算出.....	13
4. 精度管理.....	14
4.1 検出下限値、定量下限値の測定.....	14
4.2 操作ブランクの測定.....	15
4.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正.....	15
4.4 二重測定.....	15
4.5 装置の感度変動.....	16
4.6 回収率.....	16
4.7 条件の検討及び測定値の信頼性の確認.....	17
5. 参考文献.....	20

## 多環芳香族炭化水素測定方法（HPLC 法及び GC-MS 法）

### 1. 概要

大気中には多種の PAH が粒子状や気体状で存在するが、ここでは、縮合環数が4環以上の PAH(主として粒子状)を対象とした測定方法を示す。これらの PAH の一部は気体状でも存在するが、後述するようにフィルタ上に捕集されたもののみを対象としている(注 1)。

本法は、ロウポリウムエアサンプラなどを用いて約 24 時間空気を吸引し、採取された大気中の微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)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 2)。即ち、この方法はフィルタ上に捕集された PM<sub>2.5</sub>から PAH 類をジクロロメタン等で抽出した後(注 3)、必要に応じてクリーンアップを行い、高速液体クロマトグラフ蛍光検出法(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。本法における試料採取については「成分測定用微小粒子状物質捕集法」に基づいて実施するが、PAH を測定対象とすることにより補足される事項については、注 4 に整理している(注 4)。

### 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 5)

##### (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) 遠心沈殿管、試験管

共栓付またはねじ口のガラス製のもので、遠心沈殿管は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)濃縮装置またはロータリーエバポレータ及び窒素ガス濃縮装置。

##### (7) 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 3)。

## 2.1.2 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  $\mu$ 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  $\mu$ 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 $\mu$ L 程度のものを用いる。

## 2.2 試薬

### (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液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) 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。

### (3) アセトニトリル、メタノール

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。

#### (4) 移動相

アセトニトリルまたはメタノールと水を一定の割合で混合したもので、多成分の PAH を分離するためにはグラジェント分析を行うとよい(注 6)。脱酸素したものを用いる(注 7)。または、これと同等の分析が可能なもの。

#### (5) 標準物質

##### ① 標準物質

純度 95%以上のものを用いる。

##### ② 標準原液(0.1 mg/mL)

①の標準物質の 10 mg を正確に秤量し、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フラスコで 100 mL に定容する。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(SRM)

測定対象成分の濃度が認証された試料を用いる(注 9)。

### 2.3 試験液の調製

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 類の分解等を避けるため、各操作はできるだけ遮光下で行う。

#### (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、一定の抽出液量( $V_e$  mL)とする。
- ④ この抽出液の全部或いは一部( $v_e$  mL)(注 11)を共栓付またはねじ口試験管に移し、弱い窒素気流を吹き付けて溶媒をゆっくりと留去する(注 13)。
- ⑤ アセトニトリルを加えて一定量( $E$  mL)(例えば全量を 1.00mL)とし、攪拌した後、HPLC 測定用試験液とする。

#### (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、共栓付きまたはねじ口試験管に入れる。
- ② これにジクロロメタンの一定量( $V_e$  mL)(例えば、10.0 mL)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( $v_e$

mL)(例えば、7.00 mL)分取し、別の共栓付またはねじ口試験管に移す。

- ④この抽出液の全部或いは一部(注 11)を別の共栓付またはねじ口試験管に移し、弱い窒素気流を吹き付けて溶媒をゆっくりと留去する(注 13)。
- ⑤アセトニトリルを加えて一定量(*E* mL)(例えば全量を 1.00mL)とし、攪拌した後、HPLC 測定用試験液とする。

## 2.4 試験操作

### 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 : (一例として図 2.4-1 を参照)  
 流量 : 1.0 mL/min  
 試料注入量 : 20 μL  
 カラム温度 : 40 °C  
 検出器 : 蛍光検出器 (表 2.4-1 を参照)

表 2.4-1 PAH 類の検出波長の一例

	縮合環 の数	励起波長 (nm)	蛍光波長 (nm)
フルオランテン	4	358	435
ピレン	4	320	391
ベンゾ[a]アントラセン	4	275	432
クリセン	4	265	381
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	295	420
ベンゾ[e]ピレン	5	275	396
ベンゾ[a]ピレン	5	295	420
ジベンゾ[a,h]アントラセン	5	286	397
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	6	300	500
ベンゾ[ghi]ペリレン	6	295	400
ジベンゾ[a,e]ピレン	6	371	416
ジベンゾ[a,h]ピレン	6	307	451
ジベンゾ[a,i]ピレン	6	392	435
ジベンゾ[a,l]ピレン	6	388	446

グラジエント分析の例を図 2.4-1 に示す。

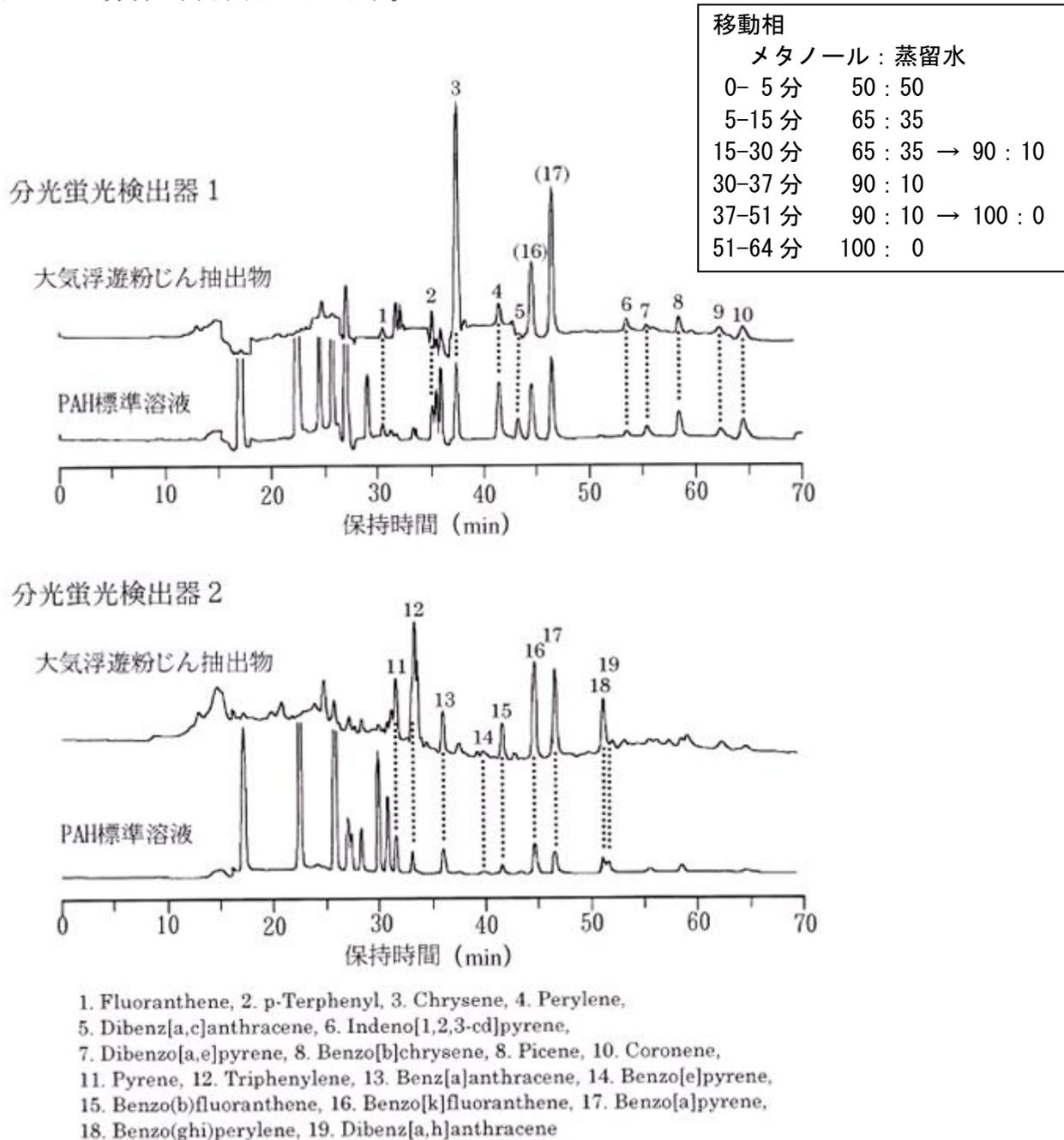


図 2.4-1 大気浮遊粉じん抽出物と PHA 標準溶液の HPLC クロマトグラムの一例

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 $\mu$ 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試験液中の各 PAH の濃度 ( $M_s$ :ng/mL) を求める。
- (5)  $M_s$  から空試験 (操作ブランクまたはトラベルブランク) の結果 ( $M_b$ ) を差し引き、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 (0.1mg/mL) を 1~1000ng/mL (注 14) 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 15)。
- (2)調製した標準濃度系列の 20  $\mu$  L を HPLC に注入して測定を行い、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 の濃度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 大気濃度の算出

大気中の微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) に含まれる対象 PAH の濃度は以下の式を用いて算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E \times S}{s \times V}$$

$C$  : 大気中の微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) に含まれる対象 PAH 濃度 (ng/m<sup>3</sup>)

$M_s$  : 試験液の対象 PAH 分析値 (ng/mL)

$M_b$  : 試験液の対象 PAH ブランク値 (ng/mL)

※操作ブランク値とトラベルブランク値が同等の場合は操作ブランク値を差し引く。

$E$  : 試験液の定容量 (mL)

$S$  : PM<sub>2.5</sub> 試料を捕集したフィルタ面積 (cm<sup>2</sup>)

$s$  : 分析に用いたフィルタ面積 (cm<sup>2</sup>)

$V$  : 大気試料の捕集量 (m<sup>3</sup>)

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。

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E \times S \times V_e}{s \times V \times v_e}$$

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 用或いは同等の機能を有するもの(注 5)。

###### (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) 遠心沈殿管、試験管

共栓付またはねじ口のガラス製のもので、遠心沈殿管は遠心力に耐えうるもの。

###### (6) 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。

##### 3.1.2 前処理装置、器具

大気浮遊粒子試料の前処理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また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)濃縮装置またはロータリーエバポレータ及び窒素ガス濃縮装置。

##### 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 0.25 $\mu$ m 以下の 5%フェニルメチルシリコー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 1  $\mu$ L 程度をカラムに全量また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 35～70eV、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）また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 $\mu$ L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  $\mu$ L 或いは 10 $\mu$ L 程度のもの。

### 3.2 試薬

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 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 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  $^{\circ}\text{C}$ 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。また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

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 を正確に秤量し、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フラスコで 100 mL とする。

### ③内標準物質(サロゲート用)

一例として、ピレン- $^{13}\text{C}_3$ 、ベンゾ[a]ピレン- $^{13}\text{C}_4$ 、ベンゾ[ghi]ペリレン- $^{13}\text{C}_{12}$  (注 16)

### ④内標準物質(シリンジスパイク用)

一例として、ピレン- $d_{10}$ 、ベンゾ[a]ピレン- $d_{12}$ 、ベンゾ[ghi]ペリレン- $d_{12}$  (注 16)

### ⑤内標準原液(サロゲート用) 0.2mg/mL

③の内標準物質(サロゲート用)のそれぞれ 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 $\mu\text{g}$  の内標準物質(サロゲート用)が含まれる。

### ⑥内標準原液(シリンジスパイク用) 0.2mg/mL

内標準物質(シリンジスパイク用)のそれぞれ 5mg をトルエンに溶解し、全量フラスコで 25mL に定容したもので、本溶液 1mL 中には 200  $\mu\text{g}$  の内標準物質(シリンジスパイク用)が含まれる(注 16)。

### ⑦内標準溶液(サロゲート用)

2  $\mu\text{g/mL}$ (注 17)。内標準原液(サロゲート用)1.00mL をトルエンで 100mL にする。

### ⑧内標準溶液(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(注 17)。

### 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)。

## 3.3 試験液の調製

### 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 18)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。

### (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内標準溶液(サロゲート用)をマイクロシリンジ等で一定量( $Q_{io(sr)}$  ng)(例えば 25.0  $\mu$ L)を正確に添加する(注 18)(注 19)。
- 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( $V_e$  mL)とし、これを粗抽出液とする。この粗抽出液の全部( $V_e$  mL)或いは一部( $v_e$  mL)を前処理用試料とする(注 19)。

## (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、小さく刻んだ後、共栓付またはねじ口試験管に入れる。
- ②内標準溶液(サロゲート用)をマイクロシリンジ等で一定量( $Q_{io(sr)}$  ng)(例えば 50.0  $\mu$ L)を正確に添加する(注 18)(注 19)。
- ③これにジクロロメタンを一定量(例えば 10.0mL)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(粗抽出液  $V_e$  mL)。
- ④この抽出液を3000 rpmで10分間遠心沈殿処理をした後、その上澄みの一定量( $v_e$  mL)(例えば、5.00 mL)を前処理用試料とする(注 19)。

### 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)また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類が十分に回収されていることを確認しておく必要がある(注 20)。

#### (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 21)。
- 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 22)。
- 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 13)。
- ⑥これに、シリンジスパイクとして内標準溶液(シリンジスパイク用)を一定量(例えば2 $\mu$ g/mLを25 $\mu$ L)加え、トルエンを加えて0.5mLとし、攪拌した後、GC-MS用試験液とする(注 18)。

#### (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 21)。
- ②カラムクロマトグラフィー用シリカゲルを130 $^{\circ}$ Cで3時間以上活性化し、これをデシケータ内で放冷する。
- 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 程度を加え、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、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。(注 22)
- 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と留去する。
- ⑬これに、シリンジスパイクとして内標準溶液(シリンジスパイク用)を一定量(例えば 2 $\mu$ g/mL を 25 $\mu$ L) 加え、トルエンを加えて 0.5mL とし、1 分間激しく攪拌した後、GC-MS 用試験液とする。

### 3.4 試験操作

#### 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 23)。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。

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 $\mu$ m
カラム温度	:(90 $^{\circ}$ C;1min)–(22.5 $^{\circ}$ C/min)–270 $^{\circ}$ C–(5 $^{\circ}$ C/min)–300 $^{\circ}$ C–(20 $^{\circ}$ C/min) –320 $^{\circ}$ C
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 $\mu$ L
注入口温度	:280 $^{\circ}$ C
イオン化法	:EI 法
イオン化電圧	:70 eV
イオン源温度	:250 $^{\circ}$ C
インターフェース温度	:300 $^{\circ}$ C
測定方法	:SIM 検出法
設定質量数	:表 3.4-1 を参照。

表 3.4-1 PAH 類の設定質量数の一例 (注 16)

	縮合環の数	定量用 m/z	確認用 m/z
フルオランテン	4	202	101
ビ°レン	4	202	101
ベンゾ° [a]アントラセン	4	228	114
クリセン	4	228	114
ベンゾ° [b]フルオランテン	5	252	126
ベンゾ° [j]フルオランテン	5	252	126
ベンゾ° [k]フルオランテン	5	252	126
ベンゾ° [e]ビ°レン	5	252	126
ベンゾ° [a]ビ°レン	5	252	126
ジ°ベンゾ° [a,h]アントラセン	5	278	139
インデノ[1,2,3-cd]ビ°レン	6	276	138
ベンゾ° [ghi]ペ°リレン	6	276	138
ジ°ベンゾ° [a,e]ビ°レン	6	302	151
ジ°ベンゾ° [a,h]ビ°レン	6	302	151
ジ°ベンゾ° [a,i]ビ°レン	6	302	151
ジ°ベンゾ° [a,l]ビ°レン	6	302	151
ビ°レン- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>	4	205	
ベンゾ° [a]ビ°レン- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>	5	256	
ベンゾ° [ghi]ペ°リレン- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	6	288	
ビ°レン- d <sub>10</sub>	4	212	
ベンゾ° [a]ビ°レン- d <sub>12</sub>	5	264	
ベンゾ° [ghi]ペ°リレン- d <sub>12</sub>	6	288	

### 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、3.4.3 のように検量線を作成する。事前に検量線が作成されていれば、検量線作成時と比較して相対感度係数 ( $RRF_{sp}$ ) 及び保持時間が許容範囲内であることの確認を行う(4.5 装置の感度変動を参照)。
- (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各 PAH 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、3.4.3(3)

による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。

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

$Q_s$  : 抽出に用いる試料中の対象 PAH の量 (ng)

$A_s$  : 試験液中の対象 PAH 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

$Q_{io(sr)}$  : 抽出に用いる試料へのサロゲートの添加量 (ng)

$RRF_{sr}$  : 対象 PAH のサロゲートに対する相対感度係数

### 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) と内標準原液 (0.2mg/mL) を用いて、各 PAH の濃度が 1～1000ng/mL(注 14)及び内標準物質が一定濃度(一例として 100ng/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)検量線の中間程度の濃度の標準溶液について、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る。
- (4)他の各濃度毎に 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、天然同位体比または(3)で求めた PAH の強度比と  $\pm 15\%$  の範囲で一致することを確認する。
- (5)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。各濃度で 3 回以上の測定を行う。
- (6)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 ( $RRF_{sr}$ ) 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。

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

$A_{st}$  : 標準溶液中の PAH 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

$C_{st}$  : 標準溶液中の PAH の濃度 (ng/mL)

$C_{io(sr)}$  : 標準溶液中のサロゲートの濃度 (ng/mL) (一定)

### 3.5 大気濃度の算出

次式により大気中 PAH 濃度を算出する。

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

- $C$  : 大気中の微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) に含まれる対象 PAH 濃度 (ng/m<sup>3</sup>)
- $Q_s$  : 抽出に用いる試料中の対象 PAH の量 (ng)
- $Q_t$  : 抽出に用いる試料中の対象 PAH のブランク量 (ng)  
 ※操作ブランク値とトラベルブランク値が同等の場合は操作ブランク値を差し引く。
- $V$  : 大気試料捕集量 (m<sup>3</sup>)
- $S$  : PM<sub>2.5</sub> 試料を捕集したフィルタ面積 (cm<sup>2</sup>)
- $s$  : 分析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

#### (1) 装置検出下限、装置定量下限

条件設定等により最適化した分析装置において、十分に低い濃度まで測定できることを確認するために行うものである。

検量線作成時の最低濃度(装置定量下限付近)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 回以上測定して、その標準偏差 ( $s_i$ ) を算出し、その 3 倍を装置検出下限、10 倍を装置定量下限とする。

$$\text{装置検出下限} = 3s_i \quad (\text{ng/m}^3)$$

$$\text{装置定量下限} = 10s_i \quad (\text{ng/m}^3)$$

#### (2) 方法検出下限、方法定量下限

フィルタや試薬に由来するブランクや前処理操作中の汚染等による分析操作上の工程に起因するものである。

操作ブランク値がある場合には、5 試料以上の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。その標準偏差 ( $s_m$ ) を算出し、その 3 倍を方法検出下限、10 倍を方法定量下限とする。

$$\text{方法検出下限} = 3s_m \quad (\text{ng/m}^3)$$

$$\text{方法定量下限} = 10s_m \quad (\text{ng/m}^3)$$

(1)および(2)で得られた下限値をそれぞれ比較し、大きい方を検出下限値、定量下限値として、PM<sub>2.5</sub> 中の PAH 濃度の計算や報告に用いる。定量下限値が大きい時には、試薬、器具、機器等をチェックして、低減するよう調整する。

装置定量下限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。カラムの劣化などにより感度の低下が見られた場合や、測定条件の変更等があった場合には、再度(1)の操作を行う必要がある。

方法定量下限は操作ブランクの影響を大きく受けるので、操作ブランク値を適切に管理する必要があるが、これについての頻度や対処法は 4.2 に示す。

## 4.2 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、フィルタの前処理操作、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、試料の測定に先だって行うものである。また、器具、試薬、操作工程等の変更や汚染の発生等、測定条件や測定環境の影響を受けるので、一連の測定毎にその都度行わなければならない。

5 試料以上の操作ブランク用フィルタについて所定の操作により各測定対象成分の操作ブランク値を求める。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、使用したフィルタ、前処理、分析装置、分析環境等を十分にチェックし、操作ブランク値を低減した後、再測定する。

## 4.3 トラベルブランク値の測定及び測定値の補正

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。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、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時は、移送中の汚染は無視できるものとして、2.3 や 3.3 で調製した試験液の分析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は、2.3 や 3.3 で調製した試験液の分析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。

## 4.4 二重測定

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各測定対象 PAH 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 $\pm 15$  %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。

二重測定は、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。

#### 4.5 装置の感度変動

HPLCによる分析の場合、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、測定対象物質の感度の変動が、検量線作成時の感度に比べて± 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。

GC-MSによる分析の場合、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、内標準物質の感度が検量線作成時に比べて大きく変動していないことを確認する。また、測定対象物質と内標準物質との相対感度の変動が、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。

感度変動が± 20 %以内であれば感度補正を行い、± 20 %を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、検量線を再度作成して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。

#### 4.6 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予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( $RRF_{ss}$ )を用いて、次式により試験液中のサロゲートの量( $C_{i(sr)}$ )を算出する。 $RRF_{ss}$ の算出方法は(3)に示す。

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

$C_{i(sr)}$  : 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

$C_{io(ss)}$  : 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

(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( $Q_{io(sr)}$ )を用いて次式により回収率を計算する。

$$R = \frac{Q_{i(sr)}}{Q_{io(sr)}} \times 100$$

$R$  : 回収率 (%)

$Q_{i(sr)}$  : 粗抽出液全量をクリーンアップに供したと仮定した時のサロゲートの回収量 (ng)

$$Q_{i(sr)} = \frac{C_{i(sr)} \times E \times V_e}{V_e}$$

- $E$  : 試験液量 (mL)  
 $V_e$  : 粗抽出液全量 (mL)  
 $v_e$  : クリーンアップに用いた粗抽出液量 (mL)  
 $Q_{i(sr)}$  : 試料へのサロゲートの添加量 (ng)

(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 ( $RRF_{ss}$ ) を算出する。

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

- $A_{i(sr)}$  : 標準溶液中のサロゲートのピーク面積  
 $A_{i(ss)}$  : 標準溶液中のシリンジスパイクのピーク面積  
 $C_{i(ss)}$  : 標準溶液中のシリンジスパイクの濃度 (ng/mL) (一定)  
 $C_{i(sr)}$  : 標準溶液中のサロゲートの濃度 (ng/mL) (一定)

#### 4.7 条件の検討及び測定値の信頼性の確認

抽出法、分析法等の測定条件の検討には標準試料 (Certified Reference Material: CRM) を用いるとよい。一連の分析操作により得られる測定値の信頼性を担保するために定期的に確認を行うことが必要である。

標準試料は、その物質中の測定対象となる各成分の含有量が保証されている物質である。特に大気粉じんのように組成が複雑な環境試料については、測定システムを総合的に校正するために、測定対象物質とできるだけ組成が似た標準試料を分析することにより、用いた分析方法の妥当性を検定することができる。

(注1) 測定対象物質を選定するための情報を下表に整理するが、これを推奨するものではなく、このほかにも地域の実情に応じて選定されたい。

	縮合環 の数	有害大気汚染物質ま たは該当する可能性 のある物質	代表的な混合 標準試薬に含 まれる成分
フルオランテン	4	○	○
ピレン	4	○	○
ベンゾ[a]アントラセン	4	○	○
クリセン	4	○	○
ベンゾ[b]フルオランテン	5	○	○
ベンゾ[j]フルオランテン	5	○	-
ベンゾ[k]フルオランテン	5	○	○
ベンゾ[e]ピレン	5	○	-
ベンゾ[a]ピレン	5	○	○
ジベンゾ[a,h]アントラセン	5	○	○
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	6	○	○
ベンゾ[ghi]ペリレン	6	-	○
ジベンゾ[a,e]ピレン	6	○	-
ジベンゾ[a,h]ピレン	6	○	-
ジベンゾ[a,i]ピレン	6	○	-
ジベンゾ[a,l]ピレン	6	○	-

(注2) 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。PAH は大気中では気体状と粒子状の両方で存在し、環数が小さいほど気体状の割合が多くなり、また、気象条件も影響し、例えば気温が高い時期には気体状の割合が多くなる。ピレン(4環)などの環数の小さな PAH 類を粒子状だけでなく気体状も捕集するためには、フィルタによる捕集に加えて、ガス状物質の吸着剤を使用する必要がある。

(注3) 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4) 「成分測定用微小粒子状物質捕集法」では PTFE 製フィルタ及び石英繊維製フィルタのどちらとも PAH が分析可能成分とされているので、他の成分分析に必要な試料量との兼ね合いにより適切なフィルタを選択する。試料の運搬、保管については、捕集法の「3.1.3 炭素成分分析用フィルタ」と同様に取り扱う。なお、PTFE フィルタの加熱処理は行わないこと。

(注5) 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6) 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7) 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 8) 標準溶液の調製は手早く行い、PAH 類の光分解や溶媒の揮散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 1649b 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が得られることを確認し、抽出方法を決定する。また、抽出する方法以外にも、捕集したフィルタを石英管等に詰め、加熱脱着法によりPAHをGC-MSに導入する分析例も報告されている。<sup>4,5,6</sup>
- (注 11) 測定法の感度などにより試料量を調節する必要がある。ベルトポンチで切り抜くフィルタ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) 窒素ガスは静かに噴きつけ、乾固させない。
- (注 14) 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 15) 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SOPに明記すること。
- (注 16) 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 種類添加する。本文中に例示した以外の成分でもよい。また、水素の安定同位体でもよいが、シリンジスパイクに使用した成分以外のものを用いる。シリンジスパイクは例示した以外の成分を使用してよく、サロゲート用と重複しなければ炭素の安定同位体を用いてもよい。なお、炭素の安定同位体として、次のような成分を含む混合試薬が市販されている;フルオランテン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、ピレン-<sup>13</sup>C<sub>3</sub>、ベンズ[a]アントラセン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、クリセン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、ベンゾ[b]フルオランテン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、ベンゾ[k]フルオランテン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、ベンゾ[a]ピレン-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>、ジベンゾ[a,h]アントラセン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、インデノ[1,2,3-cd]ピレン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、ベンゾ[ghi]ペリレン-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>
- (注 17) 最終液量、最終濃度、試料への添加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 18) 一般には <sup>13</sup>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 19) 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。最終的な試験液濃度が検量線作成用の標準濃度系列と計算上同じ濃度になるように添加する。前処理操作中に試験液を分取する場合には、それに応じた添加量を計算する必要がある。
- (注 20) 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 21) 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  $\mu\text{L}$ )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 22) 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や濃度はこの分画試験等の結果を参考に決める。
- (注 23) 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, 2011.
  - 3 JIS K0124 高速液体クロマトグラフィー通則 2002.
  - 4 伏見ら, エアロゾル研究, 2008.
  - 5 柴田ら, 大気環境学会誌, 2010.
  - 6 上野ら, 大気環境学会誌, 2012.
- 以下、参考情報として、得られた PAH 濃度の測定結果の解析事例を示す。
- 7 Lima et al., Environ. Sci. Technol., 2005.
  - 8 Cecinato et al., Annali Di Chimica, 1997.
  - 9 Yunker et al., organic Geochemistry, 2002.
  - 10 小田ら, 環境化学, 2003.
  - 11 Cotham et al., Environ. Sci. Technol., 1995.