

JMS-Q1000GC Application Data

多環芳香族炭化水素 (PAHs) の GC/QMS (SCAN 法) 測定

【はじめに】

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; PAHs) とは、ベンゼン環を 2 つ以上有する芳香族炭化水素の総称であり、例えばベンゼン環を 2 つもつ Naphthalene、3 つもつ Anthracene などがある。PAHs は原油中に存在しており、原油及び灯油・軽油などの原油製品の燃焼により環境中 (水環境、大気など) に放出される。PAHs には発癌性を有する化合物が数多く存在しており、また一部の PAHs の発癌性は極めて高い。その為、環境中における PAHs の量を知ることは極めて重要である。

環境試料中の PAHs 測定に関して、国外では例えば米国環境保護庁 (EPA) により EPA Method 8270/624 などが規定されており、国内では環境省により水環境試料 (水質、底質、水生生物) に対しては『要調査項目等調査マニュアル』 (平成 15 年 3 月、平成 16 年 3 月)、大気環境試料に対しては『大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定方法暫定マニュアル改定版』 (平成 19 年 7 月) にて分析方法の詳細がまとめられている。

今回 JMS-Q1000GC を用いて、SCAN 法による PAHs の感度、再現性、相関性について検討したところ、良好な結果が得られたので報告する。

【試料及び条件】

測定条件を Table1 に示す。試料は市販の PAHs (AccuStandard, Inc.) を等量混合し、適宜試料濃度を調製した (1~1000 pg/μL, Toluene)。さらに内部標準物質 (Benzo(a)pyrene-d₁₂) を等濃度 (10 pg/μL, Toluene) になるよう試料に添加した。Table2 に各成分名と、定量イオン、保持時間を一覧で示す。

Table1. Operating conditions

Injection mode	Pulsed splitless (150 kPa, 1.5 min)
Inlet temp.	280 °C
Column	ZB-5ms, 30 m × 0.25 mm, 0.25 mm
Oven temp. program	90 °C (1 min) → 25 °C/min → 180 °C → 5 °C/min → 300 °C → 20 °C/min → 320 °C (0.4 min)
Sample Volume	2 μL
He Carrier gas flow rate	1 mL/min
Ionization mode	EI(+)
Ionization energy	70 eV
Ionization current	100 μA
Ionization chamber temp.	250 °C
Transfer line temp.	300 °C
Detector voltage	-1500 V
Mesurement mode	SCAN (400 msec, m/z 35-350)

Table2. Informations of each component

No.	Compound	Quantitative ion (m/z)	Retention time
1	Naphthalene	128	3:47
2	Acenaphthylene	152	5:26
3	Acenaphthene	153	5:39
4	Fluorene	166	6:25
5	Phenanthrene	178	8:18
6	Anthracene	178	8:26
7	Fluoranthene	202	11:47
8	Pyrene	202	12:33
9	Benzo(a)anthracene	228	17:23
10	Chrysene	228	17:31
11	Benzo(b)fluoranthene	252	21:49
12	Benzo(k)fluoranthene	252	21:55
13	Benzo(a)pyrene	252	23:01
14	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276	27:02
15	Benzo(g,h,i)pyrene	276	27:51
16	Dibenzo(a,h)anthracene	278	27:13
I.S.	Benzo(a)pyrene-d ₁₂	264	22:56

【結果及び考察】

対象成分 16 成分と内部標準試料 1 成分を含む標準試料を、濃度 0、1、2、5、10、20、50、100、200、500、1000 pg/μL の 11 段階に調製し、各 3 回の測定を実施した Fig.1 に試料濃度 1000 pg/μL を測定し得られた TIC クロマトグラムを

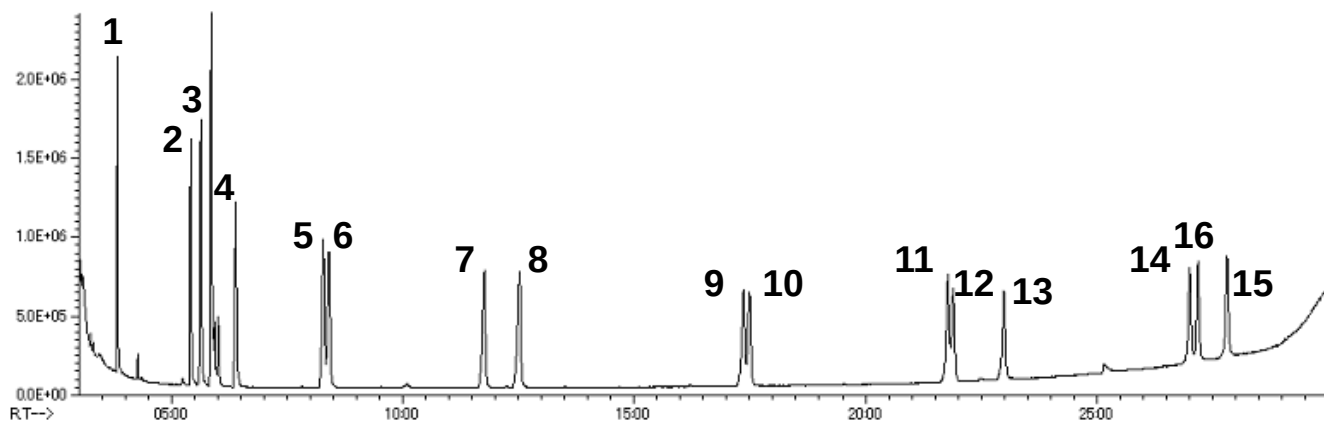


Fig.1 TIC of standard sample (1000 pg/μL)

示す。Table2 に示した各成分の中で、特に保持時間が近い Benzo(b)fluoranthene と Benzo(k)fluoranthene を、完全ではないが分離して検出する事が出来た。

次に検量線の直線性を確認したところ、全ての PAHs において相関係数 0.9988~0.9998 の良好な直線性が確認された。測定結果の一例として、Naphthalene と Benzo(a)pyrene の検量線と、1 pg/μL のマスクロマトグラムを Fig.2 に示す。1 pg/μL の低濃度であっても、Naphthalene と Benzo(a)pyrene を、各々 Fig.2 中に示す S/N で検出することが出来た。

最後に Table3 に、表中の試料濃度における再現性確認の結果を示す。全成分で試料濃度 10 pg/μL 以上では C. V. (%)が 10 % 以下と良好な再現性を示した。試料濃度 1 pg/μL では、C. V. (%)が 10 %以上になる成分もみられるが、試験方法上求められる再現精度 C. V. (%) 20 %以下は十分確保された。また今回検討した全ての成分は、試料濃度 1 pg/μL 以上においては SCAN 法にて十分定量解析が可能であった。更なる感度の向上のためには、SIM 法による測定が有効である。(U)

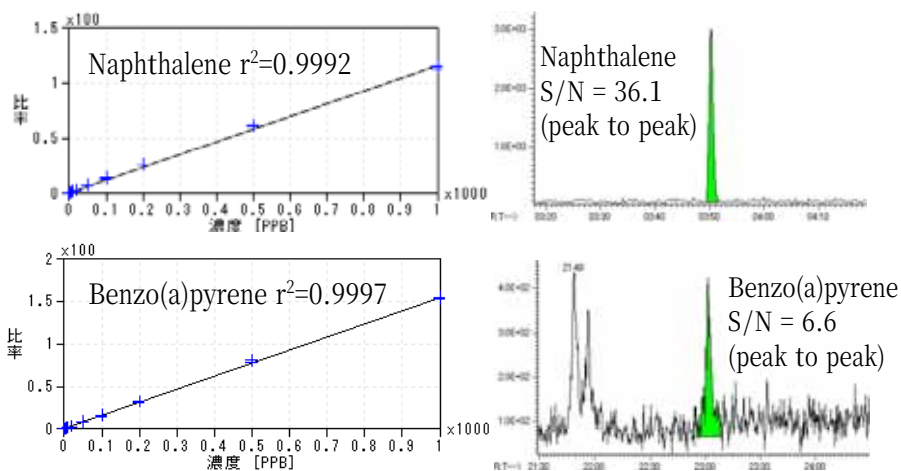


Fig.2 Calibration curves and mass chromatograms of 1 pg/μL for Naphthalene and Benzo(a)pyrene (SCAN)

Table3. The coefficient of variation (C. V. (%)) value

No.	Compound	1 pg/μL	10	100	1000
1	Naphthalene	5.5	2.9	3.0	2.7
2	Acenaphthylene	7.8	2.3	3.2	3.6
3	Acenaphthene	7.7	2.6	4.0	2.9
4	Fluorene	7.8	2.2	4.8	2.9
5	Phenanthrene	8.4	3.6	3.2	3.3
6	Anthracene	8.4	5.2	2.4	3.5
7	Fluoranthene	10.1	2.7	3.9	3.0
8	Pyrene	7.1	2.7	3.3	2.9
9	Benzo(a)anthracene	9.9	9.2	4.4	3.7
10	Chrysene	4.0	5.5	4.4	3.7
11	Benzo(b)fluoranthene	8.7	4.6	5.3	2.6
12	Benzo(k)fluoranthene	11.7	7.2	8.6	3.2
13	Benzo(a)pyrene	10.1	3.9	3.8	2.3
14	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	10.4	4.1	3.4	1.8
15	Benzo(g,h,i)pyrene	5.6	4.5	3.5	2.0
16	Dibenzo(a,h)anthracene	12.4	9.0	3.3	1.8

【参考文献】

- 1) 要調査項目等調査マニュアル，環境省（平成 15 年 3 月、平成 16 年 3 月）。
- 2) 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定方法暫定マニュアル改定版，環境省，（平成 19 年 7 月）。