

<ノート>

## 2 キャピラリーGC/MSによる 多環芳香族炭化水素分析における問題点

高田 敏夫 富山 猛

### I 緒 言

B(a)P等の多環芳香族炭化水素（PAHs）は発癌性を有するものが多く、化石燃料の燃焼過程において発生し、大気中では人間活動の激しい都市部や工場地帯で多く検出されている。当所でも大気中のPAHsの調査<sup>1)</sup>を実施してきたところであるが、今回「化学物質環境汚染実態調査」において、水質、底質、生物質中のPAHsを測定する機会を得、キャピラリーGC/MSによる分析法について検討をおこなったところ、若干の問題点を生じたので報告する。

### II 装置および測定条件<sup>2)</sup>

装 置： QP3000 (1000ES)

測定条件

カラム : CBP 5 (5%フェニルメチメシリコン) 0.2mm×25m膜厚0.25 $\mu$ m

(イオン源直結方式)

カラム温度 : 50℃ (3min)  $\xrightarrow{25^\circ\text{C}/\text{min}}$  250℃  $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$  280℃

25℃/min 2℃/min

注入口温度 : 280℃

イオン源温度 : 250℃

イオン化電圧 : 70eV

キャリアガス : He ヘッド圧1.0Kpa

試料注入方式 : スプリットレス

モニターイオン : B(a)A (ベンゾ(a)アントラセン)  $\rightarrow$  228  
B(b)F (ベンゾ(b)フルオランテン)、B(j)F (ベンゾ(j)フルオランテン)、  
B(k)F (ベンゾ(k)フルオランテン)  $\rightarrow$  252  
B(a)P (ベンゾ(a)ピレン)  $\rightarrow$  252  
ペリレン-d12 (内部標準)  $\rightarrow$  264

### III メモリー効果について

#### 1. メモリー効果の発現

高濃度のB(a)P等の標準液（10ppm）を使用してGC/MSの諸条件の検討をおこなった後、B(a)A、B(b)F、B(j)F、B(k)F、B(a)Pの混合標準液を0.5、1.0、1.5ppmと順番にGC/MSに打ち込み検量線を作製したところ、図-1に示したように各成分とも直線性が見られず低濃度側に高い傾向が見られた。図-2のSIMチャートから明らかなように、なかでも特に高濃度標準液を使用したB(a)Pでは各濃度におけるベンゾフルオランテン（3種の合計）とB(a)Pのピーク高さの比が異なっており、先に打ち込んだ濃度が低い標準液ほどベンゾフルオランテン（3種の合計）に対するB(a)Pのピーク高さは大きくなっていた。また同濃度の標準液を数回打ち込んだところ、後から打ち込んだ標準液ほどB(a)P等のピークは小さくなる傾向があった。これらのことは、当初高濃度のB(a)P等を打ち込んだため、その一部が注入口に残留し、低濃度の試料を打ち込む毎にそれが徐々に解消していったことを示している。このようにB(a)P等においては、試料のごく一部が注入口に

残留し、カラムの昇温サイクルの冷却時にカラムの先端に濃縮し、再び昇温時にピークとなって現れるメモリー効果が認められた。

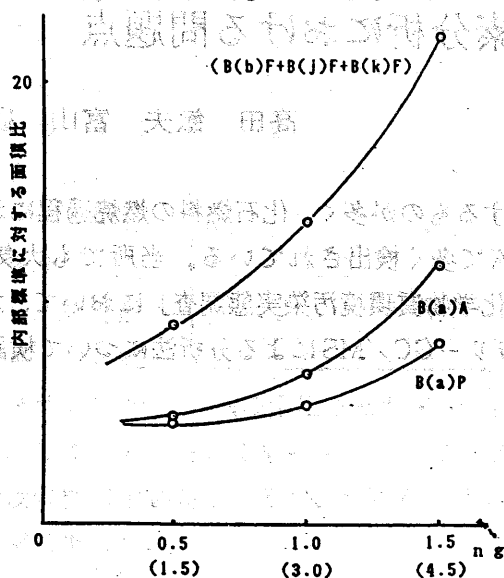


図-1 検量線

## 2. 対策について

メモリー効果の対策として、カラム温度を上げて溶媒を数回注入し、洗浄をおこなったところ、図-3に示したようにピークは小さくなったものの、無視できる程度のもではなかった。ところが空打ちした時はピークが認められず、メモリー効果はほぼ無視しえることがわかった。このため溶媒の打ち込みでピークが見られるのは系外からの要因によると考えられ、マイクロシリンジが原因と考えた。そこで新しいマイクロシリンジを使用して溶媒を打ち込んだところ図-4に示したように、ほとんどピークが認められなかった。使い込んだマイクロシリンジでは試料がプランジャーの摩耗による金属等に吸着することが考えられ、溶媒洗浄だけでは取り除くことができず、シリンジクリーナー等でのニードルの加熱吸引や超音波洗浄による処置が必要と考えられた。

今回の測定では溶媒打ち込みによる注入口の洗浄と新しいマイクロシリンジの十分な洗浄による使用によって、当初の高濃度試料による残留を溶媒ブランクのピークがほとんど無視できる程度に取り除くことができたが、以後の検量線の濃度範囲ではこのような処置をしなくてもメモリー効果は無視することができた。なお、図-5に検量線を示したが、よい直線性が得られている。

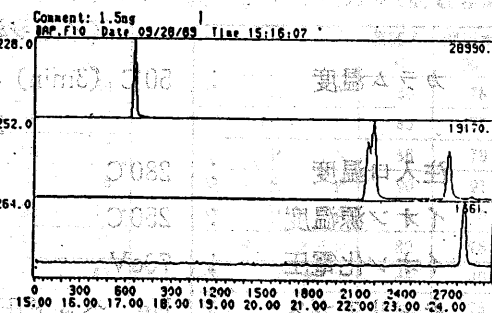
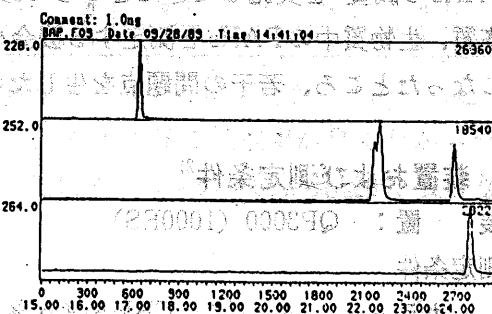
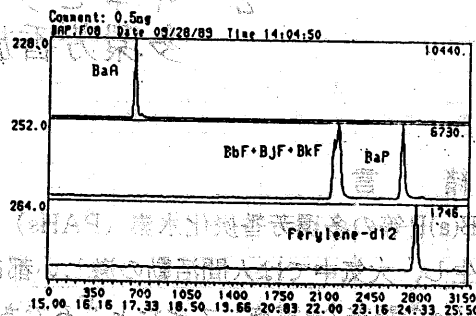


図-2 各検量線濃度におけるSIMチャート

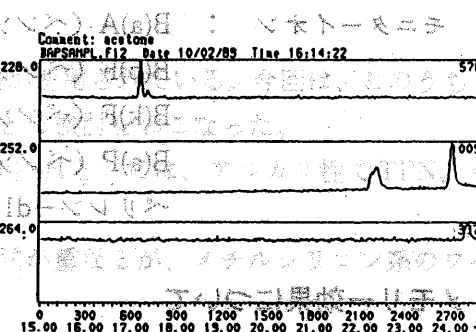


図-3 溶媒ブランク (使い込んだシリンジ)

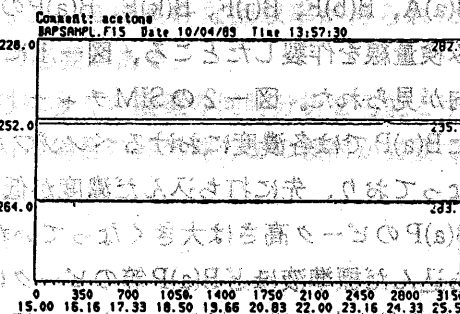


図-4 溶媒ブランク (新しいシリンジ)

内部標準に対する面積比

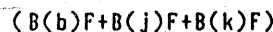


圖-5 檢量線

## V 参考文献

- 門木より紙背の裏本より第1に030の山口阿久根氏の (M10.S) 蔵本福本松山縣; H  
藤木昌勝のm10の山口阿久根; X

(2) 分析試法は、要一に示す。基中のDNとDPは28(GFP)及び29(AP25)の波を用い、  
細胞のNH<sub>4</sub>-N、NO<sub>x</sub>-N、PO<sub>4</sub>-Pは見出し表のメソッド(ミリホム社)の波で  
測定した。

[illegible]

養正谷(養正) 延康、ふ量雨割  
 延和慈寧寺工井殿同延康式典  
 養正土國三果共計) 養金、(州  
 養正(養正) 木呂縣、(州延和慈  
 養正) 國三ひふ中山、(養正  
 養正、(養正) 養正、(養正)

果敢守理

[illegible]