

大気中の微量全フッ素化および ポリフッ素化有機蒸気の分析

冷媒不要の熱脱着および GC/MS の使用

著者

Laura Miles
Markes International Ltd.
Bridgend, UK
Carlos Gil
Markes International GmbH
Offenbach, Germany
Simone Novaes-Card and
Tarun Anumol
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, Delaware
USA

概要

このアプリケーションノートは、大気中のペルフルオロアルキル化合物とポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) を対象に、分析が困難な微量濃度の揮発性および半揮発性蒸気のサンプリングおよび分析について解説します。Agilent 8890 ガスクロマトグラフ (GC) システムと Agilent 5977B シリーズガスクロマトグラフ/質量選択検出器 (GC/MSD) を組み合わせ、Markes International 社の TD 100-xr 自動加熱脱着 (TD) システムとともに分析システムとして使用しました。これにより、液体冷媒による冷却を行わずに分析でき、関連する国際標準メソッド¹⁻⁵ に完全に準拠します。優れたメソッド性能 (直線性、再現性、保管の安定性) が試験対象化合物の範囲にわたって示され、それにはすべての化合物の低 ppt レベルから ppt に満たない検出下限までが含まれています。

また、本研究では、分析 TD プロセス全体にわたる分析対象物の回収率のバリデーションのために、定量的な TD サンプルの再捕集を用いる利点についても説明します。定量的な TD サンプルの再捕集は、TD のイノベーションでは比較的新しいものであり、従来の TD 技術の唯一の欠点を克服します。スプリット流量、GC カラム、検出器など、さまざまな条件を用いて、データ確認や繰り返し分析のためにサンプルまたは標準を再分析できるようにします。本研究では、複数のクラスに及ぶ 18 の代表的な PFAS を分析し、ブランク、直線性、検出下限 (LOD)、精度を含むメソッド性能を評価しました。最後に、本物の大気サンプルの分析も行いました。

はじめに

PFAS は、多くの産業で日々生まれる発生源から環境に侵入する残留性有機汚染物質の1つで、耐水コーティング、消火器、焦げ付き防止調理器具などがあります。PFAS には、さまざまな揮発性物質、極性、官能基を持つ、幅広い化学物質などがあり、最近の報告によると、可能性のある対象化合物は 6,000 を超えられている⁶。

現在、PFAS のモニタリングには以下の課題があります。

- 可能性のある対象化合物の数が非常に多い（単一の分析メソッドではそれらすべてに対応できない）
- 低濃度（通常、低 ppt レベルや ppt に満たないレベル）
- 実際の環境中に存在する PFAS 化合物の特定と濃度はまだ知られていない

PFAS は現在、飲料水、廃水、土壌、繊維、パーソナルケア製品といった、多くのマトリックスを対象とする規制において全世界で注目されています。非揮発性 PFAS の多くは LC/MS で分析されます。アジレントは 水および土壌を対象とする USEPA 533、USEPA 537.1、ASTM 7979 などの規制メソッドに準拠する、包括的な PFAS 分析ワークフローを提供しています。また、LC/MS/MS を用いて 70 種類を超えるレガシーおよび新規 PFAS を分析するためのエンドツーエンドソリューションも提供しています。そして何より、揮発性 PFAS はマスバランス全体をカバーする上で重要な要素であると考えられており、このような場合での GC/MS ニーズが非常に高まっています。大気は PFAS の既知の排出先であり、PFAS を遠隔地に運びます。PFAS の大気分析では、適切な捕捉に TD が必要であり、GC/MS はその分析に最適です。

TD-GC/MS による分析に適合する PFAS 化合物の種類は、以下の 2 つに分類されます。

- 強い温室効果ガスやオゾン層破壊物質とも呼ばれる、高揮発性のフッ素化炭化水素 (C₁ ~ C₃)。通常、全大気サンプリング（キャニスター、オンラインモニタリング、サンプリングバッグ）を必要とします。
- ペルフルオロアルキルカルボン酸 (C₄ ~ C₁₄)、フルオロテロマーアルコール (FTOH)、フルオロテロマーアクリレート (FTAcR)、フルオロテロマースルホンアミド (FOSA) といった揮発性または半揮発性 PFAS 種。吸着剤チューブでのポンプでのサンプリングと適合性があります。

大気中の微量 PFAS は環境的観点から関心が寄せられていますが、この分野に対処するために大気モニタリングを行う科学者が必要とする分析技術は、すでに利用可能となっています。最新の分析 TD-GC/MS システムは微量濃度の有機蒸気のモニタリング用に設計されており、自動 TD 技術の開発が昨今

進んだことで、分析がより困難な化合物に対してこれらのメソッドが適用できるようになりました。本研究の目的は、揮発性および半揮発性 PFAS を分析する場合の最新の市販吸着剤チューブによるサンプリングと自動 TD-GC/MS 分析技術の性能を評価することです。

実験方法

標準

本研究では、異なるサブクラスに及ぶ 18 の標準 PFAS 化合物を分析し、メソッドをバリデーションしました。11 のペルフルオロカルボン酸 (PFCA)、4 つのフルオロテロマーアルコール、ペルフルオロアルカンスルホンアミド、スルホンアミドアルコール、半揮発性 8:2 FTAcR などが対象です。この標準に用いた化合物の全リストを表 1 に示しています。

表 1. 試験対象 PFAS 化合物

化合物		標準の濃度
ペルフルオロアルキルカルボン酸		
ペルフルオロ酪酸	PFBA	2 ng/μL
ペルフルオロペンタン酸	PFPeA	
ペルフルオロヘキサン酸	PFHxA	
ペルフルオロヘプタン酸	PFHpA	
ペルフルオロオクタン酸	PFOA	
フルオロノナン酸	PFNA	
ペルフルオロデカン酸	PFDA	
ペルフルオロウンデカン酸	PFUdA	
ペルフルオロドデカン酸	PFDoA	
ペルフルオロトリデカン酸	PFTTrDA	
ペルフルオロテトラデカン酸	PFTeDA	
フルオロテロマーアルコール		
2-ペルフルオロブチルエタノール	4:2 FTOH	50 ng/μL
2-ペルフルオロヘキシルエタノール	6:2 FTOH	
2-ペルフルオロオクチルエタノール	8:2 FTOH	
2-ペルフルオロデシルエタノール	10:2 FTOH	
フルオロテロマーアクリレート		
1H、1H、2H、2H-ペルフルオロデシルアクリレート	FTAcR	50 ng/μL
ペルフルオロオクタンスルホンアミドおよびペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール		
N-メチルペルフルオロ-1-オクタンスルホンアミド	N-MeFOSA	50 ng/μL

GC カラムの選択

PFAS 化合物の数が非常に多いため、GC カラムの選択が困難ですが、広範囲にわたる試験を実施した結果、Agilent J&W VF-200ms GC カラムを選択しました。Agilent J&W VF-200ms GC カラムは幅広い化合物範囲に対応する分離能とピーク形状の最適な組み合わせを備えているためです (図 1)。

ガスクロマトグラフ/質量選択検出器 (GC/MSD) とその機器設定

この GC/MSD を用いた分析には、8890 GC システムと 5977B GC/MSD を組み合わせて使用しました。8890 GC は定流量モードで動作させ、クロマトグラフィーによる PFAS 分離には Agilent J&W VF-200ms GC カラム (30 m × 0.25 mm、1 μm) を用いました。5977B GC/MSD には従来の 70 eV 電子イオン化 (EI) イオン源を用い、シングルイオンモニタリング (SIM) モードで動作させました。TD、GC、MS 最適化パラメータの詳細を表 2 に示しています。

表 2. 最後の TD、GC、および MSD パラメータ

サンプリング条件 (標準)	
モデル	検量線作成ツール (Markes International、部品番号 C-CSLR)
注入量	1 μL
ガス	N ₂
流量	100 mL/min
パージ時間 (CSLR)	10 ~ 20 分
サンプリングチューブ	マテリアルエミッションチューブ (Markes International、部品番号 C-TBME10)
サンプル量	最大 500 L

TD メソッド	
モデル	TD100-xr (Markes International、部品番号 G8128A)
コールドトラップ	マテリアルエミッショントラップ (Markes International、部品番号 MKI-U-T12ME-2S)
流路温度	200 °C
ドライパージ：パージ流量	2 分 × 50 mL/min
脱着の温度および時間	300 °C × 12 分
インライントラップ (流量)	50 mL/min
トラップパージ	25 °C で 1 分 × 50 mL/min
トラップ低温	-30 °C
トラップ加熱速度	Max
トラップ高温	300 °C
トラップ脱着時間	4 分
アウトレットスプリット	6:1

GC パラメータ	
モデル	Agilent 8890 GC システム
カラム	Agilent J&W VF-200ms、30m × 0.25 mm、1.0 μm (部品番号 CP8860)
カラムのニューマティクス	定流量
流量	1.2 mL/min
オープン温度プログラム	35 °C で 2 分、280 °C まで 15 °C /min、5 分間保持

MS パラメータ	
モデル	Agilent 5977B GC/MSD
イオン源	エクストラクタ
イオン化モード	EI、70 eV
取り込みモード	SIM/スキャン
GC トランスファライン温度	280 °C
イオン源温度	250 °C
四重極温度	150 °C
スキャン範囲	40 ~ 650 amu
SIM イオン	45、55、69、93、95、119、131、181 (2 グループ)
	95 m/z FTOH 定量イオン
	131 m/z PFCA 定量イオン
	確認イオン 55 m/z FTAc/93 m/z MeFOSA

結果と考察

ブレイクスルーボリュームの決定

本研究には、ルーチンで使用される、屋内の大気モニタリング用のアジレントのステンレス製マテリアルエミッションチューブ（部品番号 C-TBME10）を選択しました。このチューブは汎用性が高いノンターゲットサンプリング範囲を対象としており、1,3-ブタジエンから n-C₃₀ までの範囲の化合物に対応します。このチューブと疎水性充填剤との組み合わせが、湿度が高い大気をサンプリングする際の含水量に関する懸念を最小限にします。

コンディショニング済みチューブの半分はバックアップチューブとして使用するためブランクとしました。残りの半分は 1 µL の混合標準（2 ng の PFCA、12.5 ng の FTOH、16.6 ng のその他の各 PFAS 化合物）をメタノール中にスパイクしました。ただし、8:2 FTAcR だけはイソオクタンで希釈しました。スパイクしたチューブは、検量線作成ツール（CSLR、Markes International、部品番号 C-CSLR）および 100 mL/min の流量の N₂ を 10 分間用いて、標準メソッド¹⁻⁵ の推奨事項に従い調製しました。

同様にコンディショニングしたチューブの各ペアを連結し、実験に使用しました。推奨されるイナートユニオン（部品番号 C-UNS10）を用いて、ブランクチューブのサンプリング側をスパイクしたフロントチューブの排出側に取り付けました。

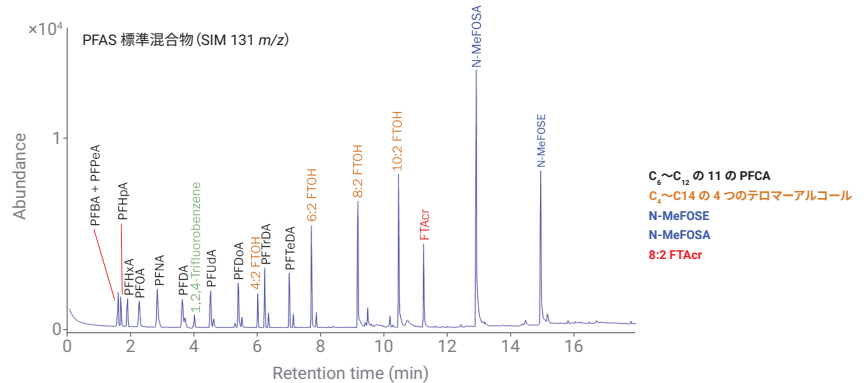


図 1. Agilent J&W VF-200ms GC カラムで分離した 18 の代表 PFAS のクロマトグラム

その後、異なる量の N₂ ガスを各チューブペアから 100 mL/min でパージしました。標準メソッドによると、バックアップチューブの分析対象物の濃度がフロントチューブで測定される濃度の 5 % 以上になると、ブレイクスルーが生じると言われています。

異なる種類の PFAS 化合物を個別に試験し、すべての測定値は 2 回収集しました（表 3）。どの PFAS 化合物も 500 L まではブレイクスルーが検出されませんでした。

500 L のサンプル注入量なら、数日にわたってフレキシブルにサンプリングでき、PFAS を pg/m³ レベルで検出できます。

表 3. 500 L サンプルの化合物の平均ブレイクスルー (%)

化合物	平均ブレイクスルー (%)
ペルフルオロアルキルカルボン酸 (PFCA)	
PFBA	1.72
PFPeA	1.26
PFHxA	0.00
PFHpA	0.26
PFOA	0.21
PFNA	0.11
PFDA	0.09
PFUdA	0.14
PFDoA	0.13
PFTTrDA	0.10
PFTeDA	0.22
フルオロテロマーアクリレート (FTAcR)	
8:2 FTAcR	1.73
フルオロテロマーアルコール (FTOH)	
4:2 FTOH	0.29
6:2 FTOH	1.80
8:2 FTOH	1.89
10:2 FTOH	3.08
ペルフルオロオクタンスルホンアミド (FOSA)	
Me-FOSA	0.15
Et-FOSA	0.19

保管の安定性

前述のとおり、CSLR を用いて 1 μL の混合 PFAS 標準 (2 ng/ μL の PFCA、12.5 ng/ μL の FTOH、16.6 ng/ μL のその他の各化合物) をマテリアルエミッションチューブ 2 本にスパイクしました。その後、長期保管用キャップ (標準メソッドで推奨されているもの) を使ってチューブを密閉し保管しました。一部は室温で、残りは冷蔵保管しました。保管期間を変えながら、チューブを取り出し、3 回分析を行いました (図 2 および 3)。

分析が困難な PFAS 化合物の 7 日間および 15 日間の保管後の結果は、室温および冷蔵保管のどちらも良好で、物質放出チューブにはサンプル移送と保管に適した実用的安定性があり、多忙なラボに、より実用的な次元での柔軟性がもたらされることが示されました。

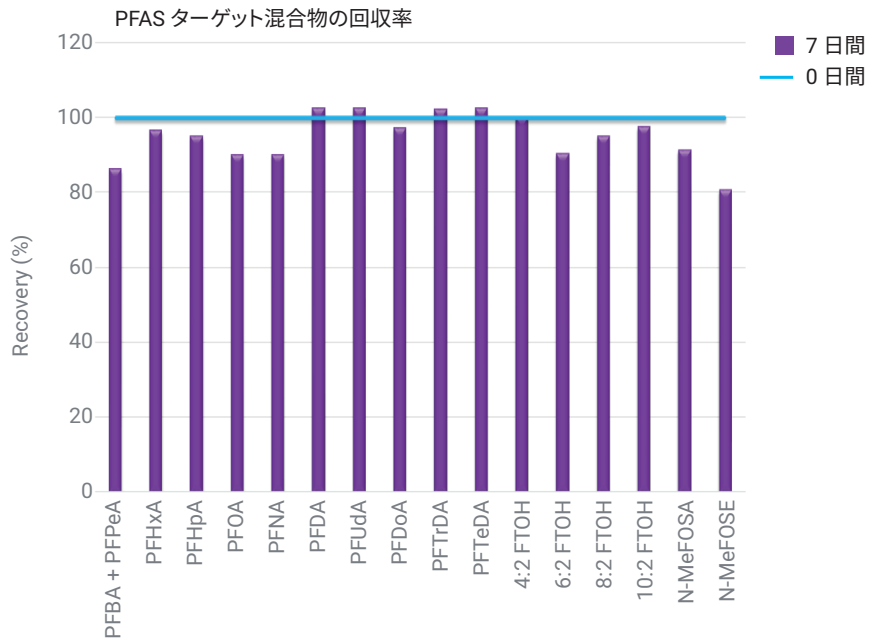


図 2. PFAS 標準混合物をスパイクし、室温で 7 日間保管した吸着剤チューブの回収率

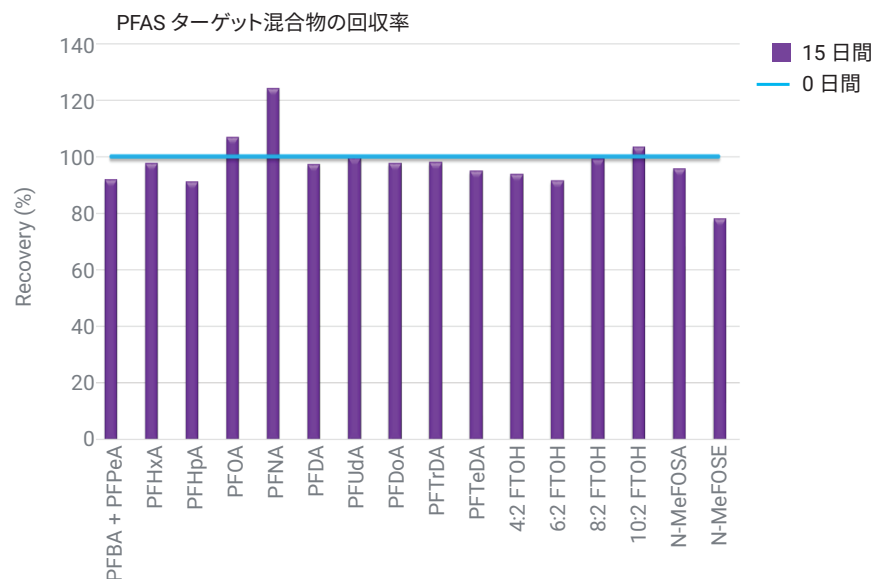


図 3. PFAS 標準混合物をスパイクし、5°Cで 15 日間保管した吸着剤チューブの回収率

システムおよびサンプリングチューブ ブランク

一連のブランクはシステムのレベルとサンプリングチューブの分析バックグラウンドへの影響を確認するために、質量分析計のSIM/スキャンモードで分析しました。この結果を図4および5に示します。このデータでは、どのターゲットPFAS化合物も測定可能濃度に達していないことが示されています。

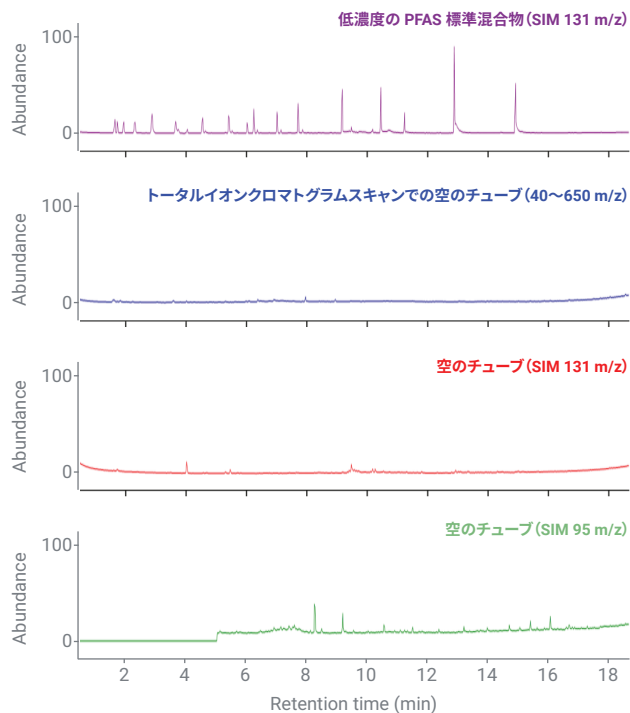


図4. 分析条件下の空のチューブのバックグラウンド

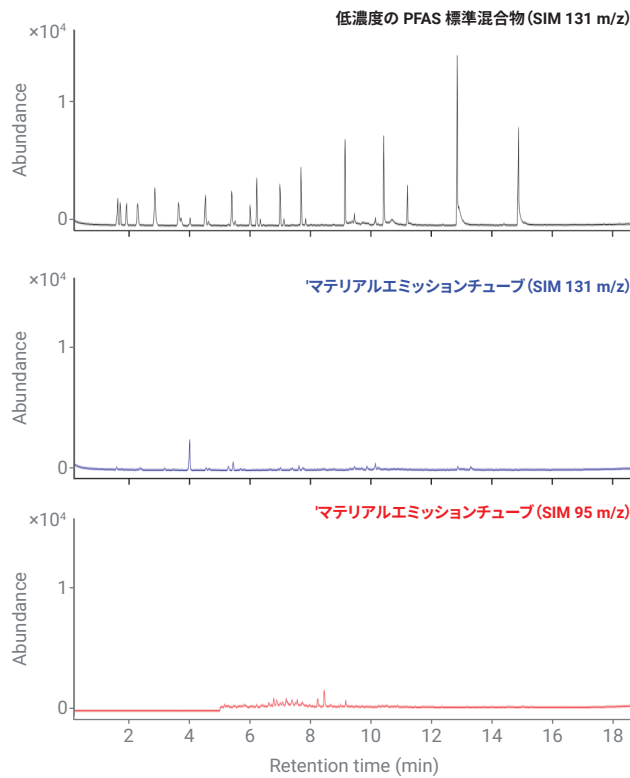


図5. 分析条件下のコンディショニング済み捕集チューブのバックグラウンド

定量的な再捕集を用いた分析対象物の回収率のバリデーション

2 ng の PFCA、12.5 ng の FTOH、16.6 ng の N-MeFOSEA、N-MeFOSE、FTAc をスパイクした 3 本のチューブは、標準分析条件で脱着処理され、4 回の脱着と再捕集という一連の実験を行いました。この自動処理中に、分割した脱着成分が定量的に再捕集されるまでに、ターゲット化合物は通常どおり TD フローバス全体を通過し、脱着の両ステージを通過します。

したがって、元々のスパイクしたチューブから、そしてその後のすべての脱着を経て再捕集チューブに到達するはずの各化合物の質量は、スプリット比から算出できます。これにより選択的に失われているまたは生成されている化合物を同定する準備が整います。また、もしもアーティファクトが一連の再捕集の間に継続的に累積するようであれば、これはシステムバックグラウンドのさらに厳しい試験にもなります。この実験の結果を図 6 に示します。対象範囲にわたって優れた回収率を達

成しています。さらに、4 回目および最終分析 (3 回目の再捕集) 時でさえ、ターゲットまたはその他の PFAS 化合物の生成は見られませんでした。

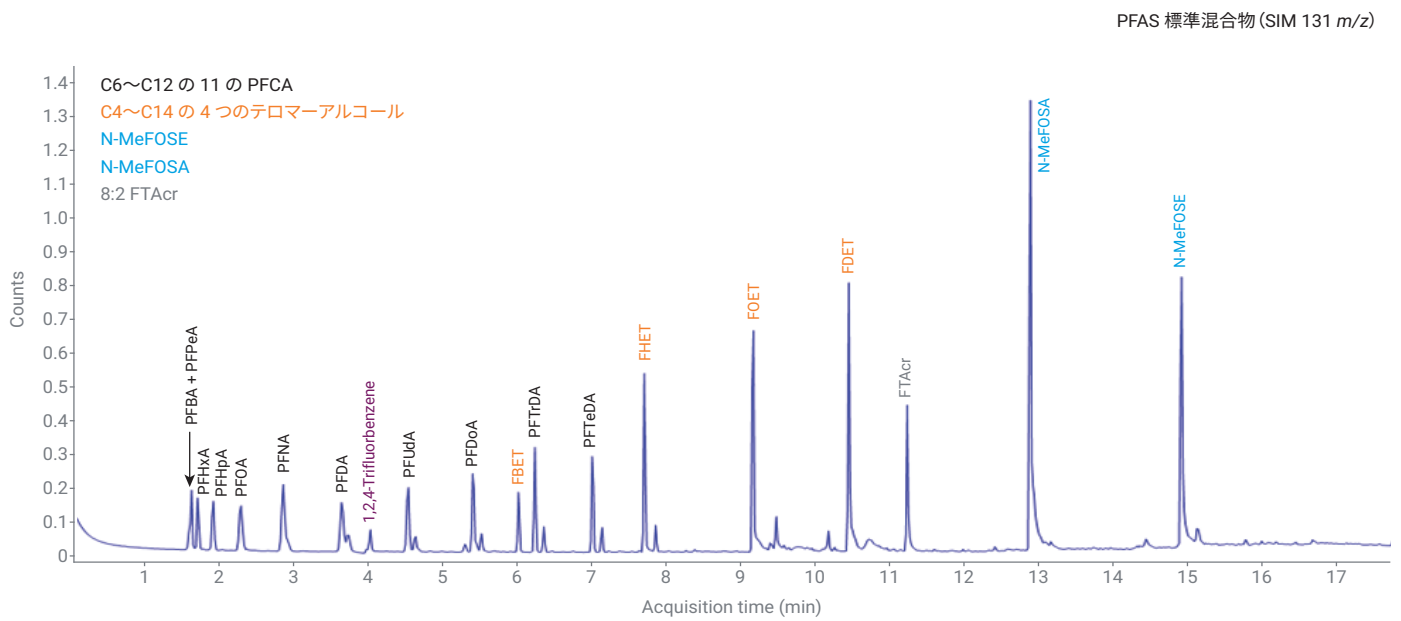


図 6. 次の濃度の PFAS 標準混合物 1 μ L の SIM 131 m/z : 0.3 ng/ μ L の各 PFCA、10 ng/ μ L の FBET、30 ng/ μ L の FHET、FOET、FDET、4 ng/ μ L の FTAc、7 ng/ μ L の N-MeFOSEA、5.5 ng/ μ L の N-MeFOSE

直線性と検出下限 (LOD)

コンディショニング済み吸着剤チューブに、ほぼ2桁をカバーする異なる濃度のPFAS標準混合物をスパイクし、前述のとりの分析条件で分析しました。各データポイントの収集は2回行いました。LODは最低濃度の標準から算出しました。結果(表4)はメソッドが非常に高い感度と安定性を有することを示し、ルーチンだけでなく研究用のPFASアプリケーションにも適することを示しています。

再現性

再現性は比較的低濃度の標準の5つの繰り返しサンプル(2 ngのPFCA、12.5 ngのFTOH、16.6 ngのN-MeFOSE/N-MeFOSA/FTAc)を用いて調査しました。結果を表5に示します。RSDは試験対象のターゲット分析対象物すべてにおいておよそ5%以下です。

実際の大气サンプル

この評価を完成させるために、3本のコンディショニング済み吸着剤チューブに低濃度のPFAS標準をスパイクし(表5)、その後、複層階からなる駐車施設で、20Lの大气をそのうち2本にポンプで送りました。モニタリング中の環境条件は、温度27℃、相対湿度52%でした。大气サンプルは100 mL/minで3時間20分採取しました。

表4. 試験対象のPFASのLODおよび直線性

化合物	LOD (pg/m ³)	LOD (ppq)	キャリブレーション範囲 (ng)	R ²
ペルフルオロアルキルカルボン酸 (PFCA)				
PFBA	< 25	2.86	0.05 ~ 2 ng	0.9987
PFPeA		2.31		0.9987
PFHxA		1.95		0.9993
PFHpA		1.68		0.9992
PFOA		1.48		0.9989
PFNA		1.32		0.9991
PFDA		1.19		0.9997
PFUdA		1.08		0.9991
PFDoA		1.00		0.9997
PFTTrDA		0.92		0.9983
PFTeDA		0.86		0.9975
フルオロテロマーアクリレート (FTAc)				
8:2 FTAc	< 25	1.18	0.05 ~ 12 ng	0.9998
フルオロテロマーアルコール (FTOH)				
4:2 FTOH	< 50	4.63	0.1 ~ 12 ng	0.9926
6:2 FTOH		3.36		0.9981
8:2 FTOH		2.63		0.9968
10:2 FTOH		2.17		0.9976
ペルフルオロオクタンスルホンアミド (FOSA)				
N-MeFOSA	< 25	1.19	0.05 ~ 16.6 ng	0.9992
N-EtFOSA		1.16		0.9982

表5. さまざまな濃度のターゲット化合物の再現性 (n = 5)

化合物	チューブ内の質量	m/z	% RSD (n = 5)
ペルフルオロアルキルカルボン酸			
PFBA および PFPeA	2 ng/μL	131	4.13
PFHxA			4.19
PFHpA			4.14
PFOA			3.12
PFNA			3.70
PFDA			3.23
PFUdA			4.35
PFDoA			3.55
PFTTrDA			3.45
PFTeDA			3.73
フルオロテロマーアルコール			
4:2 FTOH	12.5 ng/μL	95	1.79
6:2 FTOH			2.29
8:2 FTOH			2.45
10:2 FTOH			3.45
フルオロテロマーアクリレート			
8:2 FTAc	16.6 ng/μL	131	2.45
ペルフルオロオクタンスルホンアミドおよびペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール			
N-MeFOSA	16.6 ng/μL	131	1.37
N-MeFOSE			5.80

2つのサンプルを連続して採取したため、駐車施設の大気組成はサンプル間で若干異なると思われませんが、その差は大きくないと予想されます。結果（表6）は、試験対象のすべての分析対象物において80%以上の回収率を示しています。

表6. スパイクした2本のチューブの平均回収率データ。駐車施設の大気20Lを用いてサンプリング

化合物	平均	% RSD
ペルフルオロアルキルカルボン酸		
PFBA + PFPeA	81.73	2.98
PFHxA	134.16	3.78
PFHpA	109.76	6.53
PFOA	151.53	5.43
PFNA	144.02	1.26
PFDA	102.97	3.09
PFUdA	86.31	4.99
PFDoA	99.03	1.38
PFTTrDA	123.45	11.04
PFTeDA	125.14	1.34
フルオロテロマーアルコール		
4:2 FTOH	79.25	4.44
6:2 FTOH	97.59	12.32
8:2 FTOH	111.76	5.36
10:2 FTOH	117.84	1.02
フルオロテロマーアクリレート		
8:2 FTAc	146.20	4.80
ペルフルオロオクタンスルホンアミドおよびペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール		
N-MeFOSA	73.94	12.90
N-MeFOSE	120.60	8.51

市販の吸着剤サンプリングチューブと最新の冷媒不要のTDおよび四重極GC/MS技術を用いて行った本研究の結果から、微量のPFAS大気測定に対するこの一般的なアプローチの適用性が示されました。ただし、このように分析が困難なアプリケーションで発揮されるTD-GC/MSメソッドのより幅広い堅牢性は、単に分析性能だけでなく、多くの要因に左右されます。生成された分析データの信頼性と品質において根本的に重要である、機器に関する考慮事項が他にもあります。このTDシステムの機能および特長の多くは、関連標準メソッドですでに取り上げられており、それには以下の内容が含まれます（重要度ではなく、動作の順に記載）。

- TDオートサンプルでの吸着剤チューブのリークのなさ（分析前と後の両方）
- 室温でガスの流れがない場合のすべてのチューブの脱着前リーク試験
- サンプリング方向への自動ドライパージ（オプション）
- 吸着剤チューブのサンプリング側への内部標準の自動追加
- 大気の前パージによるベント
- 干渉防止するため、チューブ脱着後にサンプル流路からのチューブの分離
- フォーカシングトラップのバックフラッシュ脱着
- 冷媒不要の操作および水分のマネジメント
- GCカラムの適切な取り付けおよびメンテナンス
- GC/MSDのルーチンメンテナンスとクリーニング

分析メソッドの信頼性

市販の吸着剤サンプリングチューブと最新の冷媒不要のTDおよび四重極GC/MS技術を用いて行った本研究の結果から、微量のPFAS大気測定に対するこの一般的なアプローチの適用性、そしてMarkes International TD100-xrの優れた分析性能が示されました。このように分析が困難なアプリケーションで発揮されるTD-GC/MSメソッドのより幅広い堅牢性は、単に分析性能だけでなく、多くの要因にも左右されます。

結論

本研究は、冷媒不要のTD技術とAgilent 8890 GCおよび5977B GC/MSDを組み合わせることで、適応や最適化をほぼ行わずに、必要とされる低pptレベルやpptに満たないレベルでのPFASモニタリングに適用できることを実証しています。屋内の大気サンプル分析を対象とした複数のサブクラスに及ぶ18のPFASの分析に対して、優れた直線性、感度、堅牢性、信頼性が得られました。微量濃度のPFASモニタリングでのルーチンTD-GC/MSメソッドとシステムの性能が実証されたことで、今後の開発作業では、検出および化合物同定の向上に向け、最新のGC/MS技術（トリプル四重極や飛行時間型など）とTDを組み合わせることに焦点が当てられます。

参考文献

1. EN ISO 16017: Indoor, Ambient and Workplace Air – Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds by Sorbent Tube/ Thermal Desorption/Capillary Gas Chromatography – Part 1: Pumped sampling.
2. US EPA TO-17: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling onto Sorbent Tubes.
3. ISO 16000-6: Indoor Air – Part 6: Determination of Organic Compounds (VVOC, VOC, SVOC) in Indoor and Test Chamber Air by Active Sampling on Sorbent Tubes, Thermal Desorption and Gas Chromatography Using MS or MS FID.
4. ASTM D6196: Standard Practice for Choosing Sorbents, Sampling Parameters and Thermal Desorption Analytical Conditions for Monitoring Volatile Organic Chemicals in Air.
5. HJ 759: Ambient air. Determination of Volatile Organic Compounds. Collected by Specially-Prepared Canisters and Analysed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry.
6. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.
7. S. Nakayama *et al.* Worldwide Trends in Tracing Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Environment. *Trends in Analytical Chemistry* **2019**, 121, 115410. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993618306605?via%3Dihub>.
8. アジレントの PFAS 水質検査のホームページ.
9. PFAS Analysis by LC/MS/MS, PFAS testing, eMethod | Agilent.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE43552074

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, August 30, 2022

5994-5289JAJP