

Agilent UltiMetal 熱脱着チューブを用いた 揮発性および半揮発性 PFAS の TD-GC/MS/MS 分析

ASTM D8591-24 の手法の拡張

著者

Samuel P. Haddad,
Alan M. Medina-Gonzalez,
Allen K. Vickers, and
Eric L. Park
Agilent Technologies, Inc.

概要

揮発性/半揮発性の中性のペルフルオロアルキル化合物およびポリフルオロアルキル化合物は、重要な種類の空気中汚染物質としての認識が高まっており、特に室内環境における人体曝露の重要経路となっています。これらの化合物を正確に測定するには、化合物の揮発性、残留性、ラボのバックグラウンド汚染に対する感受性に対処できるサンプリングおよび分析方法が必要です。本研究では、Agilent UltiMetal PFAS 熱脱着チューブを使用して ASTM D8591-24 を評価し、Markes TD100-xr 熱脱着装置、Agilent 8890 ガスクロマトグラフィーシステム、Agilent 7000E トリプル四重極質量分析計で分析しました。ASTM D8591-24 で指定されている 4 種類のフルオロテロマーアルコールのほか、メソッドを拡張してフッ素化アクリレート、ペルフルオロアルキルスルホンアミド、スルホンアミドエタノールを追加しました。クロマトグラフィー分離には Agilent J&W DB-WAX ウルトラライナート (UI) カラムを使用しました。また、化合物固有のマルチプルリアクションモニタリングトランジションを使用して、部分的に共溶出する分析対象物を選択的に定量できました。オンチューブ、5 ng でのフルオロテロマーアルコールの日内および日間再現性は、Agilent UltiMetal PFAS 熱脱着チューブで 6 % 未満の相対標準偏差を示しました。5 ポイント検量線は、すべてのターゲット化合物で ASTM 性能基準を満たしました。オンチューブ、250 pg でのターゲット化合物の精度は 3 ~ 11 % でした。ターゲット化合物の機器検出下限は 13 ~ 39 pg でした。これは微量分析に適していることを示しています。これらの結果は、Agilent UltiMetal PFAS 熱脱着チューブと TD-GC/MS/MS を組み合わせることで、空気中の揮発性/半揮発性 PFAS を確実かつ広範囲で検出できることを示しています。

概要

室内環境で使用される材料や一般消費財からは、ペルフルオロアルキル化合物およびポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) などのさまざまな揮発性/半揮発性化合物が発生する可能性があります。PFAS のサブセットである中性 PFAS は、蒸気圧が比較的高く、主に気相に存在できるという特性があります。^{1~3} 中性 PFAS には、フルオロテロマーアルコール (FTOH)、ペルフルオロアルキルスルホンアミド (FOSA)、スルホンアミドエタノール (FOSE)、フッ素化アクリレート (ACR) などが含まれます。^{1, 3, 4} これらの中性 PFAS 化合物は一般的に、水環境培地で解離されないため揮発性が高くなり、大気寿命が延びて最長 80 日間に達する場合があります。¹

室内空気が人体曝露の重要な、かつあまり認識されていなかった経路であるという証拠が積み重ねられたことで、揮発性 PFAS に対する科学的かつ規制的な取り組みが強化されています。^{1, 3, 4~6} 人は人生の時間の 90 % 以上を室内で過ごすため、吸引は PFAS プリカーサへの曝露の重要な経路として認識されるようになってきました。^{4, 7} 調査によると、通常あまり換気されていない室内環境では、揮発性 PFAS が屋外濃度以上のレベルに蓄積する可能性があります。^{1, 8} 管理された室内空気の調査によると、家、学校、店舗で多く検出される PFAS は FTOH です。これは、FTOH が一般消費財で広く使用されているためです。^{1, 3, 4}

揮発性 PFAS の室内での発生源は無数にあり、日常的なあらゆる素材から放散されたり、これらに埋め込まれたりしています。例えば、FTOH、FOSA、FOSE は繊維、じゅうたん、内装、紙や梱包材、化粧品、調理器具のコーティング、塗料、表面加工などに使用されています。^{1, 9~11} このような物品から、揮発、摩耗、室内の化学反応により、徐々にゆっくりと PFAS が放出されます。室内空気の調査によると、室内環境の PFAS 全体のうち、中性 PFAS が占める割合は一般的に 60 ~ 78 % で、そのうち最も量が多いのが 6:2 FTOH、8:2 FTOH、10:2 FTOH です。^{1, 3, 4, 12}

揮発性 PFAS への曝露の懸念が高まるにつれて、計測科学も進歩してきました。ASTM D8560-24 は、室内空気中の PFAS のサンプリングと分析のための包括的な枠組みを策定しました。D8560-24 は特に、PFAS 蒸気圧の幅広い可変性と、サンプリング培地 (ポリウレタンフォーム、活性炭、ポリエチレンシートなど) をターゲット化合物の物理化学的特性と一致させる必要性を強調しています。つまり、1 つのサンプリング手法ですべての PFAS クラスに対応できないため、揮発性 PFAS の特性解析にはガス相固有のサンプル前処理メソッドが必要です。³ ASTM D8591-24 ではこれを補完するため、テストチャンバ空気中の FTOH を定量するための検証済み熱脱着 GC/MS/MS メソッドで、高感度な、質量選択トランジションの、明確に定義されたキャリブレーション手順を提供しています。⁵ これらの基準は、分析機能の向上と、一貫性の高い PFAS 固有の空気モニタリングプロトコルへのニーズを反映するものです。

以前の研究では、Markes TD100-xr 熱脱着装置と Agilent 8890 ガスクロマトグラフィーシステムおよび Agilent 7000E トリプル四重極 MS を組み合わせて使用し、ASTM D8591-24 に記載されているワークフローを確立および検証しました。¹³ このアプリケーションノートではこの基盤に基づき、新たに導入された Agilent UltiMetal 熱脱着 (TD) チューブの性能を評価し、D8591-24 の枠組み内のターゲット化合物の範囲を拡大します。D8591-24 でもともと指定されている 4 種類の FTOH 化合物のほか、メソッドを拡張してフッ素化アクリレート、FOSA 種、FOSE 種を追加しました。これらの分析対象物は ASTM D8560-24 と最近の文献の内容に基づいて選択しました。^{1, 3, 4, 14} さらにこの研究では、拡張した分析対象物リストの低濃度検出機能を明らかにして、TD-GC/MS/MS が微量分析とルーチンモニタリングアプリケーションの両方に適していることを証明します。

材料と方法

材料および試薬

ターゲット化合物を表 1 に示します。4:2 FTOH、6:2 FTOH、8:2 FTOH、10:2 FTOH (500 µg/mL の濃度、単一混合) は、AccuStandard (ニューヘブーン、コネチカット州) から入手しました。MFOET は、ASTM D8591-24 で指定されている回収率チェック用標準 (RCS) であり、8:2 FTOH [M+4] の同位体標識付きバージョンです。MFDET は ASTM D8591-24 で指定されている内部標準 (ISTD) であり、10:2 FTOH [M+4] の同位体標識付きバージョンです。MFOET、MFDET、8:2 ACR、10:2 ACR、MeFOSA、EtFOSA、MeFOSE、EtFOSE は、濃度 50 µg/mL の個別の標準として、Wellington Laboratories (ゲルフ、オンタリオ州、カナダ) から入手しました。メタノール (部品番号 5191-5111) はアジレント・テクノロジーから入手しました。検量線を作成するため、2 つの溶液を作成しました。ISTD、MFDET を 5 µg/mL の原液に添加し、1 µg/mL または 1000 pg/µL に希釈しました。すべてのターゲット化合物と RCS、MFOET を 5 µg/mL の原液に添加してから希釈して、2500、1500、1,000、500、250、100、50、25、10 pg/µL の個別の溶液を作成しました。

表 1. すべてのターゲット化合物の化合物名、省略記号、CAS 番号

化合物	省略記号	CAS
1H,1H,2H,2H-ペルフルオロ-1-ヘキサノール	4:2 FTOH	2043-47-2
1H,1H,2H,2H-ペルフルオロ-1-オクタノール	6:2 FTOH	647-42-7
1H,1H,2H,2H-ペルフルオロ-1-デカノール	8:2 FTOH	678-39-7
1H,1H,2H,2H-ペルフルオロ-1-ドデカノール	10:2 FTOH	865-86-1
2-ペルフルオロオクチル(1,1-2H2,1,2-13C2)エタノール	MFOET	872398-73-7
2-ペルフルオロデシル(1,1-2H2,1,2-13C2)エタノール	MFDET	872398-74-8
1H,1H,2H,2H-ペルフルオロデシルアクリレート	8:2 ACR	27905-45-9
1H,1H,2H,2H-ペルフルオロドデシルアクリレート	10:2 ACR	17741-60-5
N-メチルペルフルオロ-1-オクタンスルホンアミド	MeFOSA	31506-32-8
N-エチルペルフルオロ-1-オクタンスルホンアミド	EtFOSA	4151-50-2
2-(N-メチルペルフルオロ-1-オクタンスルホンアミド)エタノール	MeFOSE	24448-09-7
2-(N-エチルペルフルオロ-1-オクタンスルホンアミド)エタノール	EtFOSE	1691-99-2

装置構成

分析は、Markes TD100-xr 熱脱着装置と Agilent 8890 GC および 7000E GC/TQ の組み合わせで実行しました。機器のメソッドパラメータを表 2 に示します。Agilent Ultimate Plus 不活性化フューズドシリカチューブ (0.25 mm、部品番号 CP802510) を Markes TD100-xr でトランスファラインとして使用して、Agilent イナートフローパスを補完しました。このメソッドでは、注入口セプタムパージはオフにしました。

また、TD 分析には 6 mm の引き出しレンズ (部品番号 G3870-20448) を使用することを推奨します。分離は Agilent J&W DB-WAX UI カラム (30 m × 0.25 mm、0.25 µm、部品番号 122-7032UI) で実行しました。

表 2. PFAS 分析のための TD、GC、および MS 条件

Markes TD100-xr	
フローパス	200 °C
吸着剤チューブ	Agilent UltiMetal PFAS TD チューブ (部品番号 5190-1137)
ドライパージ	1.0 分間、50 mL/min
チューブ脱着	300 °C、50 mL/min で 10 分間
フォーカシングトラップ	UNITY-xr PFAS フォーカシングトラップ (部品番号 MKI-U-T24PFAS-2S)
トラップパージ	1.0 分間、50 mL/min
トラップ低	25 °C
トラップ脱着	300 °C で 4 分間
加熱速度	MAX
出口スプリット流量	6 mL/min (6:1)
Agilent 8890 GC	
キャリアガス	ヘリウム
注入口	TD 用のスプリット/スプリットレス
モード	直接注入
注入口温度	280 °C
セプタムパージ流量	オフ
オープン	初期: 35 °C (2 分間保持) 昇温 1: 15 °C /min で 215 °C まで 昇温 2: 60 °C /min で 250 °C まで (0.167 分間保持)
カラム	Agilent J&W DB-WAX ウルトライナート、 30 m × 0.25 mm、0.25 µm
コントロールモード	定流量、1.2 mL/min
Agilent 7000E GC/TQ	
イオン源	Agilent 不活性エクストラクタイオン源
レンズ直径	6 mm
トランスファライン温度	260 °C
イオン源温度	280 °C
四重極温度	150 °C
モード	ダイナミック MRM
溶媒ディレイ	5 分
ゲイン	1
コリジョンガス	窒素、1.5 mL/min
クエンチガス	ヘリウム、2.5 mL/min
自動減算ベースライン	適合
アドバンスド SIM/MRM スレッシュホールド処理	適合
チューニング	atunes.eiex.jtune

マルチブルリアクションモニタリング (MRM) トランジションは、MassHunter 10.2 の Agilent MassHunter Optimizer ソフトウェアを使用して取り込みました。MRM クオンティファイアおよびクオリファイアを表 3 に示します。ターゲット化合物ごとに、2 個以上のクオリファイアイオンを使用しました。各ターゲット化合物用に選択したクオンティファイアイオンは最も量が多いものです。ただし、ASTM D8591-24 の表 1 に他のトランジションが記載されている場合は除きます。⁵

PFAS 汚染の原因と軽減

PFAS はラボ環境内に広がる制御困難な干渉の原因となります。その理由は、PFAS がラボの一般的な材料、消耗品、機器に偏在するためです。^{5, 13} ターゲット化合物は機器部品、充填剤、チューブ、ガラス器具、溶媒、ピペットチップ、白衣、個人用保護具などあらゆる場所から持ち込まれる可能性があるため、ASTM D8591-24 などのメソッドでは特に、分析で真のサンプル信号を分離することが困難になります。研究やガイダンス文書では特に、堅牢なブランク分析により、試験の器具や装置から大量のターゲット化合物が出ることを防止するよう定めています。そのためには、材料をメタノールで洗浄し、それらの洗浄物をサンプルと同じ熱脱着条件下で分析するか、バッチごとにプロセスブランクを組み込みます。^{5, 15~17} 微量のバックグラウンド PFAS でも、バイアス定量や偽陽性の原因となる可能性があります。ラボでは多くの場合、厳格な標準操作手順 (SOP) と特定の洗浄プロトコルによる専用の (または検疫された) 消耗品を導入して、汚染リスクを低減しています。このように管理してもなお、PFAS 干渉は分析の不確実性の大きな原因となります。PFAS は残留性と揮発性が高く、ルーチン分析ワークフロー中にポリマー材料やフッ化材料から浸出しやすいためです。

このアプリケーションノートでは、洗浄、サンプル希釈、シリンジ洗浄、バイアル洗浄にメタノールを使用して、バックグラウンド汚染を低減しました。メタノール洗浄サンプルを分析した結果、シリンジとバイアルは重大な汚染源にはならないことを確認できました。干渉の可能性をさらに減らすため、アジレントの 2 mL ポリプロピレンバイアル (部品番号 5191-8121)、250 µL ポリプロピレンインサート (部品番号 5190-4073)、ポリプロピレンスクリュウキャップ (部品番号 5191-8151) をすべて PFAS 分析用に最適化し、これらを使用してキャリブレーションサンプルを保管しました。以前の研究では、Markes とアジレントのシステムはいずれも FTOH 測定に適しており、検出可能なバックグラウンドレベルの FTOH ターゲット化合物はないことが証明されました。¹³ これらの結果に基づき、今回の研究では、各サンプルの分析前に、充填剤なしのブランクチューブを分析して準備し、機器ブランクを実行しました。これらのブランクにより、Markes と Agilent のいずれの機器も、大量のターゲット化合物の発生源にはならないことが確認されました。さらに、熱脱着チューブの UltiMetal コーティングにより活性点がコンディショニングされ、ターゲット化合物と相互作用するかこれを保持するため、不確実性の潜在的な原因を減らすことができます。

キャリブレーションサンプルと試験サンプルの前処理

すべてのキャリブレーションポイントとサンプルは、Markes CSLR 検量線作成ツール (部品番号 MKICCSLR) を使用して、Agilent UltiMetal PFAS TD チューブ (部品番号 5190-1137) に試験溶液と ISTD 溶液をロードして作成しました。TD チューブのプレコンディショニングは、チューブのコンディショニングガイドラインに従い、Markes TC-20 マルチチューブコンディショナーおよびドライパーズユニット (部品番号 G8133A) に大容量のユニバーサルトラップ (RMSN-2) を取り付けて実行しました。ま

表 3. ターゲット化合物の MRM トランジション

ターゲット化合物	リテンションタイム (分)	クオンティファイアトランジション	コリジョンエネルギー	定性 1 トランジション	コリジョンエネルギー	定性 2 トランジション	コリジョンエネルギー	定性 3 トランジション	コリジョンエネルギー	定性 4 トランジション	コリジョンエネルギー
4:2 FTOH	6.581	95.0 -> 69.0	15	196.0 -> 127.0	5	244.0 -> 127.0	10	131.0 -> 69.0	25	127.0 -> 77.0	15
6:2 FTOH	7.208	95.0 -> 69.0	15	127.0 -> 77.0	15	131.0 -> 69.0	25	344.0 -> 127.0	10		
8:2 ACR	7.542	99.0 -> 57.0	10	119.0 -> 69.0	10	131.0 -> 69.0	25	518.0 -> 99.0	15	169.0 -> 69.0	10
MFOET (RCS)	7.909	129.0 -> 79.0	15	96.0 -> 69.0	15	181.0 -> 131.0	10	415.0 -> 96.0	15	448.0 -> 129.0	5
8:2 FTOH	7.925	95.0 -> 69.0	15	131.0 -> 69.0	25	127.0 -> 77.0	15	181.0 -> 131.0	10	444.0 -> 127.0	10
10:2 ACR	8.43	99.0 -> 57.0	10	131.0 -> 69.0	25	119.0 -> 69.0	10	169.0 -> 119.0	10	181.0 -> 131.0	10
MFDET (ISTD)	8.699	129.0 -> 79.0	15	181.0 -> 131.0	10	96.0 -> 69.0	15	515.0 -> 96.0	20	548.0 -> 129.0	5
10:2 FTOH	8.713	127.0 -> 77.0	15	95.0 -> 69.0	15	131.0 -> 69.0	25	544.0 -> 127.0	10		
EtFOSA	11.763	108.0 -> 80.0	5	131.0 -> 69.0	25	448.0 -> 69.0	35				
MeFOSA	12.151	94.0 -> 30.0	15	131.0 -> 69.0	25	181.0 -> 69.0	10	448.0 -> 69.0	25		
MeFOSE	13.202	526.0 -> 69.0	45	169.0 -> 69.0	10	131.0 -> 69.0	25	462.0 -> 93.0	25		
EtFOSE	13.259	540.0 -> 69.0	45	169.0 -> 69.0	10	131.0 -> 69.0	25	448.0 -> 69.0	45	149.0 -> 93.0	15

たすべての CSLR 検量線作成ツールの前にインラインユニバーサルトラップ (RMSN-2) を取り付けて、高純度窒素が使用されるようにしました。TD-GC/MS/MS に溶液をロードする前に、毎回サンプルチューブを分析して、清浄性を確保しました。キャリブレーションポイントまたはサンプルの分析後に、毎回 TC-20 で再度チューブをコンディショニングして、清浄性を確保しました。

キャリブレーションポイントやサンプルのロード時には、チューブを CSLR に配置し、窒素流量を 100 mL/min に設定しました。次に手動のガスタイトシリンジを使用して、1 μ L の試験溶液、1 μ L の ISTD 溶液の順にロードしました。試験溶液と ISTD 溶液には別々のシリンジを使用しました。シリンジの洗浄には、毎回の使用でターゲット化合物が検出されなかった分析済みのメタノールを使用しました。注入が完了したら、チューブを CSLR で 3 分間パージし、ほとんどのメタノールを除去しました。質量分析計では溶媒ディレイを利用して、チューブからの少量の残留メタノールを説明できるようにしました。チューブを 3 分間パージしてから、プレスフィット DiffLok キャップ (部品番号 MKI-MTD-1169) で蓋をして、すぐに使用できるようにサンプルトレイに置きました。サンプルセットをロードした後に、各 CSLR のセプタムを交換し、セプタムを所定の場所に固定している部品を、ターゲット化合物が検出されていないメタノールで洗浄しました。

Markes International は、PFAS 分析用に 60 分間のパージ時間を推奨しています。今回の研究では、3 分間のパージ時間で使用に問題はなく、すべての分析結果を 3 分間のパージ時間で取得しました。ただし、すべての分析者に対し、手法のニーズに基づいてパージ時間を評価することを推奨します。特に、現在のメソッドを拡張して、一部がメタノールと共溶出するペルフルオロカルボン酸を含める場合は、60 分間のパージ時間を使用することが必要です。^{18, 19} また、TD100-xr のコールドトラップにメタノールが過剰に蓄積すると、コールドトラップが破損する可能性があります。

結果と考察

クロマトグラフィー

複数のカラム充填剤を評価して、ターゲット化合物を適切に分離できる構成を特定しました。ASTM D8591-24 では、ニトロテレフタル酸で修飾したポリエチレングリコール (PEG) カラム、または同等の相を使用するよう定めています。⁵ この所定のカラム充填剤に相当するアジレントのカラムは、Agilent J&W DBFFAP (部品番号 122-3232) です。Agilent J&W DBWAX UI (ウルトライナートカラム、部品番号 122-7032UI) との間で性能を比較しました。DB-WAX UI は新しい技術を採用しているため、この PEG カラムは幅広い成分機能性を不活性化できます。また高温での分析中に相が安定化するため、カラム寿命が延びます。全体的なクロマトグラフィー分離は似ていますが、DBWAX UI のほうがピーク形状が良好で、テーリングが小さくなりました。

すべてのターゲット化合物を DB-WAX UI でベースライン分離できました。ただし MFOET と MFDET は例外で、それぞれ 8:2 FTOH、10:2 FTOH と、および MeFOSE と EtFOSE の間で共溶出しました (図 1)。ただし、独自の MRM トランジションを使用することで、共溶出するターゲット化合物を特定できました (図 2)。この分析でのテーリングは、MS イオン源の温度による直接的な影響を受けています。最初に、イオン源の温度を 250 °C に設定してメソッドを実行したところ、ターゲット化合物である FOSA と FOSE のテーリングが高くなりました。イオン源の温度を 280 °C に上げると、ピーク形状が大幅に改善されました。

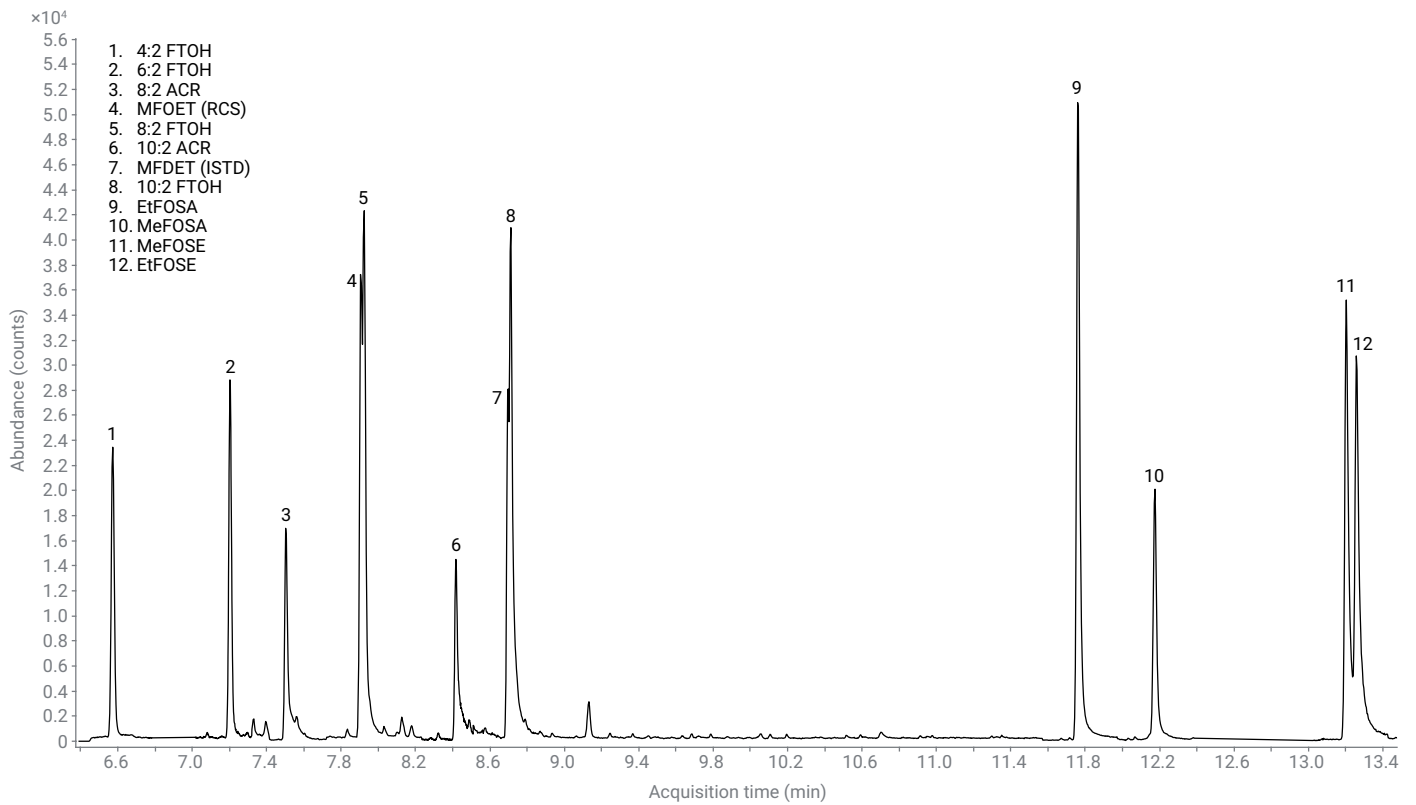


図 1. ターゲット化合物のオンチューブ、1,000 pg でのクロマトグラム TIC

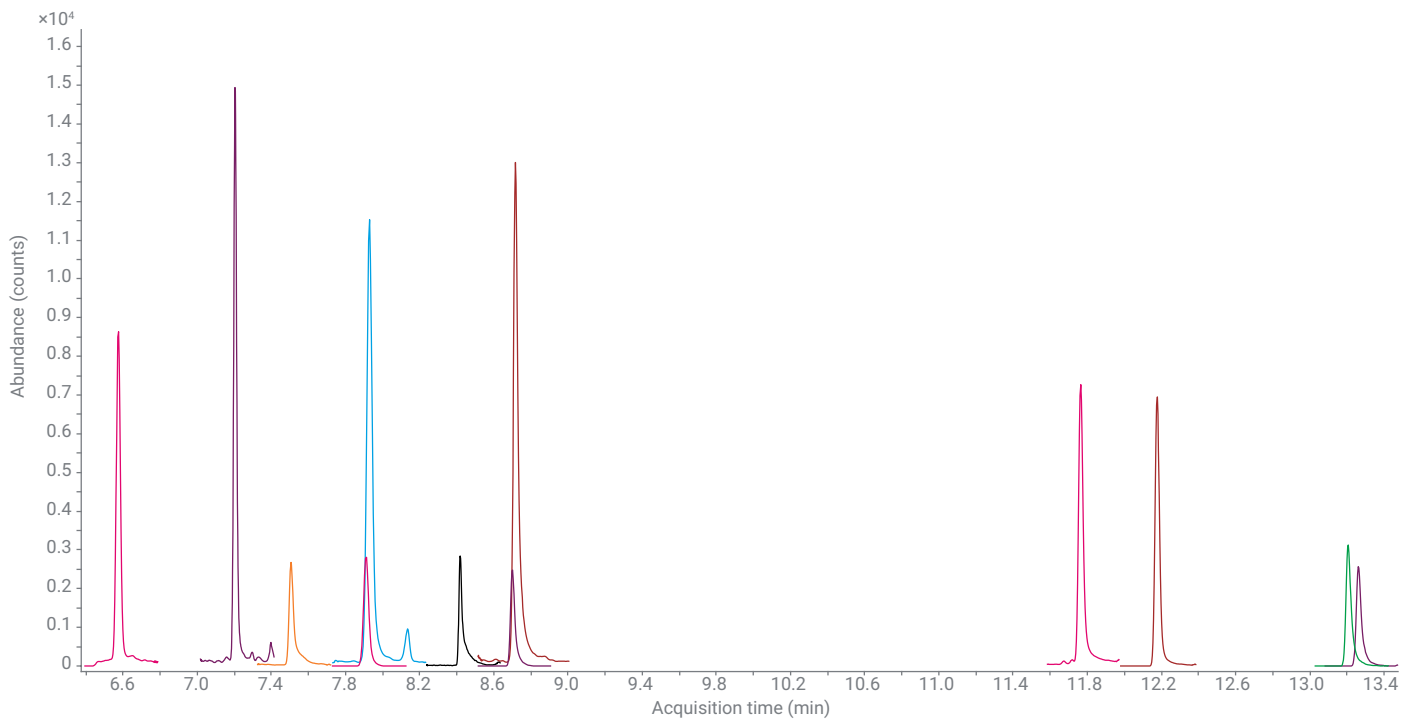


図 2. ターゲット化合物のオンチューブ、1,000 pg でのクオンティファイア MRM トランジション

日内および日間再現性

ASTM D8591-24 に記載されている FTOH について、UltiMetal PFAS TD チューブを使用して日内および日間再現性の事前評価を実行しました。4 日間にわたり、7 本のチューブにそれぞれ 1 µL、5 ng/µL の標準溶液をスパイクしました。内部標準の正規化ではなく、生のピーク面積レスポンスを使用して繰り返し分析を評価しました。これは、ターゲット化合物と内部標準自体の再現性を直接特性解析するためです。1～3 日目は、チューブにスパイクしてからすぐに分析しました。4 日目は、チューブにスパイクし、プレスフィット DiffLok キャップで蓋をしてから、分析前に 72 時間、ベンチに置きました。すべての FTOH が高い日内および日間再現性を示し、%RSD はすべて 6 % 未満でした (表 4)。

表 4. D8591 に記載されているターゲット化合物のオンチューブ、5 ng での日内および日間 %RSD (n = 7)

ターゲット化合物	日内 %RSD				日間 %RSD
	1 日目	2 日目	3 日目	4 日目	
4:2 FTOH	2.25	3.58	4.84	3.09	3.74
6:2 FTOH	3.36	4.11	4.78	1.94	3.95
MFOET (RCS)	4.33	4.13	4.90	2.08	4.28
8:2 FTOH	4.29	4.05	5.14	2.02	4.32
MFDET (ISTD)	3.57	3.96	5.66	2.23	4.58
10:2 FTOH	3.25	3.61	5.71	2.68	4.62

ASTM D8591 の拡張

以前の研究では、ASTM D8591-24 を使用してフルオロテロマーアルコール (FTOH) の性能を証明しました。¹³ ASTM D8591-24 では、この基準に記載されているすべての性能基準が満たされれば、メソッドで指定されている 4 種類の FTOH 以外にもターゲット化合物リストを拡張することを認めています。このアプリケーションノートの目的は、これらの基準を満たしながら、6 種類の追加分析対象物である 8:2 ACR、10:2 ACR、MeFOSA、EtFOSA、MeFOSE、EtFOSE を分析できることを証明することです。また ASTM D8591-24 では、キャリブレーション範囲を研究目的に関連する濃度に合わせて調節することも認められています。この研究では、低濃度の PFAS の高感度検出に重点を置きました。

メソッド性能を評価するため、オンチューブ、0.1～2.5 ng の範囲で 5 ポイント検量線を作成しました (図 3)。表 5 に、すべての PFAS ターゲット化合物の、平均レスポンス係数のパーセント相対標準偏差 (平均 RF %RSD)、オンチューブ、250 pg での繰り返し分析サンプルの %RSD (精度)、式 1 を用いて計算した機器検出下限 (IDL)、IDL 繰り返し分析サンプルの対応する濃度をまとめています。ターゲット化合物の平均 RF %RSD 値は 3.3～8.8 %、精度値は 3～11 % でした。チューブあたりの IDL 計算値は、13～39 pg でした。全体的に見て、このメソッドは ASTM D8591-24 で指定されている性能基準 (平均 RF %RSD と精度 %RSD がいずれも 25 % 未満) を満たしていました。⁵

式 1.IDL の計算式。

$$IDL = s \times t(n - 1, 1 - \alpha = 99) = s \times 2.998$$

各項の説明：

$t(n - 1, 1 - \alpha) =$ 自由度 $n - 1$ で信頼度 99 % の場合の t の値

$n =$ 分析回数 (8)

$s =$ 8 回の分析の標準偏差

表 5. PFAS ターゲット化合物のオンチューブ、250 pg での平均 RF %RSD、%RSD (n = 8)、IDL (n = 8)、および IDL 繰り返し分析サンプルの濃度

ターゲット化合物	平均RF %RSD	%RSD (250 pg)	IDL (pg)	IDL レベル (pg)
4:2 FTOH	3.3	8.0	19	100
6:2 FTOH	5.3	5.0	21	100
8:2 ACR	4.9	6.1	16	100
MFOET (RCS)	7.4	3.0	24	100
8:2 FTOH	6.1	4.3	21	100
10:2 ACR	3.7	6.0	14	100
10:2 FTOH	3.3	5.0	22	100
EtFOSA	3.8	6.0	13	100
MeFOSA	4.9	6.8	15	100
MeFOSE	8.8	11.0	39	250
EtFOSE	8.2	9.0	32	250

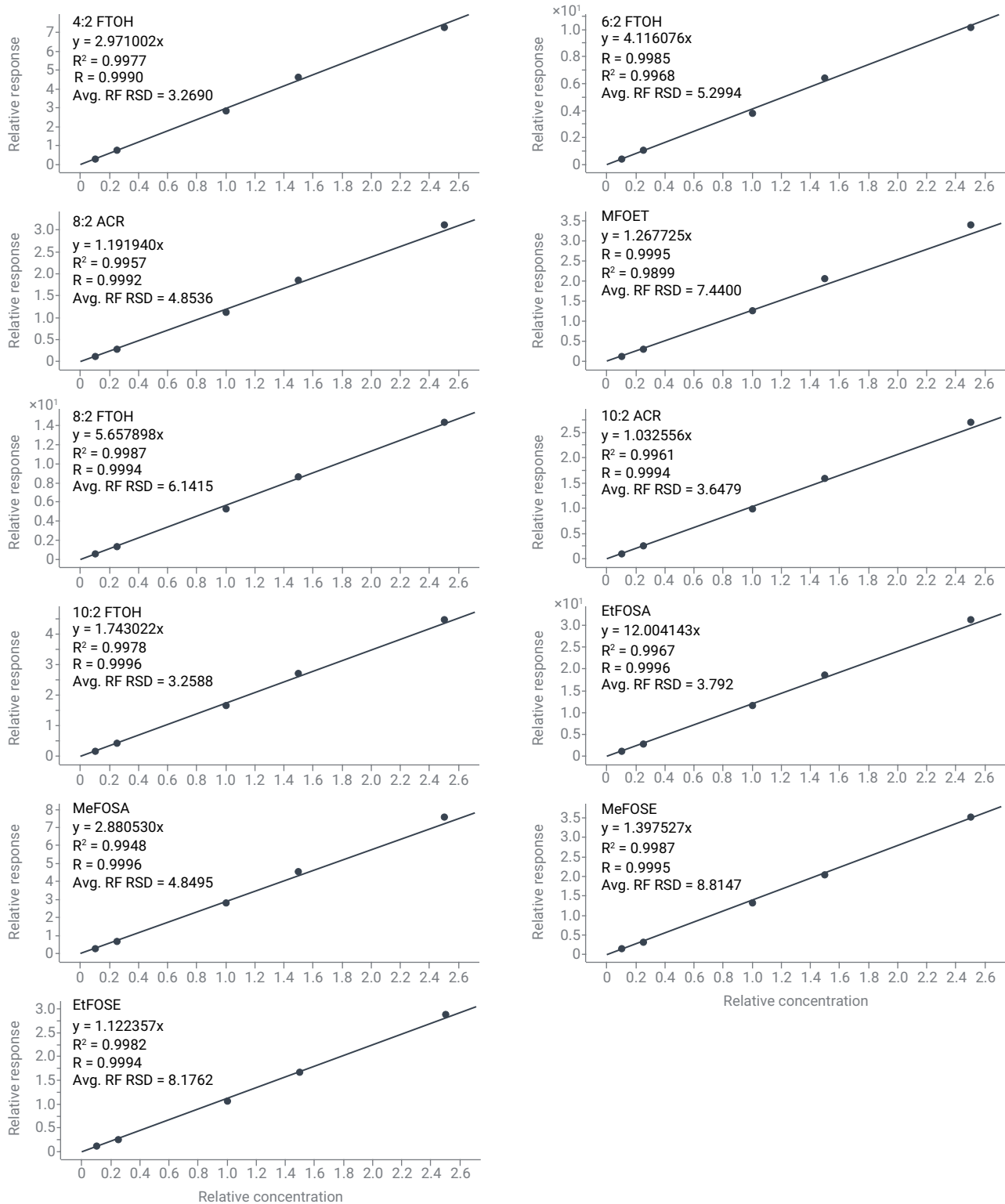


図 3. すべての PFAS ターゲット化合物のオンチューブ、0.1 ~ 2.5 ng での検量線

ターゲット化合物の微量分析

FTOH の検出下限 (LOD) の予測値は以前に 14 ~ 35 pg と報告されており、今回の研究の IDL 計算値は、ターゲット化合物で 13 pg という低い検出下限を達成できることを示しています。¹³ そのため、この検出下限を調査しました。オンチューブ、濃度 10 pg、25 pg、50 pg で 3 回繰り返し分析しました。検量線を 10 pg という低い値まで拡張し、検量線の平均レスポンス係数の RSD を調査しました。表 6 のとおり、平均 RF %RSD は 7 ~ 19.8 %、 R^2 はすべて 0.999 を超えています。オンチューブ、10 pg および 25 pg での積分ピークをそれぞれ図 4、5 に示します。

表 6. PFAS ターゲット化合物のオンチューブ、0.01~2.5 ng での検量線の平均 RF %RSD および決定係数 (R^2)

ターゲット化合物	平均RF %RSD	R^2
4:2 FTOH	12.5	0.9992
6:2 FTOH	12.7	0.9992
8:2 ACR	19.8	0.9994
MFOET (RCS)	9.8	0.9998
8:2 FTOH	11.8	0.9998
10:2 ACR	19.8	0.9999
10:2 FTOH	9.1	0.9998
EtFOSA	7.1	0.9999
MeFOSA	7.0	0.9999
MeFOSE	15.2	0.9998
EtFOSE	14.6	0.9996

今回の研究の機器構成とメソッドでは、ターゲット化合物を 10 pg まで検出およびキャリブレーションできます。ただし、この検出下限が D8591-24 の基準を満たすかどうかを判定するための追加調査が必要です。このような低濃度での堅牢性と再現性を完全に証明することは、今回の研究の範囲外であるためです。100 ng 未満のレベルでの反復性は、研究対象となります。濃度が低下するとターゲット化合物の %RSD が上昇することは、すでに証明されているためです。⁵

流路の不活性と表面の不活性化

揮発性および半揮発性 PFAS を正確に定量するには、分析流路の化学的不活性が重要な役割を果たします。この研究で使用する Agilent UltiMetal PFAS 熱脱着チューブには、アジレントの UltiMetal Plus 不活性化処理が組み込まれており、ステンレス表面に独自の化学気相成長法 (CVD) 処理が施されています。この処理により高純度の不活性層が形成され、未処理のステンレス表面に一般的に存在する活性点 (金属酸化点など) がコンディショニングされます。このような活性点が、劣化を引き起こしたり、アルコール、酸、スルホンアミドなどの極性/反応性分析対象物を吸収したりして、ピークテーリング、回収率の低下、バックグラウンドレベルの上昇の原因になると言われています。

UltiMetal Plus コーティングは化合物表面の相互作用を最小限に抑制するため、これらの効果を低減できます。その結果、ピーク形状が改善され、レスポンスの直線性が向上し、より低い検出下限を達成できます。これらのメリットは、分析の感度と再現性が不可欠な微量 PFAS 分析にとって特に重要です。UltiMetal Plus で処理されたチューブは、すべてのターゲット化合物で優れた性能を発揮し、機器ブランクで顕著なバックグラウンド汚染は見られませんでした。また、コーティングにより 400 °C までの温度安定性と疎水性表面特性を得られるため、分析対象物の回収率が安定し、キャリーオーバーが低減します。これらの特性から、UltiMetal Plus で処理された TD チューブが、空気中の揮発性 PFAS のルーチンモニタリングに適していることがわかります。²⁰

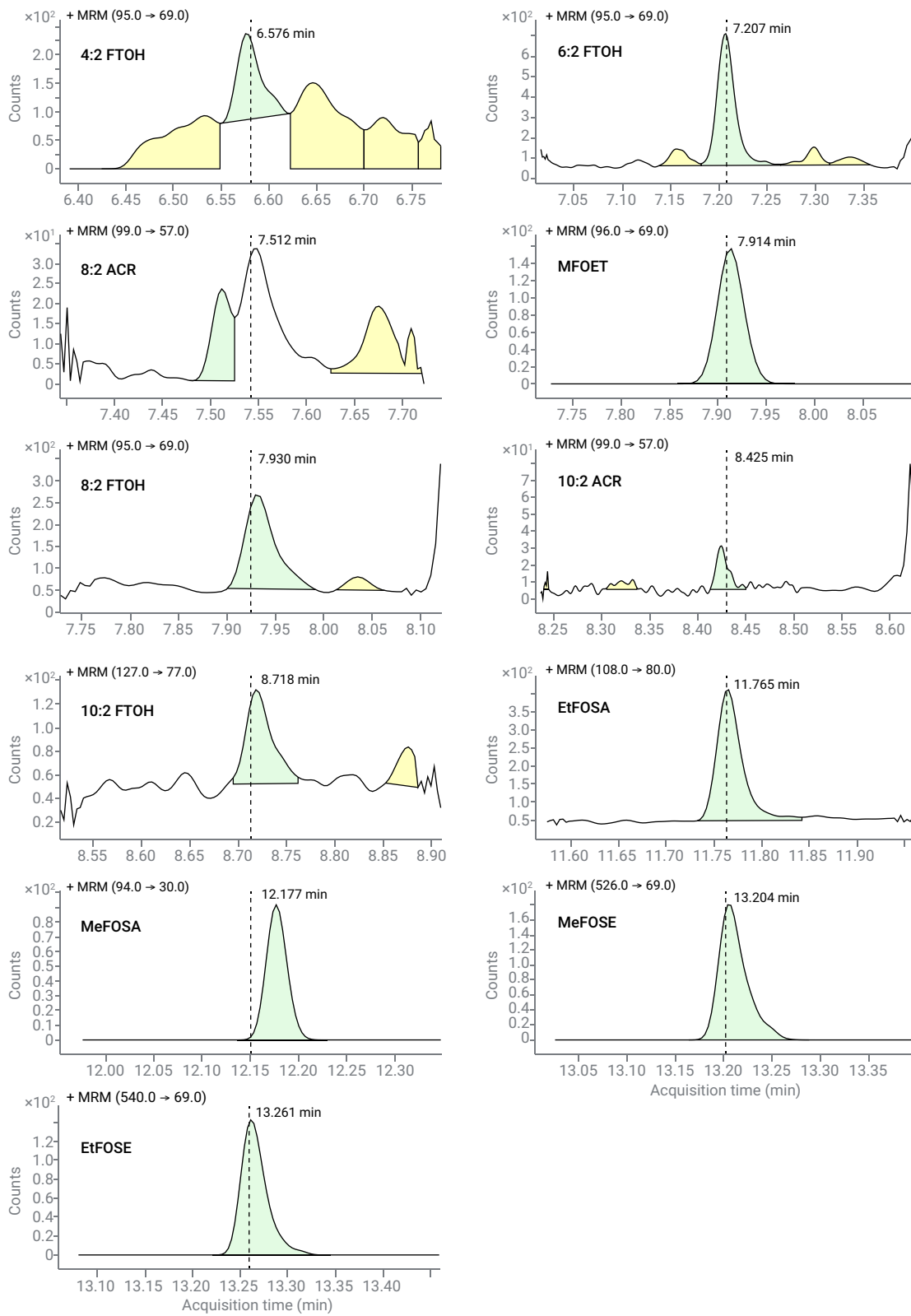


図 4. PFAS ターゲット化合物のオンチューブ、10 pg での定量ピーク

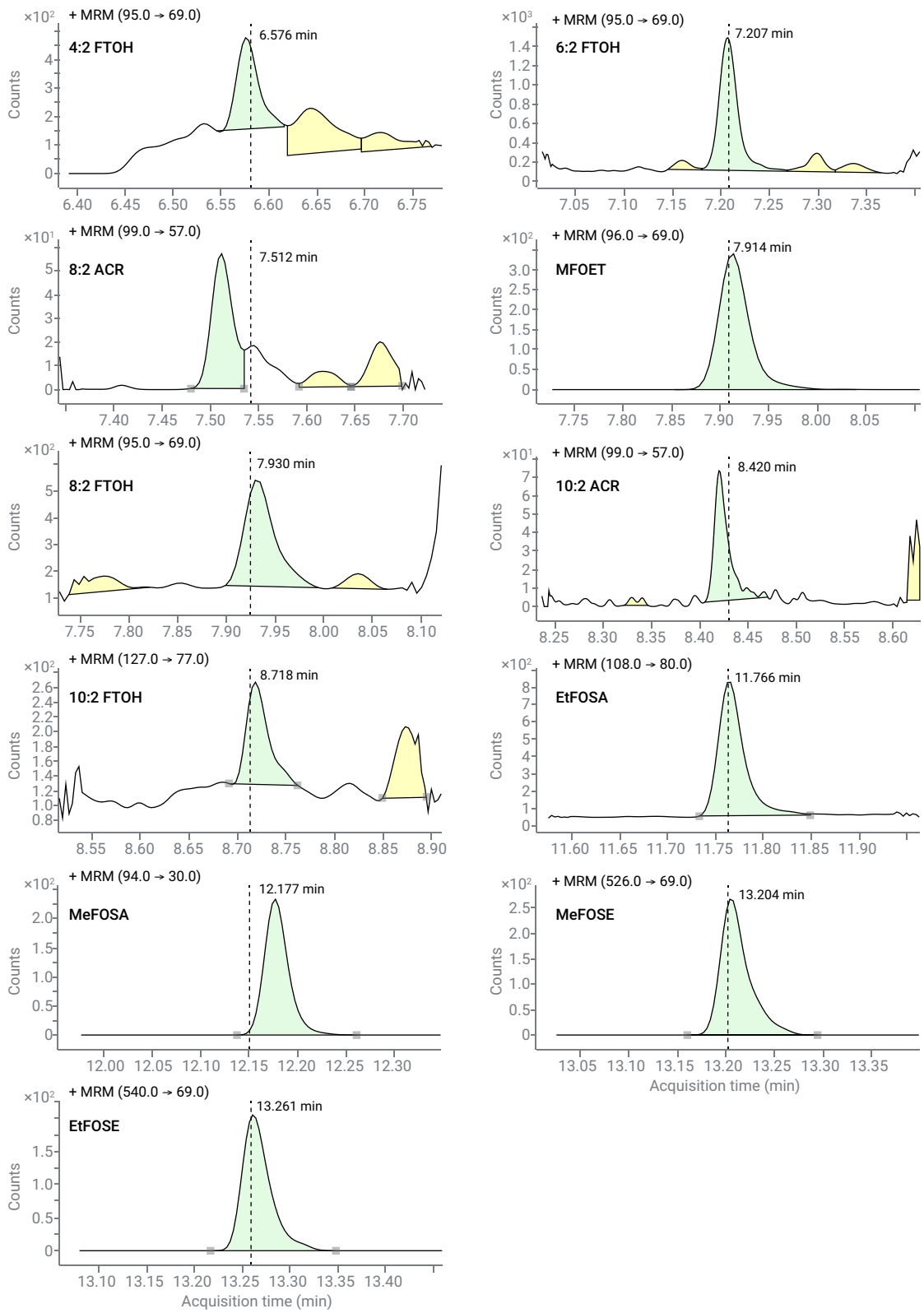


図 5. PFAS ターゲット化合物のオンチューブ、25 pg での定量ピーク

結論

この研究では、Agilent UltiMetal PFAS 熱脱着チューブと ASTM D8591-24 の性能基準を使用して空気中の 100 pg という微量の揮発性および半揮発性 PFAS を測定するための、信頼性の高い高感度メソッドについて説明しました。ASTM D8591-24 で指定されている 4 種類のフルオロテロマーアルコールのほか、メソッドを拡張してフッ素化アクリレート、スルホンアミド、スルホンアミドエタノールを追加できました。100 ~ 2,500 pg での 5 ポイント検量線は ASTM 性能要件を満たしており、平均レスポンス係数の %RSD は 3.3 ~ 8.8 %、オンチューブ、250 pg での精度は 3 ~ 11 % でした。また、UltiMetal PFAS TD チューブを使用し、汚染を確実に管理することで、すべての %RSD が 6 % 未満という優れた日内再現性と日間再現性を達成し、空気中の PFAS 分析の重大な課題を解決できました。

オンチューブでの機器検出下限は 13 ~ 39 pg で、実際には 10、25、50 pg レベルで検出できました。これは、この TD-GC/MS/MS 構成が PFAS の微量分析に適していることを示しています。ただし、特定のシステムとアプリケーション用の微量分析の性能については、各ラボで個別に検証する必要があります。全体的に見て、これらの結果は、TD-GC/MS/MS が室内および制御された空気環境における揮発性 PFAS のルーチンモニタリングと研究のアプリケーションに適した堅牢な手法であることを示しています。またこの手法は、PFAS 化合物の分析対象範囲を拡張するための基本的な枠組みとなります。

参考文献

1. Vieira, H. G.; Canela, M. C.; Urban, R. C.; Cabrero, B. S. Current Knowledge about Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Atmosphere: Fate, Analytical Methods and Research Priorities. *Chemosphere* **2025**, 389, 144703. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144703>.
2. Kim, M.; Li, L. Y.; Grace, J. R.; Yue, C. Selecting Reliable Physicochemical Properties of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) Based on Molecular Descriptors. *Environ. Pollut.* **2015**, 196, 462–472. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.11.008>.
3. ASTM International. ASTM D8560-24: *Standard Guide for Determination of Airborne PFAS in the Indoor Air Environment*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2024. <https://www.astm.org/d8560-24.html>.
4. Morales-McDevitt, M. E.; Becanova, J.; Blum, A.; Bruton, T. A.; Vojta, S.; Woodward, M.; Lohmann, R. The Air That We Breathe: Neutral and Volatile PFAS in Indoor Air. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2021**, 8, 844–850. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00481>.
5. ASTM International. ASTM D8591-24: *Standard Test Method for Determination of Fluorotelomer Alcohols in Test Chamber Air by Thermal Desorption–Gas Chromatography–Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry (TDGCMS/MS)*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2025. <https://www.astm.org/d8591-24.html>.
6. Sunderland, E. M.; Hu, X. C.; Dassuncao, C.; Tokranov, A. K.; Wagner, C. C.; Allen, J. G. A Review of the Pathways of Human Exposure to Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Present Understanding of Health Effects. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* **2019**, 29(2), 131–147. <https://doi.org/10.1038/s41370-018-0094-1>.
7. Shoeib, M.; Harner, T.; Wilford, B. H.; Jones, K. C.; Zhu, J. Perfluorinated Sulfonamides in Indoor and Outdoor Air and Indoor Dust: Occurrence, Partitioning, and Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39(17), 6599–6606. <https://doi.org/10.1021/es048340y>.
8. Zhao, Z.; Tang, J.; Mi, L.; Tian, C.; Zhong, G.; Zhang, G.; Wang, S.; Li, Q.; Ebinghaus, R.; Xie, Z.; Sun, H. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Lower Atmosphere and Surface Waters of the Chinese Bohai Sea, Yellow Sea, and Yangtze River Estuary. *Sci. Total Environ.* **2017**, 599-600, 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.147>.

9. Nunes, C. R. de O.; Sánchez, B.; Gatts, C. E. N.; de Almeida, C. M. S.; Canela, M. C. Evaluation of Volatile Organic Compounds Coupled to Seasonality Effects in Indoor Air from a Commercial Office in Madrid (Spain) Applying Chemometric Techniques. *Sci. Total Environ.* **2019**, *650*, 868–877. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.095>.
10. Haines, S. R.; Adams, R. I.; Boor, B. E.; Bruton, T. A.; Downey, J.; Ferro, A. R.; Gall, E.; Green, B. J.; Hegarty, B.; Horner, E.; *et al.* Ten Questions Concerning the Implications of Carpet on Indoor Chemistry and Microbiology. *Build. Environ.* **2020**, *170*, 106589. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106589>.
11. European Environment Agency. *PFAS in Textiles in Europe's Circular Economy*. European Environment Agency: Copenhagen, Denmark, 2024. <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/pfas-in-textiles-in-europes-circular-economy>.
12. Lin, H.; Taniyasu, S.; Yamazaki, E.; Wu, R.; Lam, P. K. S.; Eun, H.; Yamashita, N. Fluorine Mass Balance Analysis and Per and Polyfluoroalkyl Substances in the Atmosphere. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *435*, 129025. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129025>.
13. Markes International. *PFAS in Air: Validating ASTM D8591 for the Measurement of Airborne Fluorotelomer Alcohols*; Application Note 179; Markes International Ltd.: Llantrisant, U.K., **2026**. <https://markes.com/content-hub/application-notes/application-note-179>.
14. Barber, J. L.; Berger, U.; Chaemfa, C.; Huber, S.; Jahnke, A.; Temme, C.; Jones, K. C. Analysis of Per and Polyfluorinated Alkyl Substances in Air Samples from Northwest Europe. *J. Environ. Monit.* **2007**, *9*(6), 530–541. <https://doi.org/10.1039/b701417a>.
15. Lath, S.; Knight, E. R.; Navarro, D. A.; Kookana, R. S.; McLaughlin, M. J. Sorption of PFOA onto Different Laboratory Materials: Filter Membranes and Centrifuge Tubes. *Chemosphere* **2019**, *222*, 671–678.
16. U.S. Environmental Protection Agency. Other Test Method 45 (OTM45): Measurement of Selected Per and Polyfluorinated Alkyl Substances from Stationary Sources; Rev. 1; U.S. Environmental Protection Agency, 2025. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2025-01/other-test-method-45-rev1-final-1-14-25.pdf>.
17. U.S. Environmental Protection Agency. *Other Test Method 50 (OTM50): Sampling and Analysis of Volatile Fluorinated Compounds from Stationary Sources Using Passivated Stainless Steel Canisters*; Rev. 1; U.S. Environmental Protection Agency, 2025. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2025-01/otm-50-release-1-r1.pdf>.
18. Markes International. *Measuring PFAS Pollution in Ambient Air Using TD–GC–MS/MS*; Application Note 166; Markes International Ltd., **2022**. <https://markes.com/content-hub/application-notes/application-note-166>.
19. Markes International. *Analysis of Trace Per and Polyfluorinated Organic Vapours in Air Using CryogenFree Thermal Desorption and Gas Chromatography–Mass Spectrometry*; Application Note 158; Markes International Ltd., **2022**. <https://markes.com/content-hub/application-notes/application-note-158>.
20. UltiMetal Plus – Advanced Chemistry for Stainless Steel Surface Deactivation. *Agilent Technologies technical overview*, publication number 5991-3357EN, **2014**.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

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。

RA260413.687

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2026

Printed in Japan, May 15, 2026

5994-9194JAJP