



キーワード

廃水中の全フッ素の簡単、迅速、高感度の測定

概要

フッ素化合物の合計の測定に関して、高分解能連続光源グラファイトファーンズ分子吸収測定法 (HR-CS GF MAS) の非特異的応答の開発

廃水中の全フッ素を迅速、高感度、簡単に分析するための新しい方法

はじめに

有機化合物へ炭素 - フッ素結合を導入すると、フッ素を含まない類似化合物と比較して化学的・物理的特性に大きな影響を与えることが知られています¹。化学およびライフサイエンス産業の、医薬品からファインケミカル、特殊化学品、ポリマーに至るまでの最も重要な製品の多くは、その有用な特性を有機フッ素化合物に依存しています。フッ素系有機物質の生産量が増加することにより、環境への排出量が増加することが予想されます。これらの物質の中には、ストックホルム条約（附属書 B- 制限）および欧州水枠組み指令（WFD）によって既に残留性有機汚染物質として指定されているものもあります。

パーフルオロアルキル物質あるいはポリフルオロアルキル物質 (PFAS) は多くの分析上の課題を提起する合成化学物質に大きく分類され、様々な環境試料中に広く存在します²。米国では、推定 1900 万人が利用している公共飲料水システムが PFAS によって汚染される可能性があります³。米国環境保護庁 (EPA) は PFAS アクションプランを積極的に実施し続けています - これは、懸念される新たな化学物質に対処するための、これまでで最も包括的な省庁横断計画です²。EPA は飲料水用のペンタデカフルオロオクタン酸 (PFOA) とヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) の合計に対し、70ppt の強制力のない健康勧告レベルを確立しました。EPA は 2021 年に PFAS の総量の有無を特定するための潜在的な迅速スクリーニングツールを開発しています。この最終的な標準操作手順は全有機フッ素 (TOF) を定量化するのに使用されます⁴。

したがって、環境汚染の監視と制御のためには、高感度で迅速かつ簡単な TOF の検出法が必要です。この方法は固相抽出法 (SPE) と高分解能連続光源グラファイトファーネス分子吸収測定法 (HR-CS GF MAS) の組み合わせに基づいています。他のアプリケーションノート " 表層水中の抽出性有機結合フッ素 (EOF) の定量 " では、フッ素化合物を抽出するための固相抽出 (SPE) 法の手順が詳しく説明されています。HR-CS GF MAS を用いてフッ化ガリウム (I) 分子 (GaF) を *in-situ* で生成し、全フッ素を検出しました。本研究では、HR-CS GF MAS 法を最適化し、新しい検量線を適用することで廃水中の全フッ素 (TF) 分析の性能を向上させることに焦点を当てました。

メソッド開発戦略

有機フッ素化合物の総量をパラメーターとして定量するには、HR-CS GF MAS 法のための種特異的でない応答を開発し、最適化する必要があります。我々の過去の研究から、ガリウムは二原子の GaF を形成することで最も高感度にフッ素を検出することができることが証明されています。そして、GaF の特異的な分子吸収を HR-CS-GF MAS で検出します。最良のシグナルを得るために、試料を注入する前にグラファイトチューブは分子形成剤 (Ga) とモディファイア (Pd/Mg/Zr/Ba) でコンディショニングします。文献から、フッ素化合物の融点／蒸気圧は異なる化合物の回収率に大きく影響することが知られています。したがって、ファーネスプログラムの乾燥および灰化段階はフッ素化合物の損失をできるだけ抑えるために最適化しました。最適化手法を評価するために、QC サンプルとして 24 種類の異なるフッ素化合物を混合しました。これらの 24 種類の化合物はフッ素原子と沸点が異なるものを選択しました。メソッドは、QC サンプルの回収率が最も良くなるように作成しました。

サンプルと測定条件

試薬:

- 超高純度 HNO₃
- 0.05% TritonX-100
- Pd/Mg/Zr モディファイア (1 g/L Pd, 0.5 g/L Mg, 0.02 g/L Zr)
- Ba モディファイア (10 mg/L)
- Ga 溶液 (10 g/L)
- Zr ストック溶液 (1 g/L)
- 認証された F ストック溶液 (NaF として 0.1 g/L F ICP 標準)
- ヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸溶液 (PFOS、メタノール中 100 µg/mL、分析用標準)
- ペンタデカフルオロオクタンスルホン酸溶液 (PFOA、メタノール中 100 µg/mL、分析用標準)

サンプル:

- QC サンプル: 24 種類の有機フッ素化合物混合物 (TOF 約 128 µg/L)
- 廃水サンプル

装置

フッ素の定量には、AS-GF オートサンブラー付きのグラファイトファーネス原子吸光分析装置 contrAA 800 G を使用し、装置の制御はソフトウェア ASpect CS で行いました。使用前にグラファイトチューブに、まずジルコニウムをコーティングしました (ストック溶液 35 µL, 6 回)。フッ素含有量は、フッ化ガリウムの分子バンド吸収の強度を測定することにより決定しました。分析中、ガリウムの存在下で化学量論的に GaF に変換されます。感度を上げるために、ファーネスプログラムにコンディショニングの手順を含めました。各サンプル 3 回測定しました。表 2、表 3 にメソッド設定とファーネスプログラムを示します。

表 1: 装置の仕様

パラメーター	仕様
装置	contrAA 800 G
グラファイトチューブ種類	ブラットフォーム
オートサンプラー	AS-GF
注入量	4–20 µL (標準), 20 µL (サンプル)
洗浄液	2% HNO ₃ 、 0.05% TritonX-100

表 2: メソッド設定と評価パラメーター

分子	波長 [nm]	測定ピクセル	灰化温度 [° C]	原子化温度 [° C]	昇温速度 [° C/s]	測定時間 [s]	モディファイア	ベースライン補正
GaF	211.248	5	500	1,450	1,200	5	5 µL Pd/Mg/Zr モディファイア * 5 µL Ga 溶液 * 3 µL Ga 溶液 5 µL Ba 溶液	IBC

注 : *- コンディショニング段階で使用

表 3: GaF 分子検出のためのファーンエスプログラム

ステップ	段階	温度 [° C]	昇温速度 [° C/s]	保持時間 [s]	バージ
1	乾燥 *	80	6	5	max
2	乾燥	100	6	5	max
3	乾燥	160	10	5	max
4	乾燥	350	25	10	max
5	乾燥	1100	500	12	max
6	乾燥	70	NP	10	max
7	乾燥 ^	80	2	10	max
8	乾燥	110	5	15	max
9	灰化	250	50	5	max
10	灰化	500	200	5	max
11	オートゼロ	500	0	5	stop
12	原子化	1,450	1,200	5	stop
13	クリーニング	2,450	1,200	4	max

注 : *- 前処理のためのモディファイア注入、^- サンプル注入

最適な検量線溶液の設定

過去の研究や文献から、フッ素化合物の融点／蒸気圧は全フッ素分析の重要な役割を果たしています。それぞれの物質の所定の温度における蒸気圧が高ければ、分析対象物は気相に移動し、検出前のファーンエスプログラム中にアルゴンガスによって飛ばされてしまいます。したがって、検量線標準はサンプルと同様の挙動を示すものを選択する必要があります。廃水に対する最適な検量線を見つけるために、3 種類の検量線セットを用意しました。表 4 にそれぞれの検量線セットの構成要素を示します。

無機フッ素の検量線には、1000 ppm の NaF ストック溶液を検量線標準溶液として使用しました。有機フッ素の標準の調製には、3 つの一般的なフッ素化合物 PFOS、PFOA、HFPO-DA を選択しました。有機、無機混合標準も NaF、PFOS、PFOA、HFPO-DA で調製しました。表 5 に標準液の濃度、吸光度、検量線の直線性を示します。検量線と測定したブランク値により、無機および有機混合物による校正で最も低い LOD である 4.00 µg/L が得られました。表 5 で、無機フッ素の検量標準が最も高いシグナルを示し、有機検量線標準が最も低いシグナルを示しています。有機物と無機物のシグナル応答の違いはその熱安定性に依存します。揮発性の PFAS はファーンズプログラムの乾燥および灰化段階で部分的に損失します。しかし、無機フッ素はこれらの段階では熱的に安定しています。表 6 に 3 つの検量線セットから得られた 211.248 nm の明確で干渉のない GaF の吸収スペクトル (青線) を示します。

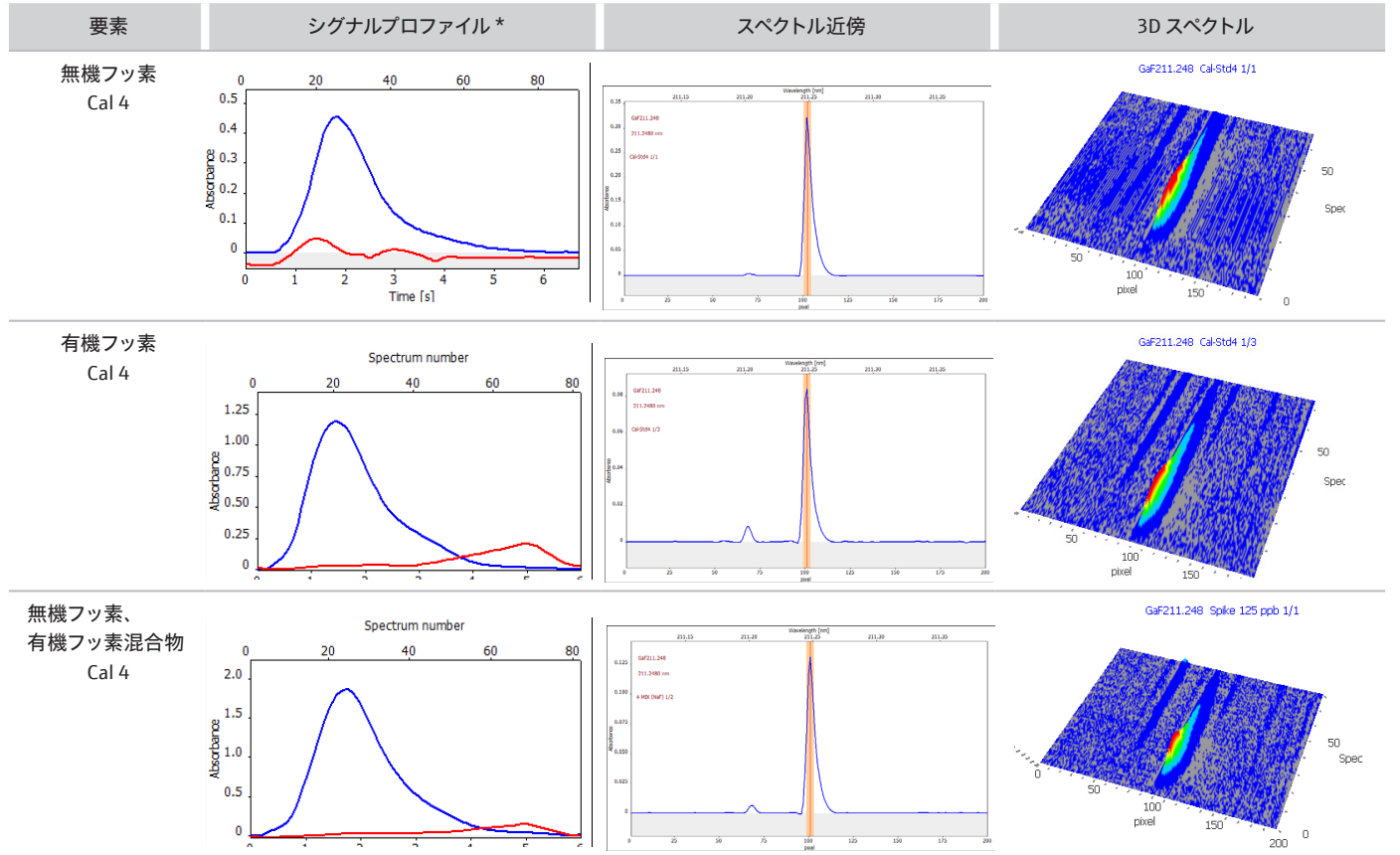
表 4: 検量線溶液

検量線溶液	フッ素化合物	割合
無機フッ素	NaF	
有機フッ素	PFOS、PFOA、HFPO-DA	1:1:1
無機フッ素、有機フッ素混合物	NaF、PFOS、PFOA、HFPO-DA	1:1:1:1

表 5: 検量線の種類の質

名前	濃度	無機フッ素	有機フッ素	無機フッ素、有機フッ素混合物
単位	µg/L	Abs	Abs	Abs
Cal-Zero1	0	0.1726	0.1153	0.1709
Cal-Std1	125	1.6650	0.5177	1.1601
Cal-Std2	250	3.0402	1.0367	1.7833
Cal-Std3	375	4.4542	1.4847	2.4628
Cal-Std4	500	5.9955	1.9403	3.0694
R2		0.9993	0.9999	0.9808
LOD (µg/L)		7.74	12.58	4.00

表 6: 分析線の特異的なシグナル形状とスペクトル近傍



*青線: GaF 分析シグナル、赤線: バックグラウンドシグナル

結果と考察

1. 無機フッ素検量線測定の結果

無機フッ素の検量線測定では、24 種類の有機フッ素化合物の QC 標準は 38% の回収率を示しています (表 7)。検量線標準として NaF 溶液を使用した場合、PFAS の回収率はシグナル応答の違いにより低くなっています。QC サンプルに NaF として 100 $\mu\text{g/L}$ のフッ素を添加した場合、114% と良い回収率を示します。

表 7: 無機フッ素検量線による測定結果

サンプル	濃度 [$\mu\text{g/L}$]	回収率 [%]
ブランク水	<LOQ	
QCサンプル	48.9	38
100 $\mu\text{g/L}$ (NaF) 添加 QC サンプル	162.5	114
廃水	348.2	

2. 有機フッ素検量線測定の結果

有機フッ素の検量線測定では、QC サンプルの回収率は 190% でした。この PFAS の過大評価はさまざまな有機フッ素化合物の熱安定性が異なることに起因します。QC に 100 µg/L の NaF を添加すると、NaF の強い安定性と信号応答により、275% の回収率が得られました。QC と廃水サンプルの両方に TOF 混合物から 125 µg/L のフッ素を添加しました。この TOF 混合物は有機検量線標準と同様の化合物で構成されています。QC と廃水の両方の回収率は 74% でした。

表 8: 有機フッ素検量線による測定結果

サンプル	濃度 [µg/L]	回収率 [%]
ブランク水	<LOQ	
QCサンプル	224.7	174
125 µg/L F (TOF*) 添加 QC サンプル	316.7	74
100 µg/L F (NaF) 添加 QC サンプル	628.1	275
廃水	4882.5	
125 µg/L F (TOF*) 添加廃水 (1:50希釈)		74

*TOF = PFOS、PFOA、HFPO-DA (1:1:1)

3. 無機、有機混合検量線測定の結果

表 9 から、有機フッ素と無機フッ素の混合物による検量線がサンプルの分析物の特徴に最も近似していることが分かります。QC サンプルの回収率は 100% です。QC サンプルと廃水サンプルには TF 混合物から 125 µg/L のフッ素を添加しました。TF 混合物に含まれる化合物は無機および有機混合物検量線標準と同じです。添加回収率はそれぞれ QC サンプルは 85%、廃水サンプルは 86% でした。QC にも無機フッ素を添加していますが、回収率は 167% と過大評価されています。これは、無機物である NaF の高い安定性によるものです。3 つの検量線を比較すると、検量線の成分が分析結果に大きな影響を与えることがわかります。この特定の QC サンプルに対しては、無機および有機フッ素混合物による検量線が最適な選択となります。

表 9: 無機および有機混合物検量線による測定結果

サンプル	濃度 [µg/L]	回収率 [%]
ブランク水	<LOQ	
QC サンプル	127.6	100
125 µg/L F (TF*) 添加 QC サンプル	252.6	85
100 µg/L F (NaF) 添加 QC 標準	380.9	167
廃水	1936.5	
125 µg/LF (TF*) 添加廃水 (1:50)		86

*TF = NaF、PFOS、PFOA、HFPO-DA (1:1:1:1)

4. 長期安定性試験

この方法の長期的な安定性を評価するために、QC サンプルを 1 週間ごとに 3 回、別々の日に試験しました。3 回の試験は全て再検量なしで 1 回目の試験の検量線を使用しました。この期間、これら 3 回の試験の RSD は 5.7% でした (表 10)。これは、メソッドの優れた長期安定性を示しています。

表 10: 長期安定性試験

	濃度 [µg/L]	RSD (5回繰り返し)
テスト1 (1週目)	127.6	3.8%
テスト2 (2週目)	113.8	3.0%
テスト3 (3週目)	120.2	2.7%
平均濃度	120.5	
RSD	5.7%	

5. ブランク値

メソッドの最適化の際に、比較的高いブランク値が見られました。サンプル導入システムのキャリーオーバーの影響が最大の要因であると考えられました。リンス溶液に硝酸と TritonX-100 を加えることにより、ブランク値は低くなりました。フッ素の含有していないモディファイアを使用することが非常に重要です。モディファイアの調製には硝酸ガリウム (III) 水和物のような高純度試薬を使用することが推奨されます。

結論

本研究では、廃水中の全フッ素分析のための迅速、簡単、高感度の補完的な方法を提示しています。本研究は、測定に contrAA 800 G を使用することにより、MAS メソッドをうまく適用できることを示しています。最適化されたファーンеспログラムと検量線溶液により、高いサンプルスループット、高感度、高精度が得られます。各サンプルに必要な時間は、たった 3.5 分 / 回です。無機物と有機物の混合物の検量線により、QC サンプルの 100% の回収率を達成できました。4 ppb という最小の LOD も無機物、有機物混合検量線により達成されました。HR-CS-GF MAS によるフッ素の測定結果は、良好な再現性と長期安定性を示しています。サンプルの希釈と添加は AS-GF オートサンプラーで簡単にできます。この方法では追加の洗浄工程は必要ありません。

References

[1] Richard, D.; Chambers, F.R.S.; FLUORINE IN ORGANIC CHEMISTRY. Blackwell Publishing Ltd. 2004

[2] EPA Press Office; AGGRESSIVELY ADDRESSING PFAS AT EPA; <https://www.epa.gov/newsreleases/aggressively-addressing-pfas-epa>; 2020 Jan

[3] Cheryl H.; WHY LIMITING PFAS IN DRINKING WATER IS A CHALLENGE IN THE US. Chemicals and Engineer News. 2020 Jul; 98 (27)

[4] <https://www.epa.gov/water-research/pfas-analytical-methods-development-and-sampling-research>

[5] Metzger, M.; Ley, P.; Sturm, M. and Meermann, B.; SCREENING METHOD FOR EXTRACTABLE ORGANICALLY BOUND FLUORINE (EOF) IN RIVER WATER SAMPLES BY MEANS OF HIGH-RESOLUTION-CONTINUUM SOURCE GRAPHITE FURNACE MOLECULAR ABSORPTION SPECTROMETRY (HR-CS GF/MAS). Anal Bioanal Chem. 2019 Jul; 411 (19): 4647-4660

この文書は、発行時の情報とデータに基づき作成しており、情報は変更される可能性があります。技術的な変更や修正など、他の文書がこの文書より優先される場合があります。