



水中の揮発性PFAS (フルオロテロマーアルコール類) 分析法の検討

ユーロフィン日本環境株式会社

POPsグループ PFAS・PCBチーム 藤田 潤

Eurofins is testing for

LIFE

1-分析法検討の背景と意義

2-測定方法の検討

3-前処理方法の検討

4-まとめ

Eurofins is testing for

LIFE

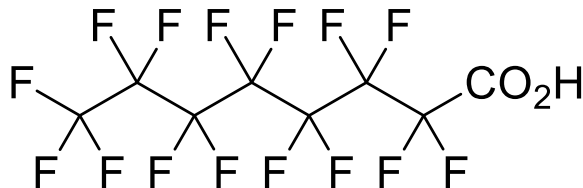
1-分析法検討の背景と意義

2-測定方法の検討

3-前処理方法の検討

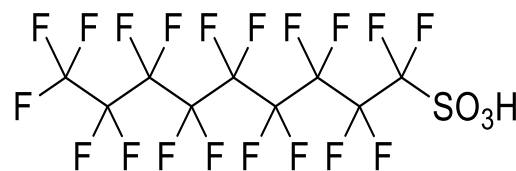
4-まとめ

- 炭素とフッ素の原子を持つ**化学物質の総称**である
- 難燃性や撥油性など様々な特性があり人々の生活には欠かせない物質である
- 種類は**約12,000種類**ある
- 3種類は規制**が始まっている



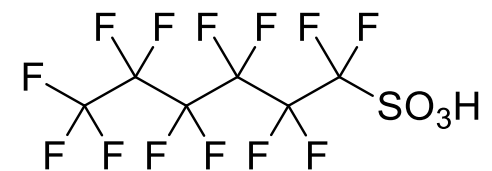
PFOA

ペルフルオロオクタン酸



PFOS

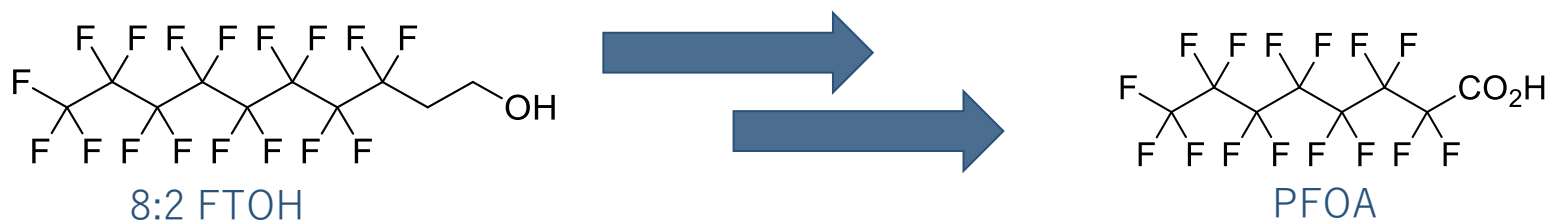
ペルフルオロオクタンスルホン酸

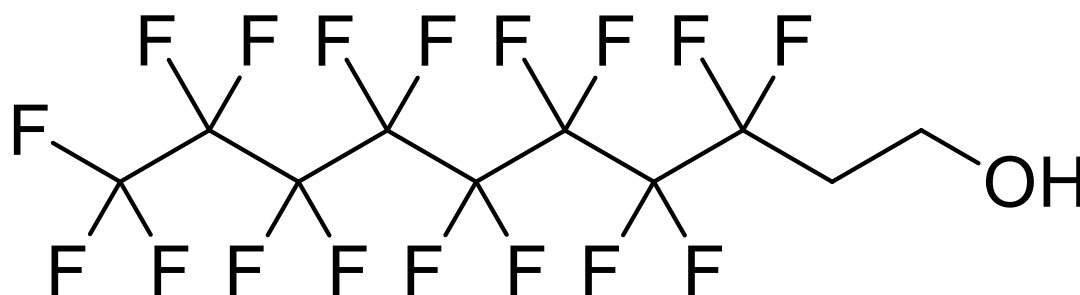


PFH_xS

ペルフルオロヘキサンスルホン酸

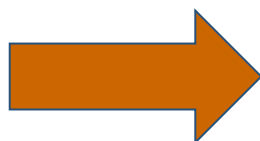
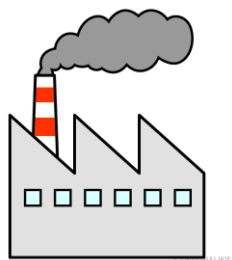
- フルオロテロマーアルコール類の一つである8:2 FTOHはPOPs条約締約国会議によって作成されたPFOA関連物質の例示的リストに掲載されている物質である
- PFOA関連物質の例示的リストに掲げられている物質群については、環境中等でPFOAに分解され、POPsとしての要件を満たすことが述べられている



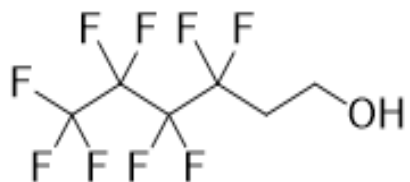


界面活性剤製造の中間体、革製品、etc.

- PFOAなども含めたPFASを一斉分析できる方法の確立がされはじめる
(EPA1633, EPA537.1など)
- 環境中に潜在的に存在するPFASの存在状況をできるだけ評価する必要
→本報告で対象としたフルオロテロマーアルコール類は中性化合物であり、揮発性が高いため、従来のLC-MS/MSでの測定が難しく、それらを測定できる手法が求められる



本報告ではFTOHの測定方法の確立を目指し、前処理方法・
測定方法を検討した



4:2FTOH

CAS 2043-47-2



6:2FTOH

CAS 647-42-7



8:2FTOH

CAS 678-39-7



10:2FTOH

CAS 865-86-1



12:2FTOH

CAS 39239-77-5

エッセンシャルユース(8:2 FTOH)を中心に、
炭素鎖長の異なる5つの物質を対象とした

Eurofins is testing for

LIFE

1-分析法検討の背景と意義

2-測定方法の検討

3-前処理方法の検討

4-まとめ

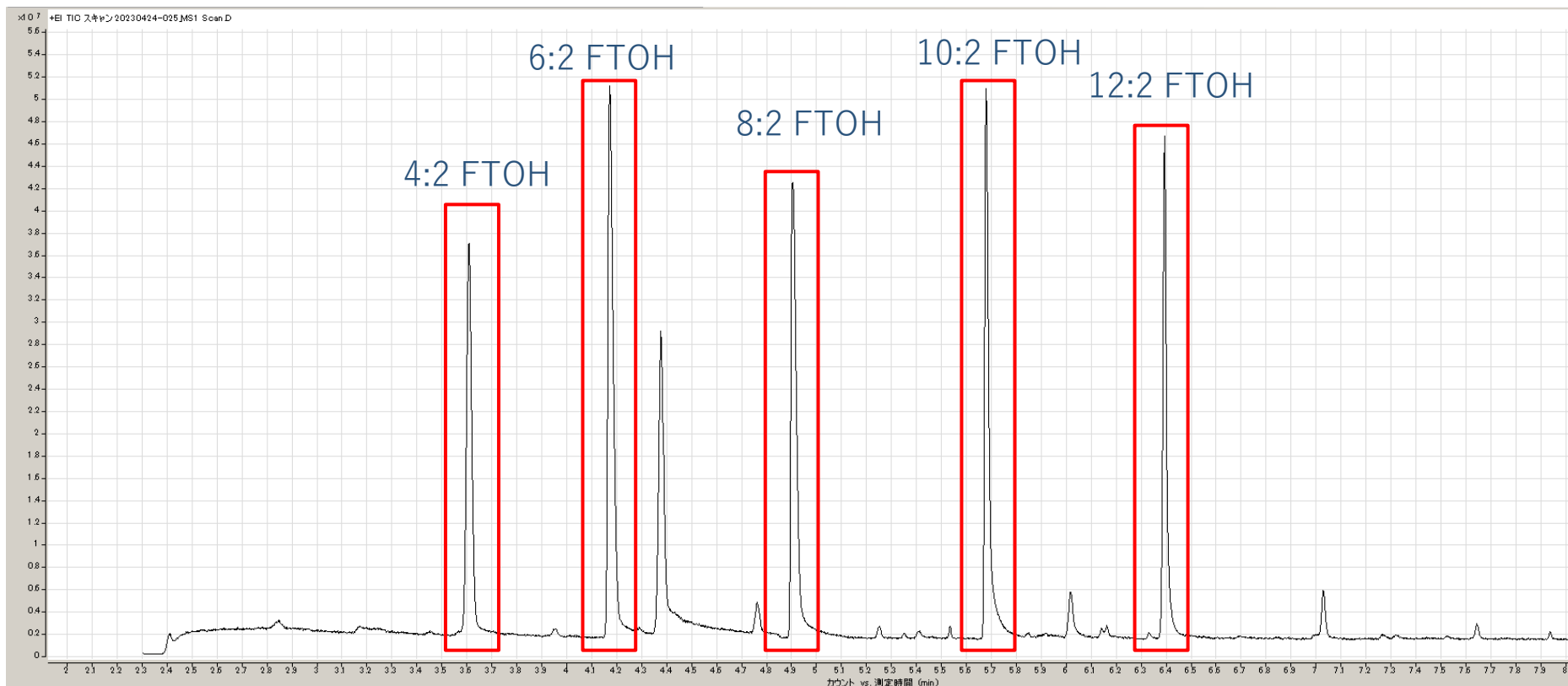
- FTOH類の測定には、GC-MS, GC-MS/MS, GC-HRMSなどによる測定事例が知られている
- 感度・メンテナンス性等の観点からGC-MS/MSを採用
- Agilent製 7000Bトリプル四重極を使用し、MRM条件の検討を行った



GC-MS/MS	Agilent 7000 GCMS QQQ
Injection Mode	Pulsed splitless (30 psi)
Injection Volume	4 μ L
Injection Temp	250 °C
Column	DB-WAX (30 m $\times$ 0.25 mm I.D., 0.25 μ m, Agilent)
Purge Flow	1 mL/min(一定)
Column Temp	80 °C (2.5 min) - 20 °C/min - 240 °C (0 min)
Interface Temp	230 °C
Acquisition Mode	MRM

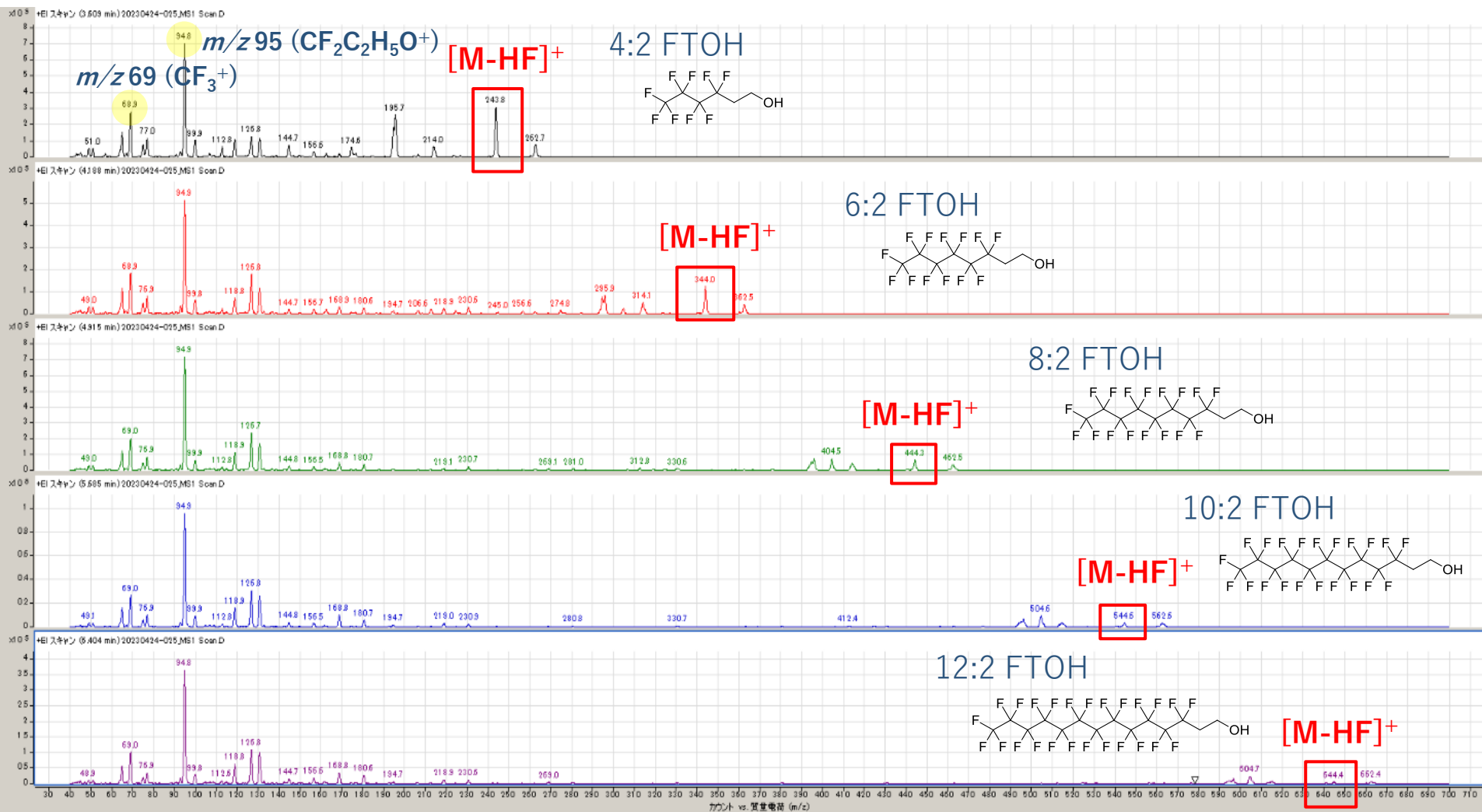
参考：Agilent Technologies ,トリプル四重極GC/MSによるフッ素テロマーアルコール類の測定

TIC



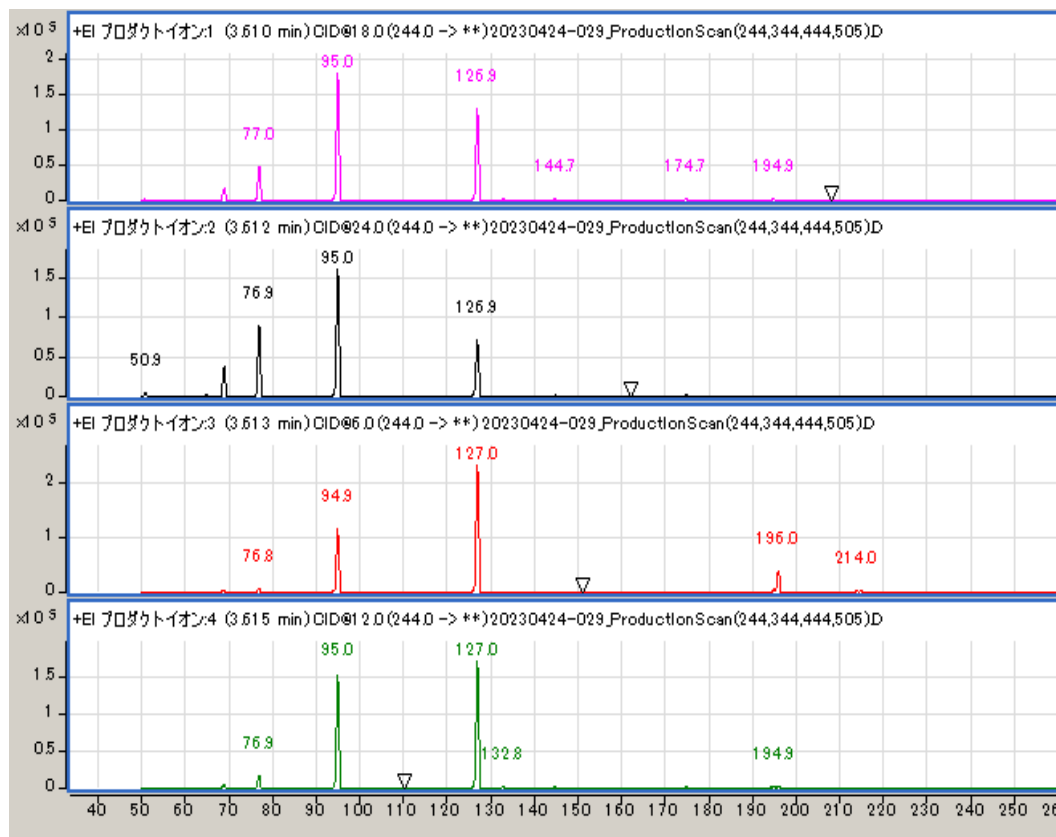
MRM条件の検討① プリカーサーイオン

4:2, 6:2, 8:2, 10:2および12:2FTOHのSCANデータ



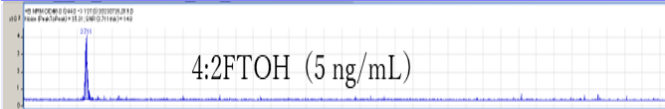
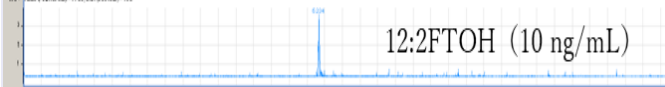
MRM条件最適化

プロダクトイオンについてコリジョンエネルギーを検討



Compound	RT (min)	Quantitative Ion		Qualitative Ion	
		Transition	CE	Transition	CE
4:2 FTOH	3.65	244 -> 127	6	244 -> 95	20
6:2 FTOH	4.15	344 -> 127	2	344 -> 95	25
8:2 FTOH	4.79	444 -> 127	2	444 -> 95	30
10:2 FTOH	5.51	505 -> 69	18	544 -> 95	35
12:2 FTOH	6.21	605 -> 69	24	633 -> 595	6
d ₉ -NEtFOSE (IS)	9.30	547 -> 451	23	547 -> 169	23

GC-MS/MSの測定条件を決定した

Compound	4:2 FTOH	6:2 FTOH	8:2 FTOH	10:2 FTOH	12:2 FTOH	IDL測定用クロマトグラム
濃度 (ng/mL)	5	5	5	10	10	 4:2FTOH (5 ng/mL)
平均 (ng/mL)	4.98	5.30	5.44	10.50	10.28	 6:2FTOH (5 ng/mL)
標準偏差	0.26	0.23	0.11	0.70	0.60	 8:2FTOH (5 ng/mL)
IDL (ng/mL)	1.02	0.90	0.43	2.72	2.32	 10:2FTOH (10 ng/mL)
CV (%)	5.3	4.4	2.0	6.7	5.8	 12:2FTOH (10 ng/mL)

※IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$ (n=5)

CV 2.0 % ~ 6.7 %以内と良好な結果が得られた

直線性の確認

検量線範囲 4:2, 6:2, 8:2 FTOH 5 ng/mL ~ 100 ng/mL(検量線5点)

10:2, 12:2 FTOH 10 ng/mL ~ 200 ng/mL (検量線5点)

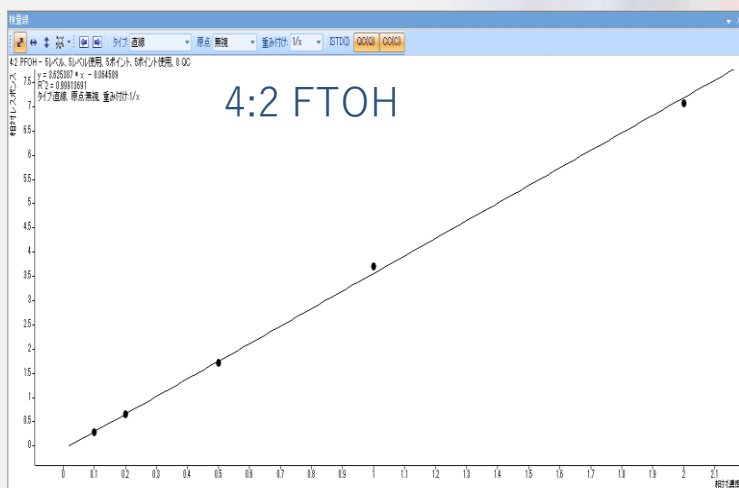
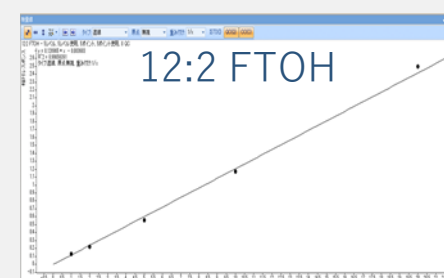
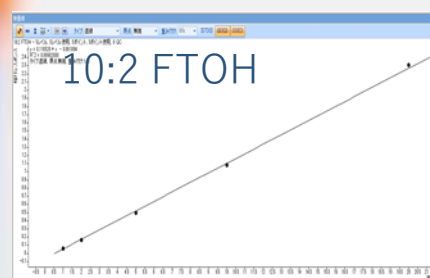
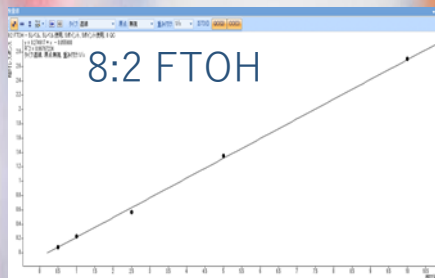
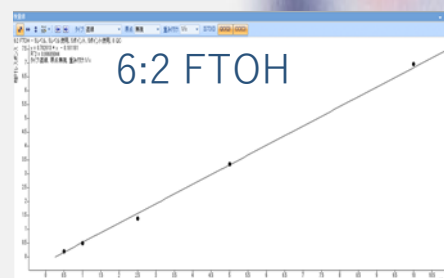


表 検量線作成用データ(4:2FTOH)

標準試料濃度 (単位: ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)	濃度比
	調査物質 (As) 【4:2FTOH】 (m/Z = 244 -> 127)	内標準物質 (Ais) 【d ₉ -N-EtFOSE-M】 (m/Z = 547 -> 451)		
5	568.7260777	5229.442046	0.1087546	0.05
10	1265.410468	4773.308386	0.2651013	0.10
25	4013.181811	5089.841475	0.7884689	0.25
50	8583.82207	4669.760135	1.8381719	0.50
100	15227.06089	4362.433577	3.4904969	1.00



測定範囲で $R^2 \geq 0.995$ 以上を確認した

- 測定装置にはGC-MS/MSを採用
- 装置条件、MRM条件を決定した
- IDLの算出、CV(%)は良好であった
- 検量線の直線性を確認した

Eurofins is testing for

LIFE

1-分析法検討の背景と意義

2-測定方法の検討

3-前処理方法の検討

4-まとめ

- 顧客要望

- 対象物質の選定

- 固相抽出方法の検討

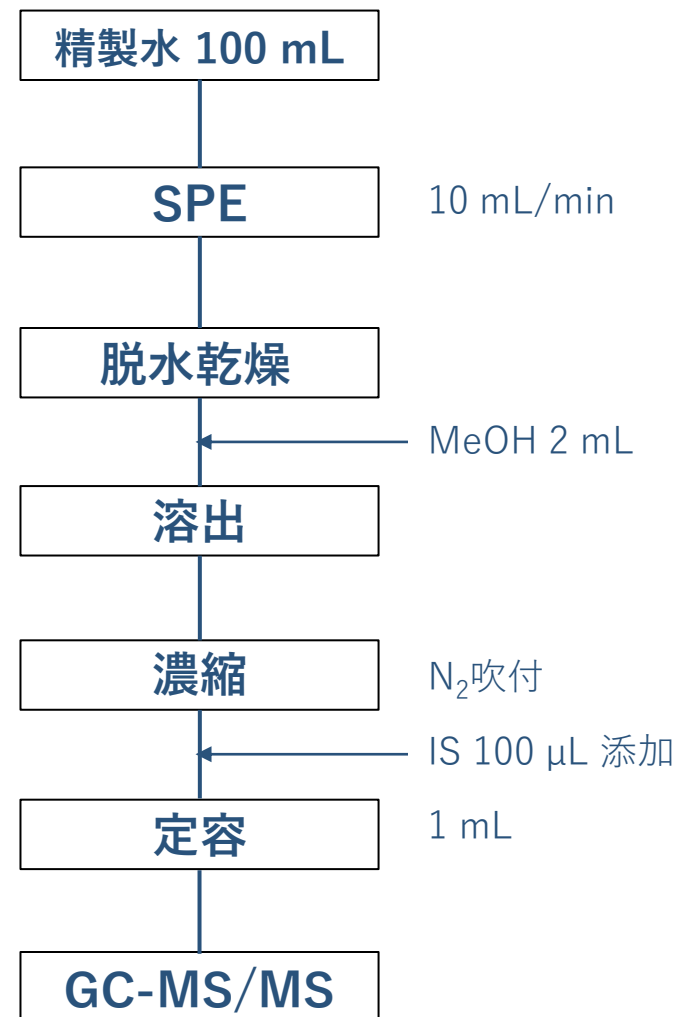
- JIS K 0450-70-10等が指定する固相抽出法の検討

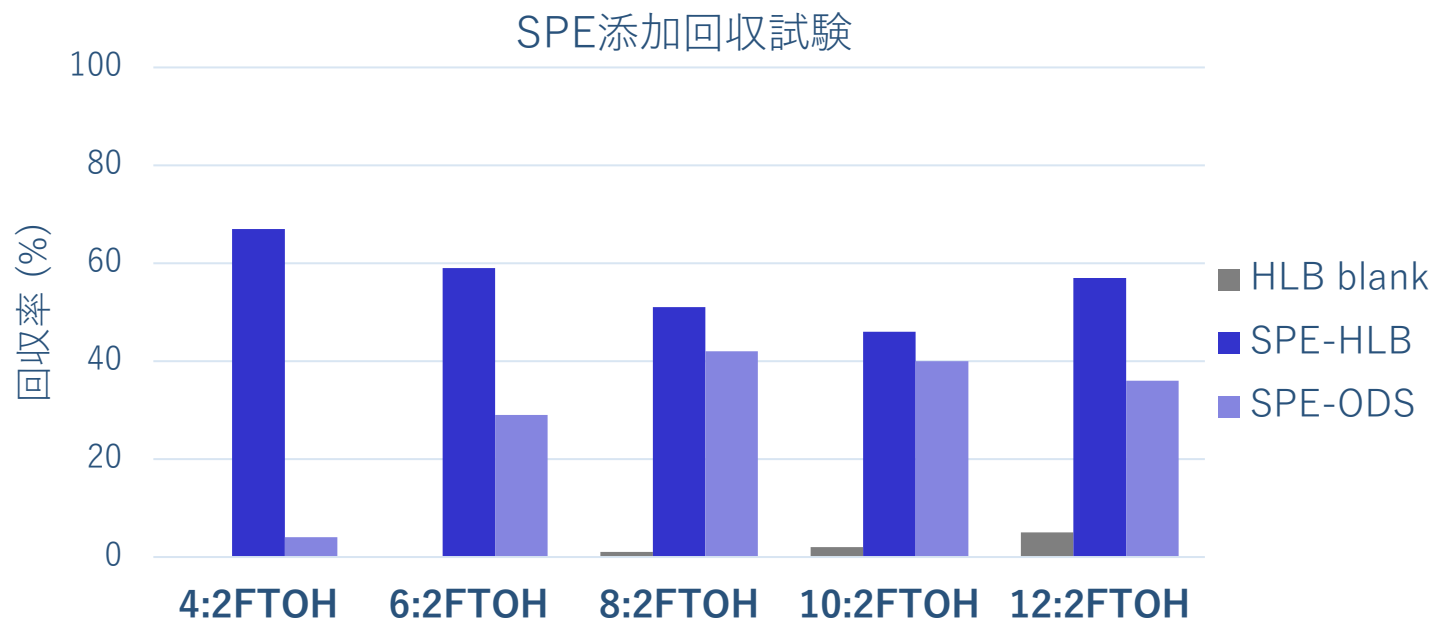
- 液-液抽出法の検討

- EPA提案法ASTM D 19.06を参考に検討

- 精製水100 mLを固相に通水し、乾燥後メタノールで溶出
- 溶出液は窒素吹付により濃縮し、内標準液を添加したのち1 mLに定容し、GC-MS/MSで測定

2種類の固相（HLB, ODS）について
添加回収試験を実施



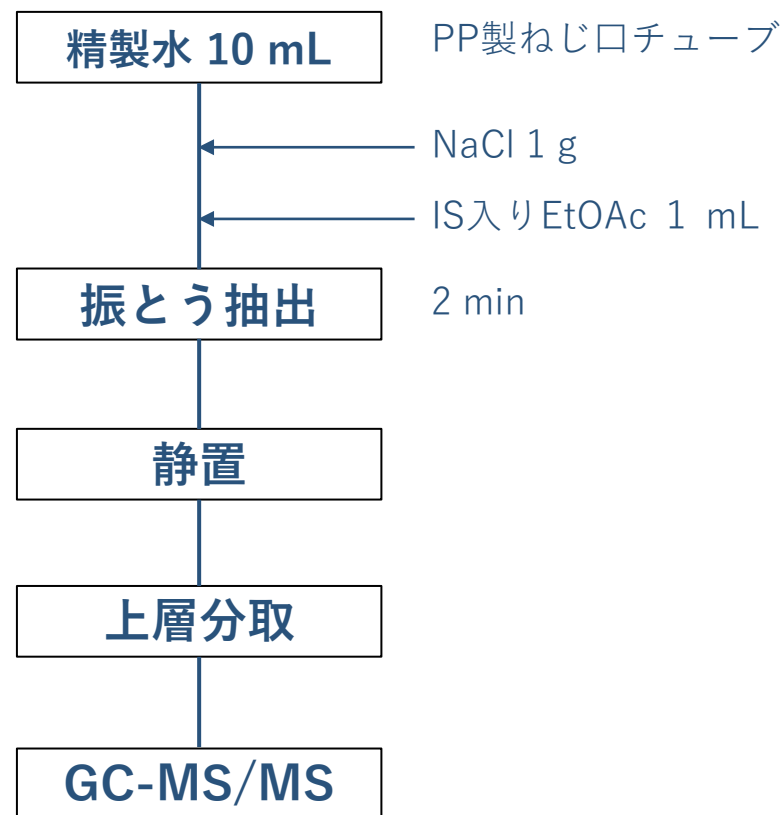


※ODS blankについては不検出のためデータから省いた

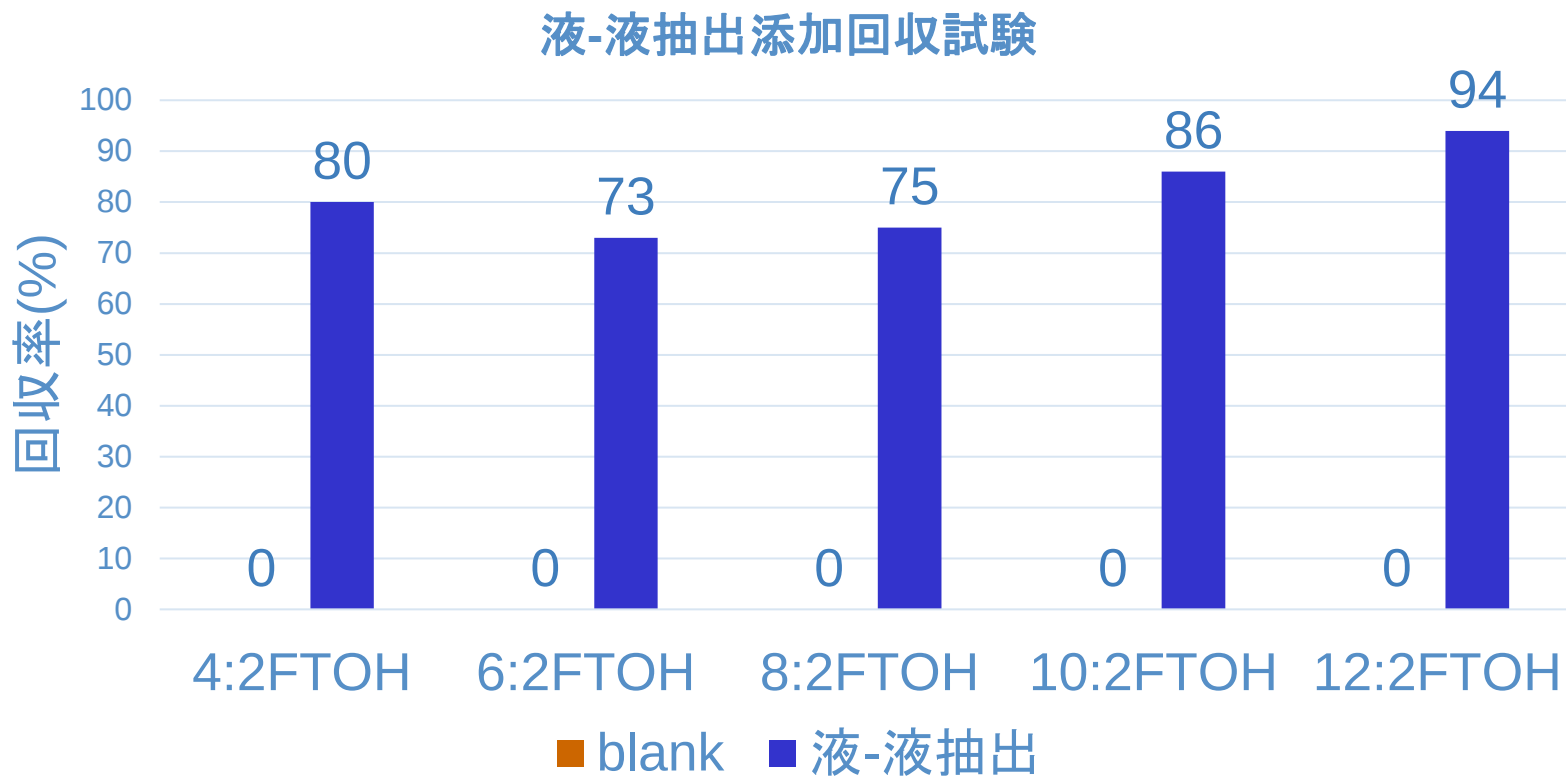
- 固相の種類で回収率に差が見られた
- HLBはいずれの化合物も同程度の回収ができたが、回収率は50 % 前後であった
- ODSは短鎖になるほど回収率が低くなる傾向が見られた

物質収支について検討したが原因が特定できず、固相抽出法には課題が残った

- 精製水10 mLに塩化ナトリウム1 g、
内標準入り酢酸エチル 1 mLを加え、
2分間振とう抽出
- 静置後、有機層をバイアルに分取し、
GC-MS/MSで測定



参考文献：EPA, Proposed Standard Method for the Quantitative Analysis of Fluorotelomer Alcohols and Monomers in Water



結果

- 70%以上の回収率が得られた

固相抽出法と比較し、良い結果が得られた

- 固相抽出方法
 - ODSでは短鎖になるほど回収率の低下が見られた
⇒ 単鎖FTOHは極性を有することが示唆された
 - 回収率は45～70 %であり、課題が残った
- 液液抽出法
 - 全ての化合物で回収率が70 %以上となり、良好な結果が得られた
 - 操作が簡便であり、実際の分析に適用できる可能性が高まった

Eurofins is testing for

LIFE

1-分析法検討の背景と意義

2-測定方法の検討

3-前処理方法の検討

4-まとめ

- モニターイオンなどの測定条件を決定した
- IDL計算および検量線の直線性を確認した
- GC-MS/MSを使用した分析ができる可能性が高まった
- 前処理方法の検討により、液-液抽出法によるFTOHの分析が実用化できる可能性が高まった
- 固相抽出法の課題は残ったが、濃縮倍率を上げるのに有効な方法であるため、固相を用いた前処理方法の検討を進めたい

Appendix



表4 検出された主なフッ素テロマー化合物

フッ素テロマーアルコール	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctan-1-ol	(6:2FTOH)
	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol	(8:2FTOH)
	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodecanol	(10:2FTOH)
フッ素テロマーアクリル酸	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl acrylate	(6:2FTACL)
	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl acrylate	(8:2FTACL)
フッ素テロマーメタクリル酸	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate	(8:2FTMACL)
フッ素テロマーアイオダイド	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl Iodide	(6:2FTI)
	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl Iodide	(8:2FTI)
	1H,1H,2H,2H-Perfluorododecyl Iodide	(10:2FTI)

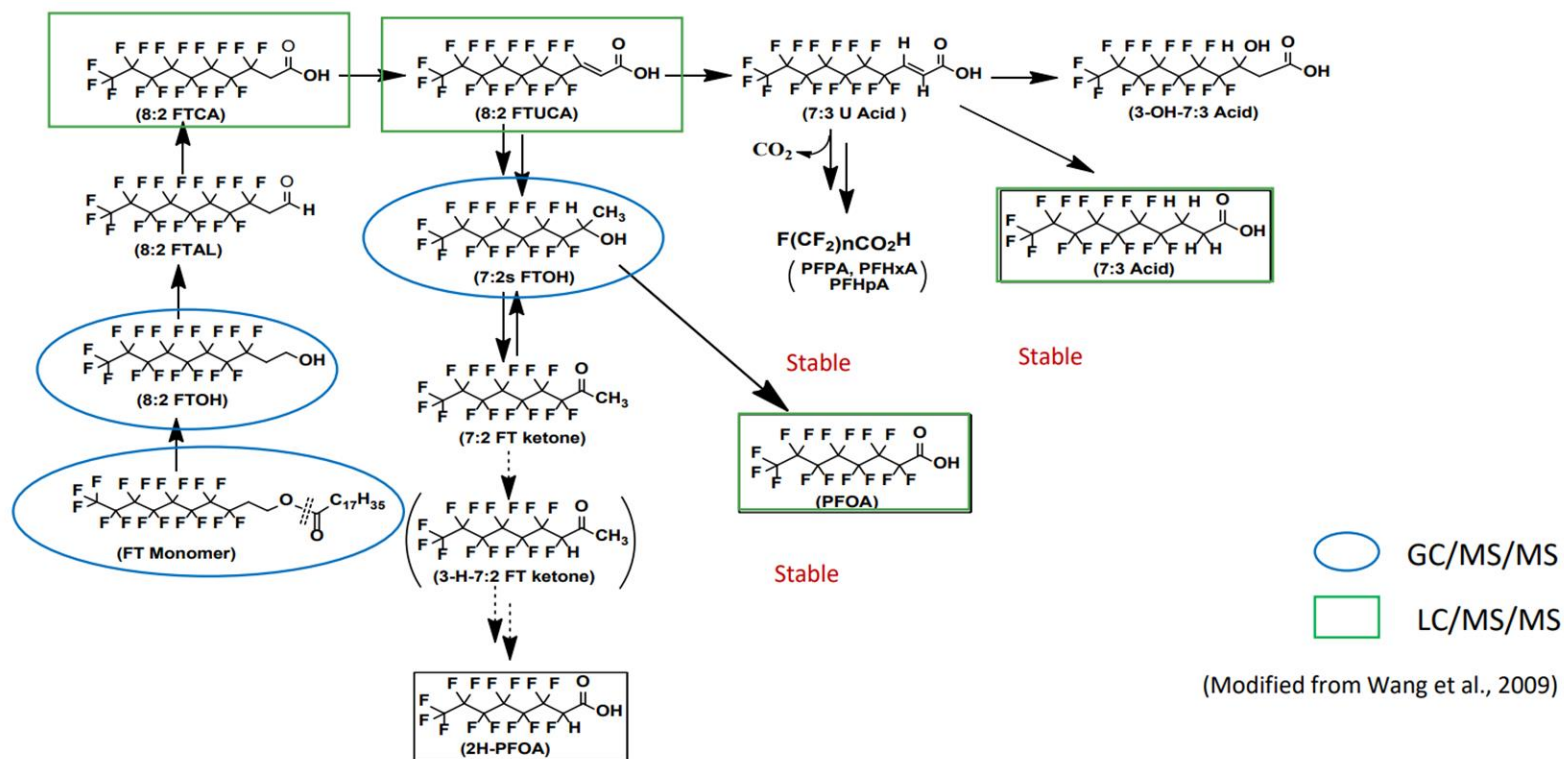
表5 環境大気中のフッ素テロマー化合物の濃度

(2月調査結果)

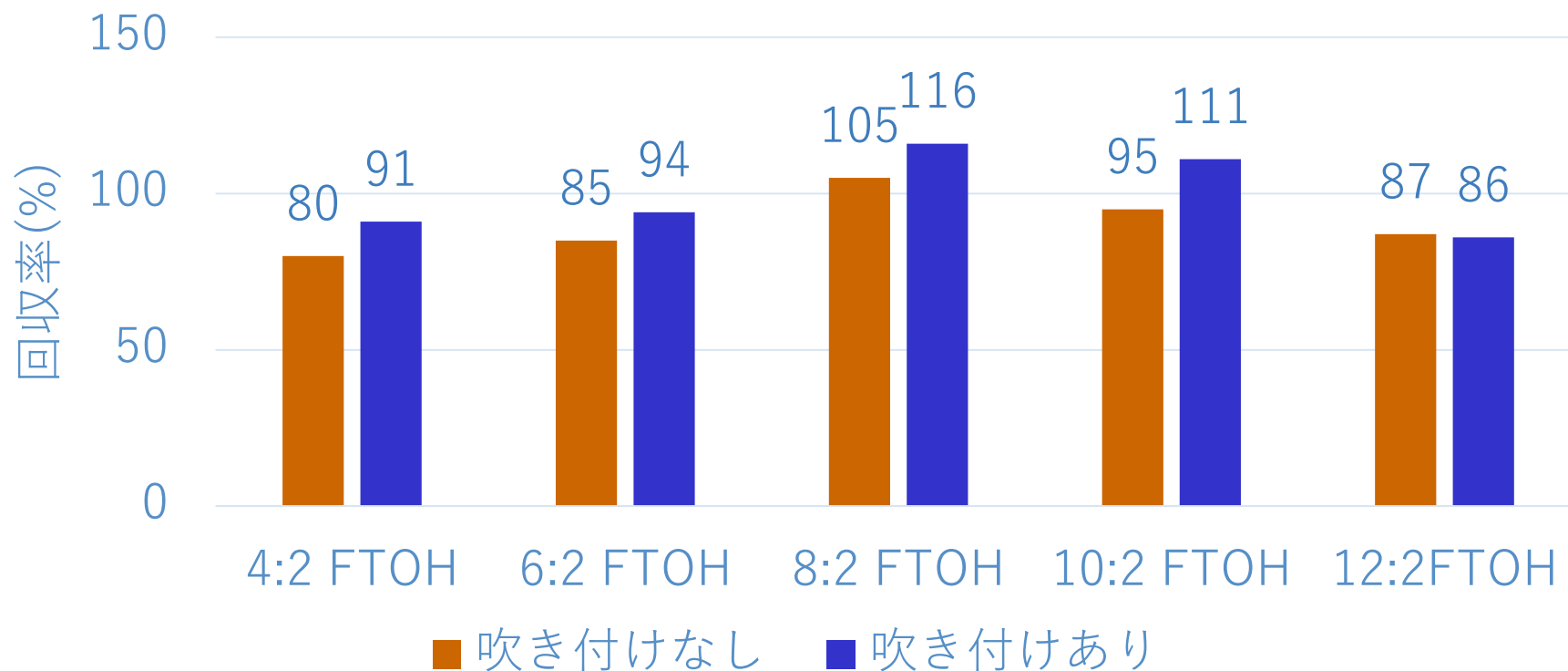
	6:2FTOH	8:2FTOH	10:2FTOH	6:2FTACL	8:2FTACL	6:2FTMACL	6:2FTI	8:2FTI	10:2FTI
環境研究センター本館屋上 (2回のサンプリング平均値)	440	330	17	8.5	40	500	95	22	3.4
参加13機関中央値	23	170	25	1.0	11	2.5	1.7	2.4	2.1

(9月調査結果)

	6:2FTOH	8:2FTOH	10:2FTOH	6:2FTACL	8:2FTACL	6:2FTMACL	6:2FTI	8:2FTI	10:2FTI
環境研究センター本館屋上 (3回のサンプリング平均値)	160	210	44	20	140	300	560	11	16
参加15機関中央値	46	190	35	1.0	7.5	3.5	0.25	2.1	0.25



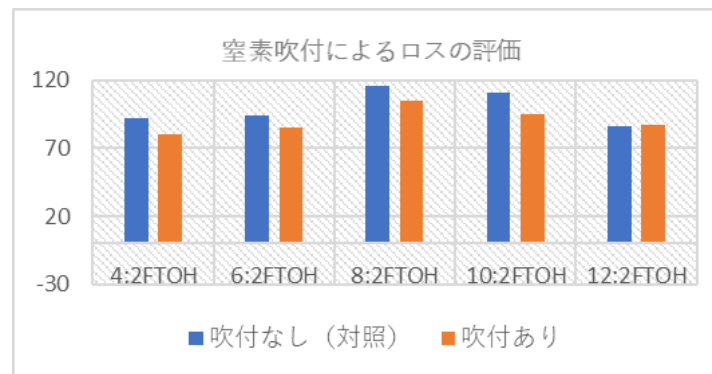
参考文献：EPA , Proposed Standard Method for the Quantitative Analysis of Fluorotelomer Alcohols and monomers in water



- SPEでの物質収支ロスの原因究明
- 溶出プロファイル確認
 - 固相に通水（添加回収試験）したのち、EtOAcで溶出した。
2mLずつ溶出画分をとり、0～6mLまでの溶出範囲を確認した。

→0-2mLまでの画分にのみ溶出を確認したが、物質収支が合わなかった。

- SPEでの物質収支ロスの原因究明
- 窒素吹付によるロスの評価
DigiTubeにEtOAcを2mLとり、標準液をスパイクして室温で1mL以下まで濃縮し、1mLに定容した。



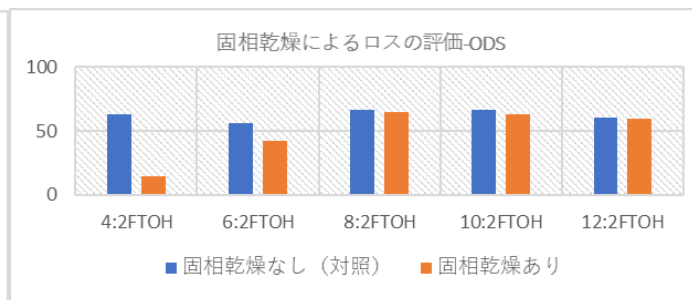
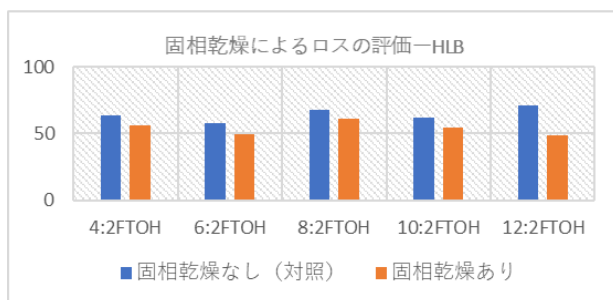
→吹付によるロスは限定的であった。

- SPEでの物質収支ロスの原因究明
 - 固相に保持されずに通過する対象物質の評価
固相通過後の廃液をDigiTubeに回収し、EtOAcで液-液抽出を行った

	4:2FTOH	6:2FTOH	8:2FTOH	10:2FTOH	12:2FTOH
HLB通過後の試料	0.0	0.1	0.1	0.3	0.9

→固相の保持力は問題ないことを確認した。 ※ODSの評価はしなかった

- SPEでの物質収支ロスの原因究明
 - 固相乾燥によるロスの評価
固相に標準液を直接スパイクし、10min放置したのちEtOAc2mLで溶出させて1mLに定容した。



→乾燥前後で大きな差異なし。溶出しきれていない可能性

→ODSは低分子の保持が弱い。溶出しきれていない可能性

- SPEでの物質収支ロスの原因究明
 - 固相残留評価
milliQ水100mLに標準液をスパイクし、固相（HLB）にn=3で通水した。
固相を乾燥したのち、3種類の溶媒（EtOAc, MTBE, Acetone）でそれぞれ溶出させた。
EtOAcを対照試験とし、MTBEとAcetoneによる回収率を評価した。
- 結果
 - 溶媒による回収率の差は見られなかった
 - 固相に残留していない可能性が高い