

## 加熱脱着装置を用いた GC-MS/MS によるイオン性および中性 PFAS の簡易測定

### Simple measurement of ionic and neutral PFAS by GC-MS/MS using a thermal desorber device

○小倉伸夫<sup>1</sup>, 大岡幸裕<sup>1</sup>, 草野洋平<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>株式会社クレハ環境)

Nobuo Ogura (KUREHA ECOLOGY MANAGEMENT CO.,LTD.)

e-mail: nobuo\_ogura@kurekan.co.jp

#### 【はじめに】

有機フッ素化合物のうち、ペルフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物（以下、PFAS）は炭素-フッ素結合を持つため、非常に安定しており、熱や化学薬品に強いという特性を持っている。そのため、産業分野に限らず生活用品など様々なところで使用されている。PFAS は揮発性が低いイオン性と揮発性が高い中性に大別され、イオン性の一種であるペルフルオロオクタンスルホン酸やペルフルオロオクタン酸（以下、PFOA）は、難分解性、高蓄積性、長距離移動性という性質があるため、POPs（残留性有機汚染物質）に該当し、規制やリスク管理に関する取り組みが進められている。一方、中性については規制対象にはなっていないが、その一種であるフッ素テロマーアルコール（以下、FTOHs）は一般環境下で、分解がある程度進むとフッ素テロマーカルボン酸などを經由し、最終的には PFOA などの偶数あるいは奇数のペルフルオロアルキルカルボン酸（以下、PFCAs）になることから、注視すべき化合物であると言える。

一般的に中性 PFAS は GC-MS/MS、イオン性 PFAS は LC-MS/MS で分析されている。一方、分析装置メーカーからは自動の加熱脱着装置（以下、TD）と GC-MS/MS を組み合わせたアプリケーションも報告されている<sup>1) 2)</sup> が、前処理装置の高額な設備投資が必要となってしまう。そこで安価なバッチ式 TD を用いて GC-MS/MS による簡易測定を検討したところ、PFCAs と FTOHs の同時測定が可能であることが判明したので報告する。

#### 【測定対象】

表 1 に示す PFCAs 5 種と FTOHs 4 種の標準液（メタノール溶液）を準備し、混合標準液を調整した。

#### 【装置および条件】

TD は試料を直接加熱して揮発性ある有機化合物をガス化させる技術であり、GC の前処理装置に用いることで、加熱により発生したガスの定性・定量分析が可能となる。本法では、TD にジーエルサイエンス社製ポータブル・サーマル・ディソーパー HandyTD TD265 を用い、日本電子社製ガスクロマトグラフ三連四重極質量分析計 JMS-TQ4000GC を用いた。

#### 【測定方法】

測定試料をマイクロシリンジにて 1 μl 分取し、捕集剤（ジーエルサイエンス社製 Mono Trap RGPS TD）

表 1 混合標準液の内訳

	化合物名	略称
PFCAs	Perfluorohexanoic acid	PFHxA
	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA
	Perfluorooctanoic acid	PFOA
	Perfluorononanoic acid	PFNA
	Perfluorodecanoic acid	PFDA
FTOHs	2-(Perfluorobutyl)ethanol	4:2 FTOH
	2-(Perfluorohexyl)ethanol	6:2 FTOH
	2-(Perfluorooctyl)ethanol	8:2 FTOH
	2-(Perfluorodecyl)ethanol	10:2 FTOH

表 2 装置条件

捕集剤	MonoTrap	RGPS TD (直径2.9mm、長さ10mm)
TD	Initial	Flow 5 ml/min Temp 40 °C Time 1 min
	Pre Desorb	Press 450 kPa
	Desorb	Ramp Rate 45 °C/min Hold Temp 350 °C Hold Time 1 min
	Cool Down	Flow 100 ml/min
	GC	カラム Rtx-200ms 30m × 0.25mm × 1.00μm キャリアガス ヘリウム 注入温度 280 °C 測定モード スプリット カラム流量 2 ml/min (constant flow) オープン 35 °C (2min) → 15 °C/min → 280 °C (5min)
MS/MS	インターフェース 280 °C イオン源 300 °C 測定モード SRMモード イオン化電流 35 μA イオン化エネルギー 70 eV	

に添加して表 2 の条件での測定とした。

### 【結果と考察】

5.0ng/μl の混合標準液を測定したところ、図 1 のクロマトグラフが得られ、Scan 測定にて各ピークは混合標準液に用いた PFCAs 5 種および FTOHs 4 種であることを確認できた。そこで、混合標準液を段階的に希釈 (5.0、2.5、1.25、0.5、0.25、0.125 ng/μl) して濃度とピーク面積の関係を確認した結果、全化合物とも良好な相関関係であった。また、決定係数  $R^2$  は全て 0.99 以上であったことから絶対検量線として使用可能と判断した (図 2)。次に最低濃度である 0.125 ng/μl の 5 回繰り返し測定を行い、相対標準偏差 (RSD)、検出下限値  $3\sigma$  (LOD) および定量下限値  $10\sigma$  (LOQ) を算出したところ、自動装置を用いたメーカーアプリケーションと同等の結果となった (表 3)。よって、本法でもイオン性および中性 PFAS 分析が可能であると考えられる。

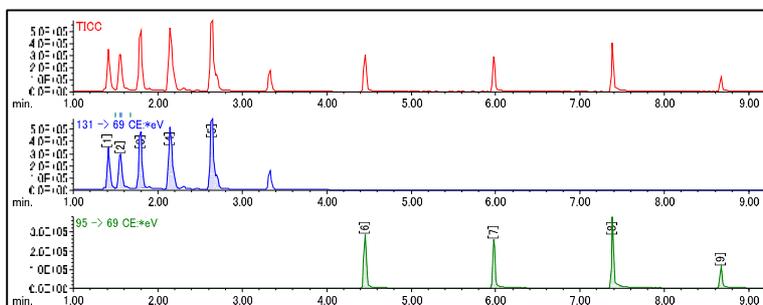


図 1 混合標準液のクロマトグラフ

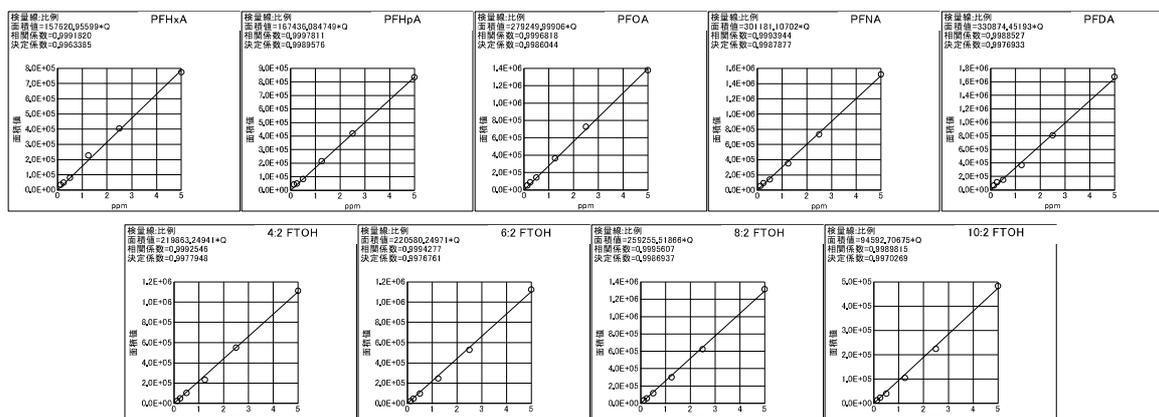


図 2 各化合物の絶対検量線

表 3 メーカーアプリケーションと本法の比較

ピークNo	化合物	定量イオン	メーカーアプリケーション <sup>1)</sup>			本法		
			$R^2$	RSD	LOD(μg)	$R^2$	RSD	LOD(μg)
[1]	PFHxA	131/69	0.9970	3.25	23	0.9963	12.04	49
[2]	PFHpA	131/69	0.9981	2.42	3	0.9990	5.80	22
[3]	PFOA	131/69	0.9986	2.00	2	0.9986	7.07	28
[4]	PFNA	131/69	0.9983	1.48	46	0.9988	6.55	24
[5]	PFDA	131/69	0.9978	2.48	27	0.9977	3.12	12
[6]	4:2 FTOH	95/69	0.9951	4.10	13	0.9978	6.67	26
[7]	6:2 FTOH	95/69	0.9971	2.61	18	0.9977	7.86	34
[8]	8:2 FTOH	95/69	0.9963	3.99	4	0.9987	7.73	37
[9]	10:2 FTOH	95/69	0.9937	4.08	6	0.9970	7.89	28

### 【結論】

バッチ式 TD と GC-MS/MS の組合せでも PFCAs と FTOHs の同時測定ができ、直線性、感度、信頼性の確認できた。今後は実試料での検証ならびに他 PFAS についての適応確認を進める。

### 【参考文献】

- 1) MARKES international : Measuring PFAS pollution in ambient air using TD-GC-MS/MS
- 2) アジレント・テクノロジー株式会社 : 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