

排水中PFASの定量化技術

**NEDO先導研究プログラム
RFI情報提供者によるVIPワークショップ°2024
グループ〔4〕環境・省資源分野
高PFAS含有排水の処理・分解・無害化・計測技術の開発**

2024年5月31日

大垣内 誠

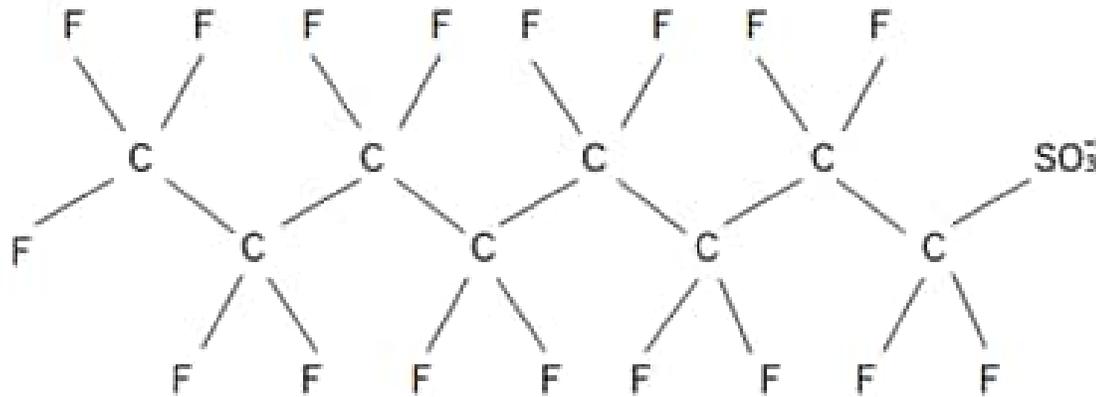
株式会社島津製作所
分析計測事業部ライフサイエンス事業統括部
LCビジネスユニット

PFASとは？

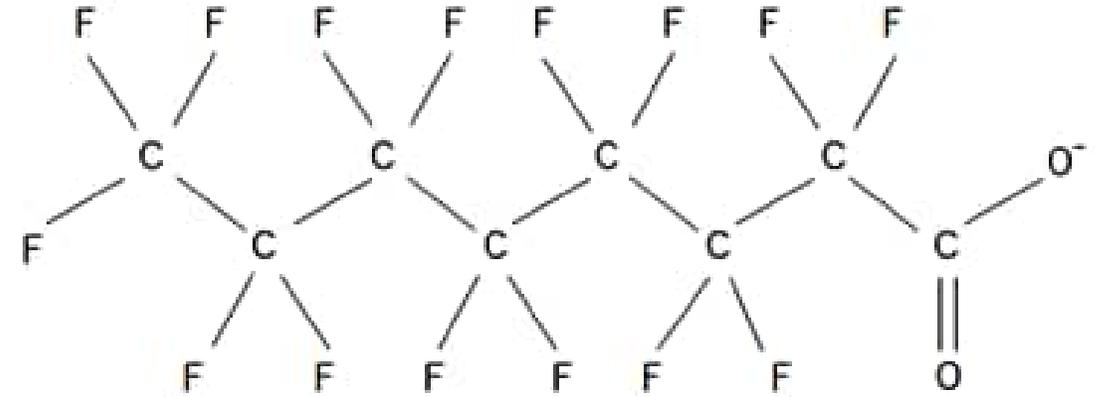
PFAS(Per- and Polyfluoroalkyl Substances)

- ・有機フッ素化合物の総称。
- ・化合物を構成するフッ素(F)と炭素(C)間の結合が強い。
- ・撥水性、耐熱性等が高いため、幅広い用途で用いられてきた。
- ・一方で、分解しづらいという性質を持つため、環境残留性や生態蓄積性が注目されている。

PFOS



PFOA



PFOS (Per Fluoro Octane Sulfonic acid) 、 PFOA (Per Fluoro Octanoic Acid)

PFAS類の分析方法

	個別分析法	包括的分析法		
分析対象	PFOS、PFOA等、化合物ごとに同定、定量する。	有機フッ素化合物由来のフッ素の総量として定量する。		
分析方法	LC/MS	AOF	EOF	TOP Assay
概要	<ul style="list-style-type: none"> ・排水を固相抽出カートリッジで処理する。 ・有機溶媒等で抽出する。 ・抽出した試料溶液をLC/MSで測定する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・排水を活性炭で処理し、有機フッ素化合物を吸着させる。 ・活性炭を燃焼イオンクロマトグラフィーで測定する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・排水を固相抽出カートリッジで処理する。 ・有機溶媒等で抽出する。 ・抽出した試料溶液を燃焼イオンクロマトグラフィーで測定する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・前駆体化合物を測定する方法。

分析法の詳細について

- **LC/MS法について**
- **AOF (absorbable organic fluorine) 法について**
- **EOF (extractable organic fluorine) 法について**

分析法の詳細について

- ・ **LC/MS法について**

- ・ AOF (absorbable organic fluorine) 法について

- ・ EOF (extractable organic fluorine) 法について

LC/MSとは

分離に“液体クロマトグラフィー”を、検出に“質量分析法”を利用する手法

Chromatography



カラム内を流れながら成分ごとに分離

MS



電場により質量ごとに分離



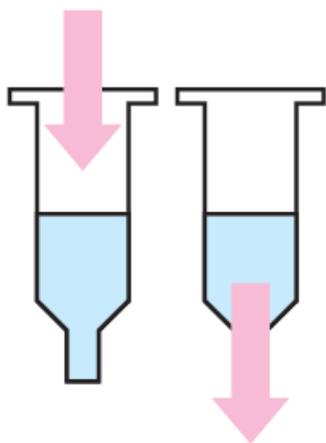
島津製作所製高速液体クロマトグラフ質量分析計
LCMS-8060NX

LC/MSを用いたPFAS類の分析（試料の前処理）

- 固相抽出（SPE）により、不純物の除去、PFAS類の濃縮を行う。

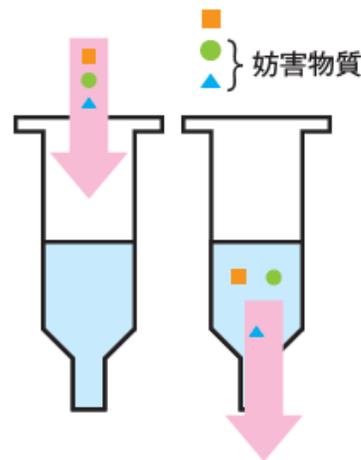
① コンディショニング

充てん剤を浸漬することで、混在している空気を除去、固相を活性化し、溶媒を流しやすく、機能しやすい状態に整えます。



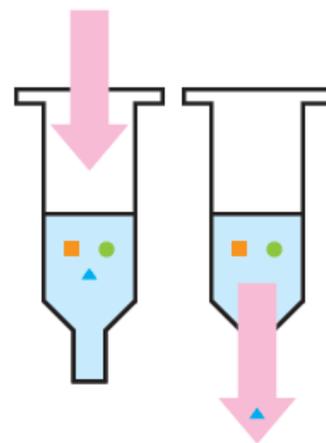
② 試料の負荷

目的化合物と一部の妨害物質は充てん剤に保持されますが、多くの妨害物質は溶媒とともにSPEカートリッジから流出します。



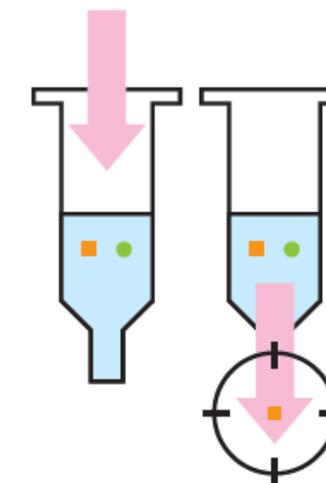
③ 洗浄

保持している妨害物質を除去します。



④ 溶出

目的化合物を脱離、溶出させ、回収します。

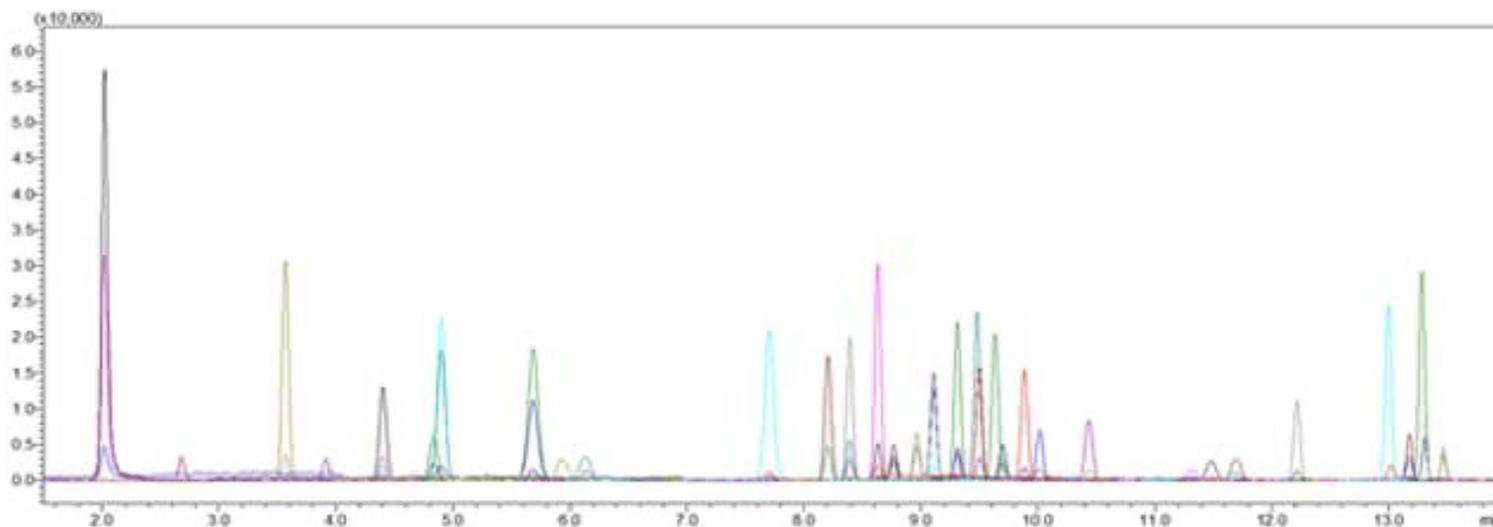


固相抽出フローのイメージ

LC/MSを用いたPFAS類の分析例

分析条件

Parameter	Value
LCMS	Shimadzu LCMS-8050
Analytical column	Shim-pack™ GIST-HP C18 2.1 × 50 mm, 3 μm
Delay column	Shim-pack GIST C18 3.0 × 50 mm, 5 μm
Column oven temp	40 °C
Injection volume	2 μL
Mobile phase	A: 2 mM Ammonium Acetate in 5 % (v/v) Acetonitrile in reagent water B: Acetonitrile
Gradient flow rate	0.4 mL/ Min
Run time	20 minutes
Nebulizing gas flow	3 L/ Min
Heating gas flow	15 L/Min
Interface temperature	190 °C
Desolvation line temperature	200 °C
Heat block temperature	300 °C
Drying gas flow	5 L/ min
Acquisition cycle time	16 min
Total MRMs	72



EPA Method 1633で指定されている検量線範囲
検量線最下点濃度におけるMRMクロマトグラム

LC/MS分析法の特徴

- ・ PFAS類の総量ではなくて、PFOA、PFOS等のように、個別での測定となる。

<長所>

- ・ 個別に高感度での測定ができる。

<短所>

- ・ 定量には各PFASの標準試料が必要となる。
標準試料がなければ、定量できない。
- ・ 対象とされるPFASの種類が多い。
- ・ 器具や分析環境中のからのコンタミネーションに注意が必要である。
- ・ 分析条件の検討だけでなく、分析ノウハウが必要となる。

分析法の詳細について

- ・ LC/MS法について
- ・ **AOF (absorbable organic fluorine) 法について**
- ・ EOF (extractable organic fluorine) 法について

燃焼イオンクロマトグラフィー（CIC）とは

日東精工アナリテック社製自動試料燃焼装置
AQF-5000H



島津製作所製イオンクロマトグラフ
HIC-ESP



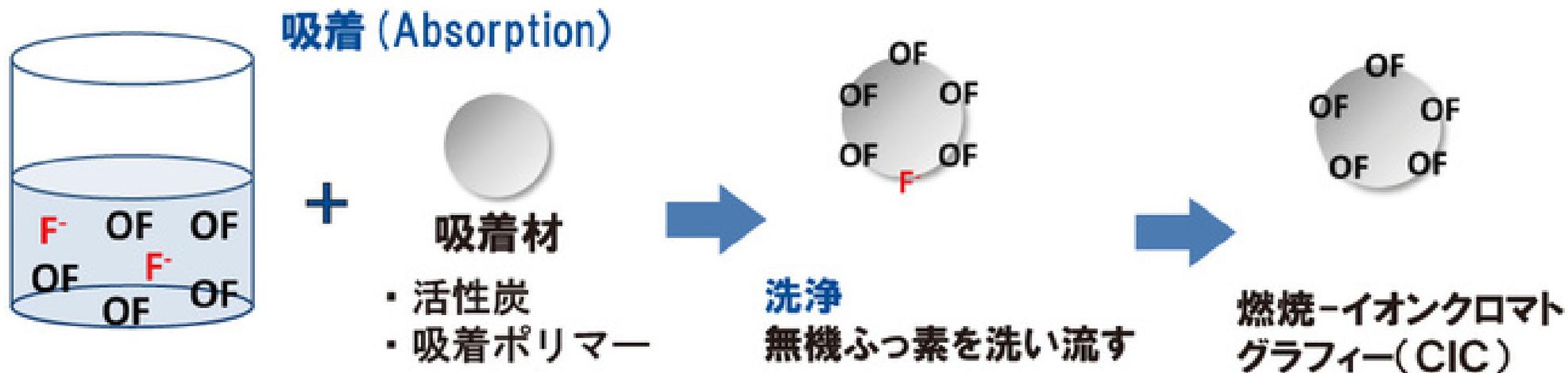
試料を燃焼分解し、燃焼ガスを吸収部で吸収液に回収。

吸収液中のふっ化物イオンを測定。

* AQF-5000Hの写真は日東精工アナリテック株式会社より提供

AOF法による測定について

試料から有機ふっ素化合物を吸着剤で回収し、吸着材（活性炭）を
燃焼-イオンクロマトグラフィーで分析し、全ふっ素（全ふっ素化物イオン）を測定する。



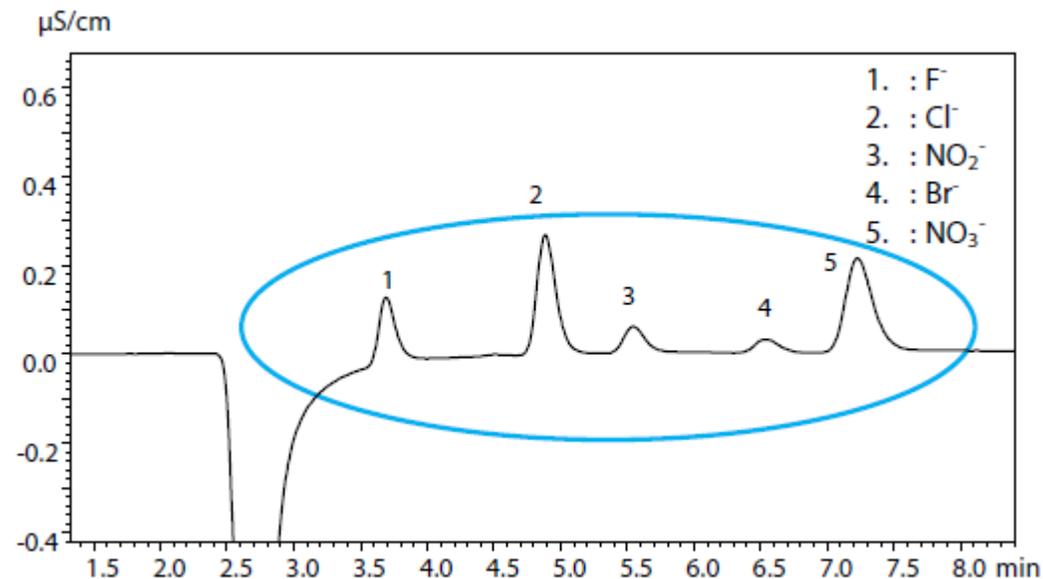
* 日東精工アナリテック株式会社のHPより引用

AOF法による測定例

燃焼装置、イオンクロマトグラフィーの条件

System	: AQF-2100H
Sample boat	: Ceramic
Pyrolysis tube	: Ceramic inner + quartz outer tube
Furnace inlet temperature	: 1000 °C
Furnace outlet temperature	: 1100 °C
Oxygen flow	: 400 mL/min
Argon flow	: 200 mL/min
Humidified argon flow	: 100 mL/min
Absorption solution	: Reagent Water
Final absorption solution volume	: 10.3 mL

System	: HIC-ESP
Column	: Shim-pack™ IC-SA2*1 (4.0 mm × 250 mm I.D., 9 μm)
Mobile phase	: 1.8 mmol/L Na ₂ CO ₃ 1.7 mmol/L NaHCO ₃
Flow rate	: 1.0 mL/min
Column temperature	: 30 °C
Injection volume	: 50 μL
Suppressor unit	: ICDS™-40A
Detection	: Conductivity



河川水を分析した際のクロマトグラム

河川水中のF濃度 : 約1.6 μg/L

AOF法の特徴

- ・ PFAS類の総量を測定する方法である。

<長所>

- ・ 吸着材（活性炭）に吸着可能な幅広い対象化合物の有機フッ素総量を測定することができる。

<短所>

- ・ 吸着・分析可能な対象化合物は活性炭の性能に依存する。
- ・ PFAS以外の有機フッ素化合物も活性炭に吸着するため、AOFとして検出されてしまう。
- ・ 操作ブランクに注意が必要である。

分析法の詳細について

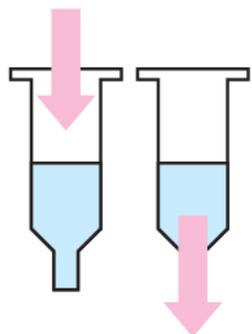
- ・ LC/MS法について
- ・ AOF (absorbable organic fluorine) 法について
- ・ **EOF (extractable organic fluorine) 法について**

EOF法による測定について

試料を固相抽出カートリッジで処理し、回収した試料溶液を
燃焼-イオンクロマトグラフィーで分析し、全ふっ素（全ふっ化物イオン）を測定する。

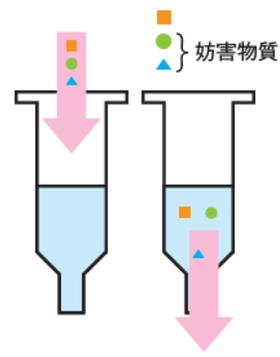
① コンディショニング

充てん剤を浸漬することで、混在している空気を除去、固相を活性化し、溶媒を流しやすく、機能しやすい状態に整えます。



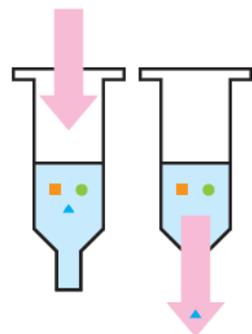
② 試料の負荷

目的化合物と一部の妨害物質は充てん剤に保持されますが、多くの妨害物質は溶媒とともにSPEカートリッジから流出します。



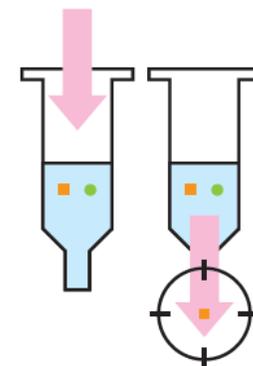
③ 洗浄

保持している妨害物質を除去します。



④ 溶出

目的化合物を脱離、溶出させ、回収します。



燃焼イオンクロマトグラフ（CIC）で分析

EOF法の特徴

- ・ PFAS類の総量を測定する方法である。

<長所>

- ・ 固相抽出用カートリッジに吸着可能な有機フッ素総量を測定することができる。
- ・ 試料の性質により、抽出方法を選択することができる。
- ・ 抽出した試料溶液をLC/MSでの分析に使用できる可能性がある。

<短所>

- ・ PFAS以外の有機フッ素化合物も活性炭に吸着するため、AOFとして検出されてしまう。
- ・ 操作ブランクに注意が必要である。
- ・ 抽出方法の最適化を行う必要がある。

まとめ

分析法のまとめ

- ・ 化合物ごとに同定・定量できるLCMS法と、総量を測定するAOF法、EOF法に大別される。
- ・ 化合物ごとの同定・定量が好ましいが、対象となるPFASが多い場合は対応が困難となる。
- ・ AOF法もしくはEOF法がPFASのスクリーニング分析として活用することが期待される。

今後の課題

- ・ 個別分析法（LC/MS）と包括的分析法（AOF、EOF）の相関性を検討していく必要がある。
- ・ 操作ブランクの低減が重要である。