

フルオロテロマーアルコールおよび ペル/ポリフルオロアルキル化合物の 室内空気分析

冷媒不要の熱脱着 GC/TQ の使用

著者

Jackie A. Whitecavage,
Kurt Thaxton, and
Robert Collins
GERSTEL, Inc.
Linthicum, MD, USA

Tarun Anumol
Agilent Technologies, Inc.

概要

室内空気サンプル中のフルオロテロマーアルコール (FTOH) の分析には、Agilent 8890 GC と Agilent 7000E GC/TQ を使用します。GERSTEL TD コアシステムでは、周囲空気の熱脱着 (TD) サンプルングが実施可能であり、GC/TQ システムは、このような複雑なサンプルに対して高い選択性を実現します。4 種類のターゲット FTOH 化合物は、87.5 ~ 115.4 % の範囲の良好な回収率を示しており、再現性の相対標準偏差 (RSD) は、4.20 ~ 10.2 % でした。室内空気サンプルは、さまざまな場所から収集しました。各サンプルから、少なくとも 1 種類の FTOH 化合物が検出されました。この発現率は、室内で長期間にわたり低濃度の FTOH に曝露されることによる公衆衛生上の潜在的な懸念に対処するために、このような分析メソッドが必要になることを明確に示しています。

はじめに

FTOH は、ペル/ポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) のサブカテゴリです。FTOH 化合物は主に、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) やペルフルオロヘキサ酸 (PFHxA) を含む、ペルフルオロカルボン酸 (PFCA) のような PFAS 化合物のプリカーサとして使用されます。FTOH 化合物は、その撥水性および撥油性により、さまざまな産業アプリケーションの原材料としても使用されています。

大気中の PFAS の存在は新たな懸念となっており、分析化学における PFAS の大気質モニタリングの成長を促進しています。米国環境保護庁 (EPA) の Other Test Method 50 (OTM-50) のような既存のメソッドは、固定発生源からの大気排出物中の揮発性フッ素化合物および短鎖 PFAS 化合物を検出するために使用されています。¹いくつかの家庭用品や一般消費財に PFAS が使用されているため、PFAS の室内空気モニタリングが、将来的に注目される分野になると考えられます。

周囲および室内空気中の揮発性 PFAS の濃度は低い場合があり、大量の空気をサンプリングする必要があります。この大量サンプリングに最適な手法として、充填剤を充填したチューブに空気を吸引して、後で GC/MS を用いて分析する、熱脱着という手法があります。ただし、チューブには大量のマトリックスも吸引されるため、キャリアオーバーや分析対象物のシグナルへの干渉が問題となる可能性があります。GC/TQ は、検出の特異性を高めると同時に、このような干渉やバックグラウンドノイズの大部分を除去します。ノイズを除去することにより、優れた検出下限を実現することもできますが、これは空気中の低濃度の PFAS を測定する際に非常に重要です。

このアプリケーションノートでは、室内空気サンプル中の FTOH を測定するための熱脱着 GC/TQ メソッドを紹介します。この分析メソッドの有効性は、いくつかの実際の室内空気サンプルの適切な分析を通して実証されています。

実験

装置構成

室内空気中の FTOH の分析は、Agilent 8890 GC と Agilent 7000E GC/TQ を用いて実施しました。このシステムには、周囲空気の分析に最適化された、TD サンプリング用の GERSTEL TD コアシステムを搭載しました。GC および MS メソッドパラメータの詳細を、表 1 ~ 3 に示しています。

表 1. 室内空気中の FTOH 分析のための Agilent 8890 GC メソッドパラメータ

パラメータ	設定値
分析カラム	Agilent J&W CP-Select 624 CB GC カラム、60 m×0.25 mm、1.40 μm (部品番号 CP7413) 注: Agilent J&W DB-624 GC カラムは、これらの分析対象物の分離において同等に機能しています。
CIS 注入モード	溶媒バント (50 mL/min)、スプリット 20:1
CIS 温度	10 °C (0.2 分)、12 °C/s、280 °C (3 分)
オープン温度	50 °C (1 分)、15 °C/min、280 °C (2 分)
キャリアガス	ヘリウム、定流量 1 mL/min
MS トランスファライン温度	280 °C
分析時間	18 分

表 2. 室内空気中の FTOH 分析のための Agilent 7000E GC/TQ イオン源メソッドパラメータ

パラメータ	設定値
イオン源温度	280 °C
四重極温度	150 °C
イオン化	電子イオン化 (EI) モード
EMV モード	ゲイン係数
ゲイン係数	10
溶媒ディレイ	1 分
スキャンタイプ	MRM
データレート	3 サイクル/秒

表 3. 室内空気中の FTOH 分析のための Agilent 7000E GC/TQ マルチプルリアクションモニタリング (MRM) 取り込みメソッドパラメータ

化合物	時間セグメント (分)	ドウェルタイム (ms)	定量イオン		定性イオン 1		定性イオン 2	
			(m/z)	CE (eV)	(m/z)	CE (eV)	(m/z)	CE (eV)
4:2 FTOH	3.0	50	244 → 127	10	95 → 69	15	127 → 77	15
6:2 FTOH	10.5	50	344 → 127	10	95 → 69	15	127 → 77	15
8:2 FTOH	11.6	25	444 → 127	10	95 → 69	15	127 → 77	15
10:2 FTOH	12.5	25	544 → 127	10	95 → 69	15	127 → 77	15
10:2 FTOH [M + 4]	12.5	25	129 → 79	20	515 → 96	15	548 → 129	5

標準液

4:2 FTOH、6:2 FTOH、8:2 FTOH、10:2 FTOH は、AccuStandard (ニューヘブーン、コネチカット州) から入手しました。10:2 FTOH [M + 4] は、Wellington Laboratories (グエルフ、オンタリオ州、カナダ) から購入しました。

標準液の TD チューブ調製

10 µL シリンジを用いて、3 µL のキャリブレーションおよび内部標準を、コンディショニング済み TD チューブにスパイクしました。乾燥窒素を、40 mL/min の流量で 3 分間チューブに通過させました。

サンプル調製

10 µL シリンジを用いて、3 µL の内部標準を、コンディショニング済み TD チューブにスパイクしました。コンディショニング済みの PFAS 専用 TD 3.5+ チューブを、SKC Pocket Pump TOUCH サンプリングポンプに取り付けた 3 重調整可能な低流量チューブホルダに接続しました。サンプルを、40 mL/min の流量で 24 時間 TD 3.5+ チューブで収集しました。

サンプル導入

サンプルは、スプリットレスモードを用いて、50 mL/min の流量のヘリウムにより、300 °C で 3 分間脱着しました。分析対象物は、GERSTEL 冷却注入システム CIS 4 注入口において、Tenax TA 充填ライナ上で 10 °C でトラップしました。脱着が完了したら、注入口を 280 °C まで 3 分間で急速に加熱することにより、分析対象物をスプリット (10:1) モードでカラムに移しました。

結果と考察

FTOH 標準を使用して、4 種類のターゲット化合物のキャリブレーションデータを作成しました。分析対象物を 0.075 ~ 15 ng/チューブの濃度で評価しました。簡略化するため、機器検出下限を、最低キャリブレーション濃度より 10 倍低い値として概算しました。キャリブレーション結果を表 4 に示します。

表 4. 4 種類のターゲット FTOH 化合物の検量線統計情報 (n = 7, N = 21, 範囲 = 0.075 ~ 15 ng/チューブ)

化合物	検量線		機器検出下限 (ng/チューブ)
	相対レスポンス係数	相対標準偏差	
4:2 FTOH	0.0497	8.40	0.02
6:2 FTOH	0.0057	7.18	0.02
8:2 FTOH	0.0731	10.1	0.01
10:2 FTOH	0.0698	9.06	0.02

4 種類のターゲット FTOH 化合物について、回収率も評価しました。回収率は、3 つの異なるスパイク濃度 (0.075、0.75、7.5 ng/チューブ) で評価しました。平均回収率は 87.5 ~ 115.4 % の範囲であり、RSD は 4.20 ~ 10.2 % でした。詳細を表 5 に示します。

表 5. 4 種類のターゲット FTOH 化合物の回収率統計情報 (各スパイク濃度で n = 3)

ng/ チューブ	回収率							
	4:2		6:2		8:2		10:2	
	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD
0.075	87.5	7.92	101.6	4.20	101.5	6.81	95.3	6.69
0.75	102.1	6.48	108.1	8.24	99.9	5.04	98.9	7.73
7.5	104.9	5.91	115.4	10.2	93.8	9.44	100.3	8.91

今回の分析の実際の適用性を実証するために、商業用オフィスビルと個人宅の両方の数か所において、室内空気サンプルを採取しました。クロマトグラムの例を図 1 に、すべての結果を表 6 に示します。

表 6. 空气中的 FTOH 化合物とそれぞれの蒸気濃度

場所	6:2		10:2	
	ng/m ³	RSD	ng/m ³	RSD
居間	16.1	8.5	3.06	11.4
ダイニングルーム	12.0	14.7	7.34	16.7
メインラボ	16.5	1.62	3.19	4.20
古いオフィス	9.42	8.69	9.57	3.58
倉庫	4.56	12.2	検出されず	検出されず
トレーニングルーム	3.47	9.71	検出されず	検出されず

上段のクロマトグラムは、スキャンモードで収集したデータであるため、多くのピークを持つトータルイオンクロマトグラムを示しており、明確な FTOH ピークは存在しません。同じサンプルをマルチプルリアクションモニタリング (MRM) モードで分析してみると、この分析において GC/TQ が能力を発揮することがわかります。MRM モードを使用した場合、ターゲット FTOH のピークが明確になり、容易に定量できます (中段と下段のクロマトグラム)。バックグラウンドノイズが除去されているため、感度が数桁向上しました。多くの場合、本研究で試験した空気サンプルのように、比較的清潔な室内環境であっても、大量の空気をサンプリングする分析では、複雑なクロマトグラムが生成されます。GC/TQ は、MRM 取り込みモードの選択性が高いため、分析感度と再現性が大幅に向上します。

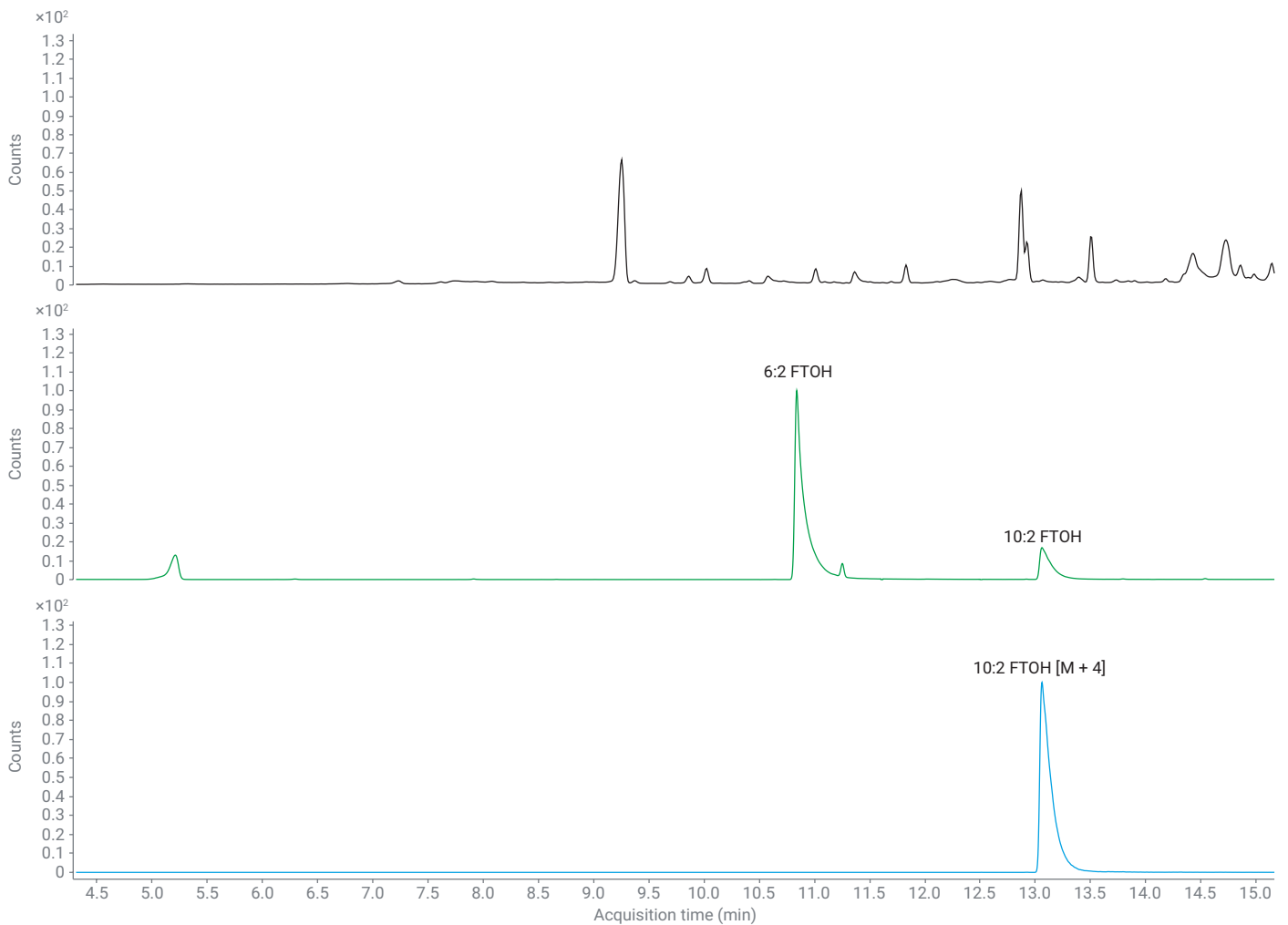


図 1. 古いオフィスの空気サンプルのクロマトグラム例

各サンプルから、少なくとも1種類のFTOHターゲット化合物が検出されました。サンプリングを行ったすべての場所において、FTOH 6:2 が検出されました。蒸気濃度の範囲は 3.47 ~ 16.5 ng/m³ でした。さらに、FTOH 10:2 は 6 か所中 4 か所で検出されました。倉庫とトレーニングルームでは検出されませんでした。蒸気濃度の範囲は 3.58 ~ 16.7 ng/m³ でした。

濃度は低いですが、すべてのサンプルに FTOH 化合物が存在しており、これは公衆衛生の観点からの懸念と分析化学の観点からの問題の両方を示しています。室内で長期間にわたり低濃度の FTOH に曝露されると、健康上の懸念が生じる可能性があります。また、正確な定量を保証するために、EPA OTM-50 に従って、分析過程で PFAS 関連分析対象物の発生源と吸収源を考慮し、除去する必要があります。¹

結論

本研究では、室内空気サンプル中の FTOH 化合物の分析において、Agilent 8890 GC と Agilent 7000E GC/TQ が有用であることを実証しました。GC/TQ システムに GERSTEL TD コアシステムを搭載して、周囲空気の熱脱着サンプリングを実施できるようにしました。この選択性の高い GC/TQ 分析メソッドは、再現性、回収率、感度の点で優れていました。すべてのサンプル中に FTOH 化合物が存在していたため、実際の室内空気サンプルにより、本研究で説明したようなメソッドの必要性が証明されました。

参考文献

1. Other Test Method 50 (OTM-50) Sampling and Analysis of Volatile Fluorinated Compounds from Stationary Sources Using Passivated Stainless-Steel Canisters. United States Environmental Protection Agency. https://www.epa.gov/system/files/documents/2024-01/otm-50-release-1_0.pdf (accessed 2024-07-16).

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いません。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。

DE-000088

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, August 20, 2024

5994-7706JAJP