

EPA1621に準拠した AOF（吸着性有機ふっ素化合物）の分析

悴田 朋佳¹、後藤 駿輔²
1 島津製作所、2 日東精工アナリテック株式会社

ユーザーベネフィット

- ◆ 自動燃焼装置とイオンクロマトグラフを使用したEPA Method 1621に基づく分析が可能です。
- ◆ AOFの分析は、PFASスクリーニングに適用可能です。
- ◆ サンプルの燃焼からイオンクロマトグラフ分析まで自動で実行できます。

■はじめに

米国環境保護庁（USEPA）は、燃焼イオンクロマトグラフ（CIC）による溶液中のAOF検出のためのスクリーニングメソッド、EPA Method 1621¹⁾を発行しました。この方法は、試料を粒状活性炭カラム（GAC）に通液し、AOFを活性炭に吸着させ、吸着したAOFを燃焼により分解し、生成したガスを吸収液に捕集した後、イオンクロマトグラフで全ふっ素として測定する方法です。CICの利点は、PFASのみならず、その分解物や派生物質を含めた有機ふっ素化合物の総量を測定できることです。本稿では、CICを用いたAOFの分析を紹介します。また、ポリフルオロヘキサフルオロリン酸（PFHxS）を用いて、回収率の評価を行いました。

■装置と分析手順

CICの燃焼部には日東精工アナリテック株式会社製自動試料燃焼装置AQF-5000Hを使用し、イオンクロマトグラフは島津製作所製陰イオン分析用サプレッサイオンクロマトグラフHIC-ESPを使用しました（図1）。サンプルの前処理および分析手順は以下の通りです。

1. サンプルは日東精工アナリテック株式会社製吸収ユニットTXA-04を通過し、吸着性化合物がGACに吸着します。
2. 無機ふっ素化合物を洗浄します。
3. GACをセラミックボートに設置し、燃焼します。
4. 燃焼生成物を吸収液に捕集します。
5. 吸収液をイオンクロマトグラフに自動注入します。

表1に燃焼部とイオンクロマトグラフの分析条件を示します。

表1 分析条件

System	: AQF-5000H
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	: 11.3 mL
System	: HIC-ESP
Column	: Shim-pack™ IC-SA2*1 (4.0 mm × 250 mm I.D., 9 μm)
Mobile phase	: 0.6 mmol/L Na2CO3 12 mmol/L NaHCO3
Flow rate	: 1.0 mL/min
Column temperature	: 30 °C
Injection volume	: 50 μL
Suppressor unit	: ICDS™-40A
Detection	: Conductivity

*1 P/N : 228-38983-91



図1 燃焼イオンクロマトグラフ

島津製作所陰イオン分析用サプレッサイオンクロマトグラフHIC-ESP（左）と日東精工アナリテック株式会社製自動試料燃焼装置AQF-5000H（右）

■ 燃焼検量線

EPA1621では、標準液に対しても燃焼前処理（濃縮操作なし）を行う、燃焼検量線法が採用されています。本分析では標準液としてふっ化ナトリウム溶液を用い、標準液200 μLを燃焼し、超純水11.3 mLに吸収させました。燃焼検量線の作成に使用した標準液のクロマトグラムを図2に示します。内部標準物質としてりん酸標準液を使用しています。

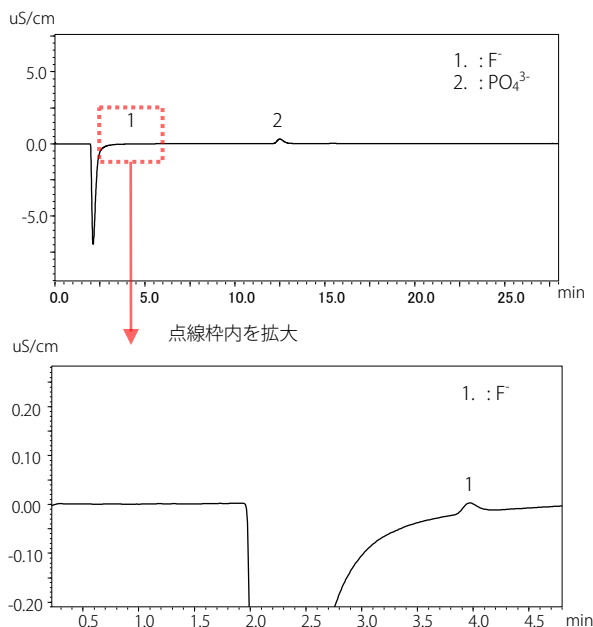


図2 ふっ化ナトリウム標準液 (1.8 μg/L)のクロマトグラム
(下段：ふっ化物イオン近傍の拡大クロマトグラム)

ふっ化物イオン濃度で1.8 μg/L~442.5 μg/Lの標準液の分析結果から、6点検量線を作成しました。検量線は二次式で作成し、各検量点の実測値と設定濃度から算出した正確さ(%)はEPA1621で定められる80~120 %以内であることを確認しました。各検量点設定濃度および実測値、各検量点の正確さ(%)を表2に示します。

表2 各検量点濃度と正確さ (%)

検量線標準液の設定濃度 (μg/L)	面積値	実測値 (μg/L)	正確さ(%)
1.8	198	2.04	113.2
8.8	663	8.79	99.9
17.7	1,265	17.5	99.1
88.5	6,154	88.3	99.8
177.0	12,332	177.2	100.1
442.5	31,031	442.5	100

表2に示す実測値を用いて、下記記載手順に従ってRSE (相対標準誤差) を算出しました。RSEは7.7%であり、EPA1621で定められる20%以内であることを確認しました。

$$RSE = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{x'_i - x_i}{x_i} \right]^2}{n - p}}$$

- x_i : 各検量線標準液の設定濃度 (μg/L)
- x'_i : 検量線標準液の実測値 (μg/L)
- n : 検量点の点数
- p : 検量線近似式 (2=直線, 3=二次式)

■ Method Blank (MB)

前処理工程に含まれる試薬、器具からのふっ化物イオンの汚染有無の確認のため、超純水100 mLを活性炭に通液し、試料同様の前処理を行いました (メソッドブランク)。図3にメソッドブランクのクロマトグラムを示します。

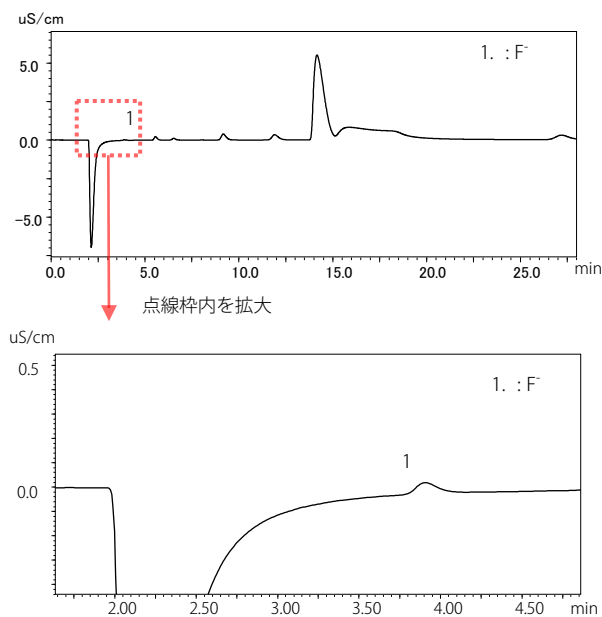


図3 メソッドブランクのクロマトグラム
(下段：ふっ化物イオン近傍の拡大クロマトグラム)

定量結果はEPA1621記載手順に従い、原液中のAOF濃度 (μg/L) に換算して算出を行いました。換算式を下記に示します。

$$AOF (\mu\text{g/L}) = C_{MB} \times \frac{V_{abs}}{V_{MB}}$$

- AOF: 試料中のAOF濃度 (μg/L)
- C_{MB} : ふっ化物イオン定量値 (μg/L)
- V_{abs} : 吸収液量 (mL)
- V_{MB} : 活性炭に通液した試料の量 (mL)

表3にメソッドブランクの4回連続分析の再現性および定量結果の平均値を示します。メソッドブランクはEPA1621で規定されている4.0 μg/L未満であることを確認しました。

表3 メソッドブランクの定量結果

	Result	Criteria
Method Blank (μg/L)	0.60	< 4.0

■再現性と回収率 (IPR)

図4に、ふっ化物イオンとして25 µg/Lとなるように調製したPFHxS標準液のクロマトグラムを示します。EPA1621では、4回連続分析結果における回収率が80-120 %以内であること、%RSDが20未満であることが要求されており、いずれも規格の範囲内であることを確認しました。表4にPFHxS標準液の4回連続分析における再現性 (%RSD)と回収率を示します。

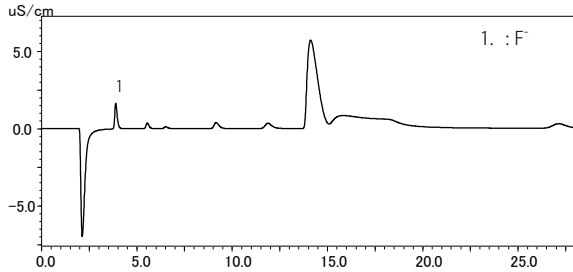


図4 PFHxS標準液のクロマトグラム

表4 IPR算出結果

	Result	Criteria
Average Recovery (%)	95.5	80-120
% RSD	2.42	< 20

■ Method Detection Limit(MDL)

EPA1621記載手順および40CFR Appendix B to Part 136²⁾に従ってMDLを算出しました。本メソッドでは、メソッドブランクの連続分析結果から算出したMDL^bもしくは25 µg/LのPFHxS標準液の連続分析結果から算出したMDL^sの値の大きいものをMDLに採用します。MDL^bおよびMDL^sの算出に用いた式を下記に示します。

$$MDL^s = t^{(n-1, 1-\alpha=0.99)} S^s$$

MDL^s：添加サンプルから算出したMDL

$t^{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ ：片側検定（99%）における自由度(n-1)のt値

S^s：添加サンプルの複数分析における標準偏差

$$MDL^b = x + t^{(n-1, 1-\alpha=0.99)} S^b$$

MDL^b：メソッドブランクの分析結果から算出したMDL

x：メソッドブランクの平均値

$t^{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ ：片側検定（99%）における自由度(n-1)のt値

S^b：メソッドブランクの複数分析における標準偏差

本稿ではメソッドブランク、PFHxS標準液添加サンプルの7回分析結果を用いてMDLを算出しました。算出に用いた分析結果およびMDLを表5に示します。MDL^sの方が大きいいため、本分析法でのMDLは1.27 µg/Lと算出されました。

表5 MDL

	MDL(µg/L)
MDL ^b	0.97
MDL ^s	1.27

Shim-packおよびICDSは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

■まとめ

本稿では、日東精工アナリテック株式会社製自動燃焼装置AQF-5000Hと島津製作所製陰イオン分析用サプレッションクロマトグラフHIC-ESPを使用してAOFの分析を行いました。EPA Method 1621に記載の通り、PFHxSを使用したIPR試験において良好な回収率と精度が得られました。

<謝辞>

本アプリケーションの作成にあたり、日東精工アナリテック株式会社様には多大なるご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) EPA 1621 Screening Method for the Determination of AOF in Aqueous Matrices by CIC
- 2) 40 CFR Appendix B to Part 136 - Appendix B to Part 136—Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit—Revision 2

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ 陰イオン分析用サブ
レックスイオンクロマトグ
ラフ HIC-ESP
陰イオンクロマトグラフ

関連分野

▶ 環境

▶ 水

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ