



Application Note AN-CIC-033

燃焼イオンクロマトグラフィーによる 環境水の PFAS 分析

Determining adsorbable organically bound fluorine (AOF)
in aqueous matrices according to U.S. EPA Method 1621

ヘルフルオロアルキルおよびポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) [1]は、フィルム形成用の界面活性剤や包装用の含浸剤など、さまざまな分野で広く使用されています [2]。PFASが環境に蓄積して生物濃縮し、その極端な持続性のために「永遠の化学物質」と呼ばれています [3]。健康への悪影響が懸念されるため、政府機関や標準化機関は最も有害な PFAS に対して規制することを余儀なくされましたか、これらの化学物質を追跡して規制するための適切な分析技術が必要です。PFAS のターゲット分析は複雑で、高価な機器が必要です [4]。逆に言えば、個々

の化合物を分析対象としない総和を測定することは、PFAS のスクリーニングをより容易にします。吸着性有機フッ素化合物 (AOF) は、有機フッ素化合物の幅広いスペクトルをカバーする分析です。AOF 分析は、水中の PFAS の適切なスクリーニング分析法です。DIN 38409-59 は、**燃焼前処理装置**と**イオンクロマトグラフ**を組み合わせた燃焼イオンクロマトグラフィー (CIC) により AOF 分析をおこないます。メトロームの燃焼法イオンクロマトグラフィーシステムで AOF 分析が行えます。

サンプルとサンプル前処理

3つの異なる水性環境サンプル(地表水1つと廃水2つ)の AOF 含有量を、次の手順に従って分析しました。DIN38409-59.

他の吸着性有機ハロゲン化合物(AOCl、AOBr、AOI)とは対照的に、無機フッ素化合物の吸収を避けるために、サンプルの pH を中性にすることか AOF の測定に重要でです。そのため、サンプル 100 mL に 2 mol/L の硝酸ナトリウム溶液 0.5 mL を加えてサンプルを調製しました。有機フッ素化合物の吸着は、自動化されたサンプル調製ステップとして活性炭上で達成されました(APU sim、Analytik Jena)。自

動化により、優れた再現性と高いサンプル処理能力を備えたサンプル調製工程です。つまり、直列に接続された 2 つのカーボン カートリッジか、3 mL/min の流量で 100 mL のサンプルでフラッシュされます。吸着後、2 つのカーボンカートリッジを 0.01 mol/L 硝酸ナトリウム溶液 25 mL で 3 mL/min の流速で洗浄します。サンプルの準備が完了した後、2 つのカートリッジの内容物全体か 2 つの別々のセラミック ホートに移され、燃焼イオンクロマトグラフィシステムで分析が行われます。

実験

すべての吸着可能な有機フッ素化合物を含む活性炭は、熱分解させた後にて分析します。燃焼法イオンクロマトグラフィシステムは、固体サンプル用のオートサンフラー、燃焼モジュール、吸収モジュール、およびイオンクロマトグラフ(IC)で構成されます(図1)。

オートサンフラーは、サンプルホートを燃焼モジュールに自動的に移し、1050 ° C の温度で燃焼させます。カス流により、揮発したフッ素(他のハロケ

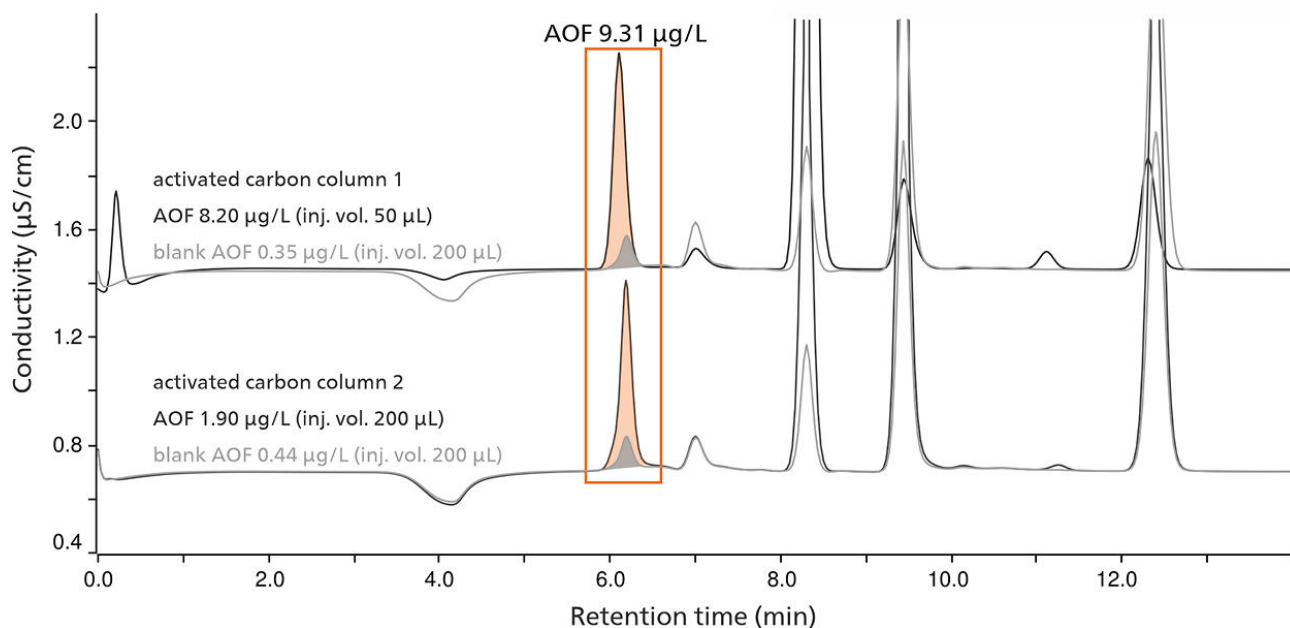
ンや硫黄の隣)か 920 吸収モジュールに移され、水相に吸収されます。正確で自動化された分注処理は電動ヒュレット トシーノ (Dosinos) で行われ、分析のために水性サンプルを IC (930 Compact IC flex) に移します。バックグラウンドとフッ素の検出限界を低く保つには、少なくとも「分析ごと」の純度クレートのクリーンな化学薬品を使用することか不可欠です。



図1. 930 コンパクト IC フレックス (2.930.2560)、920 吸収モジュール (2.920.0010)、燃焼モジュール (オープン + ABD、2.136.0700)、および構成された MMS 5000 オートサンプラー (2.136.0800) で構成される燃焼 IC セットアップ固体サンプル用 (6.7302.000)。

(6.2) Metrosep A Supp 5 - 250/4.0 A Supp 5
Guard/4.0 (2)
941

(0.01 ~ 0.5 mg/L) (MiPT) 1 (0.5 mg/L) 1 (4 ~ 200
L) 0.01 ~ 0.5 mg/L
(4-) () AOF



2. 7.85 µg/L AOF 2 1.46 µg/L AOF 9.31 µg/L AOF

AOF 2 (2)

$$c(AOF) = \left(c(F^-)_{IC} * \frac{V_{Abs}}{V_{Smpl}} \right) - \left(c(F_{BW}^-)_{IC} * \frac{V_{AbsBW}}{V_{SmplBW}} \right)$$

$c(AOF)$	Mass concentration of AOF in µg/L
$c(F^-)_{IC}$	Fluoride concentration in the sample's absorption solution in µg/L
V_{Abs}	Final volume of the absorption solution in L
V_{Smpl}	Volume of the sample that was used for adsorption in L
$c(F_{BW}^-)_{IC}$	Fluoride concentration in the absorption solution of the blank in µg/L
V_{AbsBW}	Final volume of the absorption solution of the blank in L
V_{SmplBW}	Volume of the blank solution that was used for adsorption in L

(n=4) 6.52 g/L 9.70 g/L AOF (1)AOF 3.6 ~ 5.3 %
RSD (n=4)

AOF 1.1 g/L ()

1. AOF 4 AOF (SD) (RSD) AOF DIN 38409-59

	AOF #1 (g/L)	AOF #2 (g/L)	AOF #3 (g/L)	AOF #4 (g/L)	Average ± SD (g/L)	RSD (%)
	6.26	6.27	6.79	6.77	6.52±0.30	4.6
1	10.23	4.56	9.31	9.21	9.70±0.51	5.3
2	7.36	6.99	7.61	7.21	7.29±0.26	3.6

DIN38409-59AOF **PFAS**LC-MS/MS PFAS (CIC)
AOF DIN 38409-59 AOF PFAS

AOFDIN 38409-59(AOCI)(AOBr)(AOI)(CIC-AOX(CI))

1. Gehrenkemper, L.; Simon, F.; Roesch, P.; et al. Determination of Organically Bound Fluorine Sum Parameters in River Water Samples—Comparison of Combustion Ion Chromatography (CIC) and High Resolution-Continuum Source-Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry (HR-CS-GFMAS). *Anal. Bioanal. Chem.* **2021**, *413* (1), 103–115. [DOI:10.1007/s00216-020-03010-y](https://doi.org/10.1007/s00216-020-03010-y)
2. Willach, S.; Brauch, H.-J.; Lange, F. T. Contribution of Selected Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances to the Adsorbable Organically Bound Fluorine in German Rivers and in a Highly Contaminated Groundwater. *Chemosphere* **2016**, *145*, 342–350. [DOI:10.1016/j.chemosphere.2015.11.113](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.113)

3. Lanciki, A. Adsorbable Organic Fluorine (AOF) - a Sum Parameter for Non-Targeted Screening of per- and Polyfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Waters. Metrohm AG.
4. Shoemaker, J.; Tetttenhorst, D. Method 537.1: Determination of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, 2018.

Internal reference: AW IC CH6-1438-042021

CONTACT

143-0006 6-1-1
null 9

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



930 Combustion IC PP (AJ)

930 Combustion IC PP (AJ)は、インライン燃焼消化(熱加水分解)により、またその後イオンクロマトグラフ測定(Combustion IC)を行うことによって、あらゆる種類の可燃性サンプル中のハロゲンおよび硫黄の分析を可能にします。これは、Analytik Jena社の Combustion Module (2.136.0700)、920 Absorber Module、930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg、MagIC Net ソフトウェアなどといった、必要とされるあらゆるコンポーネントを包括しています。930 Metrohm Combustion ICハッチェシは需要に応じて固体または液体サンプルのためのオートサンフラーによって補完することかてきます(Autosampler MMS 5000)。サンプル注入およびサンプル分解を含む分析行程全体が完全に自動化され、MagIC Netによって完全に制御されます。



Metrosep A Supp 5 Guard/4.0

Metrosep A Supp 5 Guard/4.0は、IC陰イオンカラムMetrosep A Supp 5 および 7をサンプルや溶離液による汚れからしっかりと守ります。

これはMetrosep A Supp 5と同一分離材料を有し、また同様にPEEK製であり、それぞれの分離カラムにほぼテットボリュームなしで直接取り付けることかてきます(「On Column Guard System」)。カートカラムは、クロマトグラフィーにおける分離性能に影響を与えることなく、分析用カラムの寿命を延ばします。安価で取扱いが容易であるため、A Supp 5 Guard/4.0の使用が大変推奨されています。



Metrosep A Supp 5 - 250/4.0

困難な分離作業のための理論段数の極端に高い、メトローム社が開発した高性能分離カラム。複雑な分離問題も、Metrosep A Supp 5 - 250/4.0によって容易かつ再現可能に解決できます。カラムの容量が高いので、例えば、サンプル前処理なしの、150 mg/Lの塩化物、並びに1 µg/Lの臭素酸塩の証明も可能です。このカラムの適用範囲は、標準陰イオンの証明にとまりません。Metrosep A Supp 5 - 250/4.0は、半導体産業や発電所のボイラー給水における高い純度基準の確実な検査が重要な場合に選択されるカラムです。



930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg

930 コンパクト IC Flex Oven/SeS/PP/Deg はカラムオーブン、連続サフレーション、サフレッサー再生のためのヘリスタリックポンプ、内蔵式脱気装置を備えたインテリシエントコンパクトIC装置です。この装置は任意の分離メソッドおよび検出メソッドによって使用することかてきます。

典型的な使用領域:

- 連続サフレーションおよび電気伝導度検出器による陰イオンの測定



920 Absorber Module

920 吸収モジュールは燃焼モジュールをイオンクロマトグラフと繋げます。920 吸収モジュールは、分析物の気体状の化合物を分解しICへ転送します。このモジュールはリキッドハンドリンク全体を担当します。このモジュールは燃焼法ICの他、カス分析にも使用することかてきます。



Autosampler MMS 5000 (AJ)

液体および固体のサンプルの完全自動分析のためメトローム燃焼法ICと共に使用されるAnalytik Jena社のAutosampler MMS 5000 (AJ)。モジュール方式のマルチ・マトリックス・サンフラーを正しいサンプルタイプに合わせるため、液体キット(6.7303.000)または固体キット(6.7302.000)の使用が必要となります。