

パーフルオロアルキルスルホン酸及び パーフルオロアルキル酸（PFCs 類）の分析

浅川 珠帆 金井 麻希子

Analysis of Perfluoro Alkyl Sulfonicacid and Perfluoro Alkyl Acid (PFCs)

Miho ASAKAWA Makiko KANAI

Abstract

Perfluorinated compounds (PFCs) are used in fields of water and oil repellent, surfactant, semiconductor surface treatment agent and plating solution. Among the PFCs, PFOS and PFOA are registered as regulated substance by the PoPs regulation and the Chemical Substances Control Law because of persistence, bioaccumulation property, and long-distance mobility. In this study, we investigated liquid chromatography- quadrupole time-of-flight mass spectrometer (LC-QTOFMS) measurement conditions and the procedure of solid phase extraction for PFOS and PFOA. By optimizing these conditions, we established an analysis method that allows evaluation of PFCs below the regulatory limit of 25 ppb in fluorine-containing compounds.

キーワード：有機フッ素化合物, PFOS, PFOA, POPs, LC-QTOFMS, 固相抽出

1. はじめに

有機フッ素化合物（PFCs）は、撥水撥油剤や界面活性剤、半導体の表面処理剤（レジスト）、めっき液等の幅広い分野で使用されている。PFCsには炭素鎖が異なる同族体が複数存在するが、環境中で分解されにくく、中でもC8のパーフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びパーフルオロオクタン酸（PFOA）の残留性や生体蓄積性、及び長距離移動性が懸念されている（図1）。残留性有機汚染物質（POPs）の削減を目的とし、ストックホルム条約では、2009年にPFOSが規制対象に追加され、2019年にはPFOAも規制対象となり、これらの製造や輸出入、使用が制限されている^{1,2)}。また、EUではREACH規則にてPFOS及びPFOAが制定されていたが、2020年にPOPs条約での規制に移行し（規制値：PFOS 10 ppm, PFOA 25 ppb）、日本においても化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律である化審法の第一種特定化学物質として指定され、一部用途を除いて製造や輸出入、使用などが制限されている（PFOSは2010年、PFOAは

2021年）³⁾。また、2024年2月にはPFHxSも化審法の第一種特定化学物質に追加され、世界的に規制強化の動きが強まっており、製品中のPFCs成分の含有量の把握が必要である。PFCsの分析法については、水質分析法として国際標準化（ISO 25101）されており、さらにISO 25101を基とした日本工業規格（JIS K 0450-70-10）では、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計（LC/MS/MS）を用いる工業用水・工場排水中のパーフルオロオクタンスルホン酸及びパーフルオロオクタン酸試験方法が規格化されている⁴⁾。本稿では、液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析計（LC-QTOFMS）を用い、2種類のフッ素含有化合物についてPFOSとPFOAの分析を検討したので報告する。

2. 測定条件

本検討では、LC-QTOFMS（Waters社製：Hclass/Xevo G2-XS）を使用し、エレクトロスプレーイオン化法（ESI）を用い、四重極の機能は使用しない感度を重視した設定のSensitivityモードにて測定した。LCの条件を表

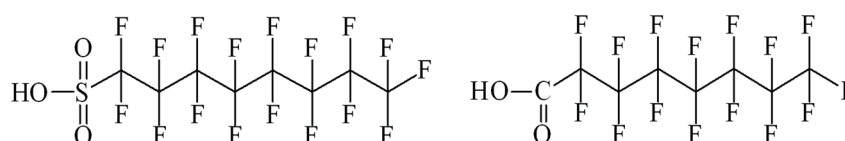


図1 PFOS（左）及びPFOA（右）の構造
Chemical structures of PFOS and PFOA

1に、QTOFMSの条件を表2に示す。両成分共に負イオンモードで検出した。また、試料中の夾雑成分、操作によるばらつきを補正するため、内標準物質 (IS) として M8PFOS 及び M8PFOA を一定量添加して、PFOS と PFOA の分析値を補正した。PFCs 分析では、装置内部品からの汚染による分析値への影響が深刻なため、フッ素系部品の代替及び装置全体の洗浄、維持が必須である。本研究では、分析カラムの前段に前処理カラムを挿入することで、試料中の PFCs と装置由来の PFCs を分離することができるリテンションギャップ法を用いた。なお、PFCs 分析では PTFE 製品からの汚染が懸念されるため、測定バイアル及びキャップは PP 製を用いた。

3. 分析装置の定量下限値

LC-QTOFMS が微量の PFCs 分析に対応できるかの判断をするために、装置の検出下限値 (IDL) 及び定量下限値 (IQL) を算出した。IDL は検量線溶液の繰り返し測定 ($n=3$) による分析値のばらつきから算出した。本検討では、検量線溶液の最低濃度の分析値から標準偏差 (σ) を算出し、 3σ から IDL、 10σ から IQL を算出した。

なお、IQL については、 10σ における濃度が実際の検量線の最低濃度より小さい場合は、検量線の最低濃度を IQL とした。検量線測定の結果を表3に示す。PFOS 及び PFOA の IDL は 1 pg/mL となり、PFOS の IQL は 10 pg/mL 、PFOA の IQL は 50 pg/mL となった。検量線は、PFOS については $10\sim 500 \text{ pg/mL}$ 、PFOA については $50\sim 500 \text{ pg/mL}$ の範囲で良好な相関が得られ、低濃度の測定が可能であることを確認した。

4. 固相抽出法の検討

固相抽出法とは、目的成分と夾雑物の混合溶液を固相抽出剤に通液し、目的成分のみを吸着させ、夾雑物と分離し、溶出液で目的成分を回収する、或いは、夾雑物を吸着させ、目的成分を流出させる方法である。固相抽出法では、分離だけではなく、溶液の転溶や濃縮も可能である。本研究においても、各試料中の成分と PFCs の分離を目的に固相抽出法を行った。固相抽出の操作を図2に示す。固相抽出剤には、Waters 社製 Sep-Pak tC18 カラムを用い、各試料 1 mg/mL の溶液を 1 mL 分取し、各 IS 10 ng を添加した後、超純水を加えて 10 mL に定容した。

表1 LC の条件
LC conditions

カラム	ACQUITY C18 $1.7 \mu\text{m}$ $2.1 \times 100 \text{ mm}$
前処理カラム	ACQUITY C18 $1.7 \mu\text{m}$ $2.1 \times 50 \text{ mm}$
移動相	(A) 10 mM - 酢酸アンモニウム (B) アセトニトリル 溶離条件 (B%) : 5% (0 min) $\rightarrow 95 \%$ (10 min) $\rightarrow 5 \%$ (15 min)
流速	0.3 mL/min
注入量	$10 \mu\text{L}$
カラム温度	40°C
測定時間	20 分

表2 QTOFMS の条件
QTOFMS conditions

Collision Energy (V)	7
Capillary (kV)	0.3
Desolvation ($^\circ\text{C}$)	500
Source ($^\circ\text{C}$)	100
Cone Gas (L/h)	50
Desolvation Gas (L/h)	1200
Sampling Cone (V)	40
Source Offset (V)	60

表3 IDL 及び IQL

Instrument Detection Limit and Instrument Quantification Limit				
PFCs	IDL (pg/mL)	IQL (pg/mL)	検量線範囲 (pg/mL)	r
PFOS	1	10	$10\sim 500$	1.000
PFOA	1	50	$50\sim 500$	1.000

本試料溶液を固相抽出剤に通液した後、洗浄、溶出を行い、50 %メタノール水溶液となるように窒素濃縮して10 mLに定容した。試料成分とPFCs成分（M8PFOS、

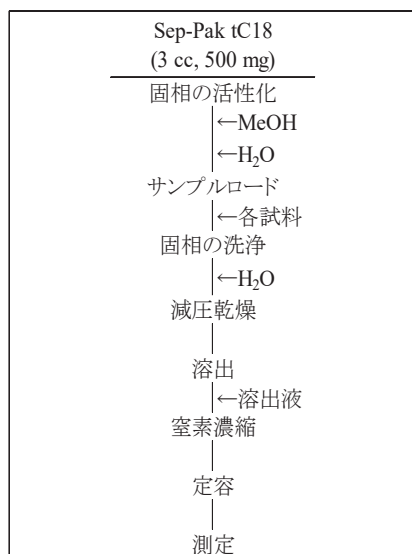


図2 固相抽出の操作
Solid phase extraction procedure

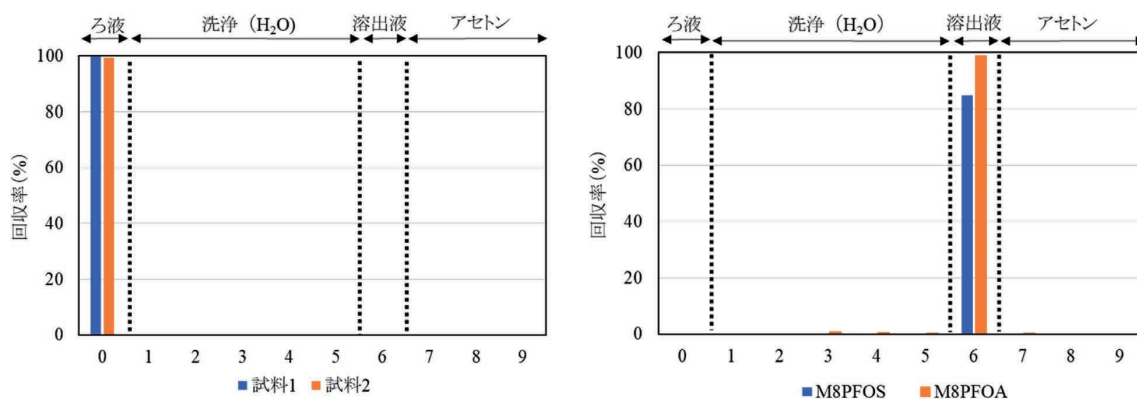


図3 試料及びPFCsの溶出挙動
Elution behavior of sample and PFCs

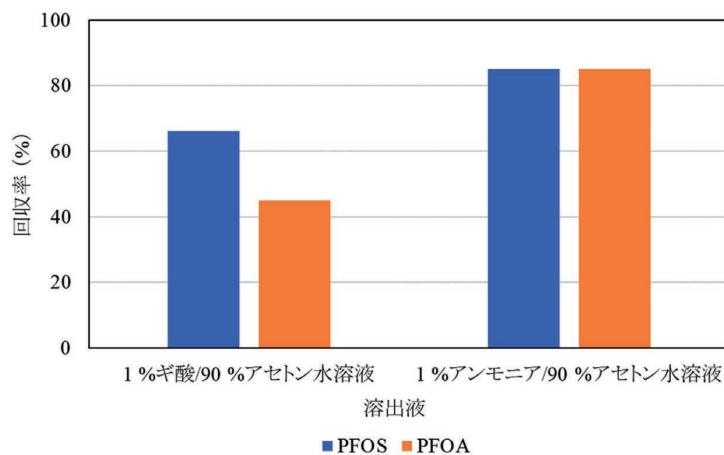


図4 溶出液の検討
Effect of eluent

M8PFOA) との溶出挙動を図3に示す。結果より、試料1及び試料2共に固相抽出剤には保持されず、PFCsを選択的に保持し、溶出液（1 %ギ酸/90 %アセトン水溶液）で溶出可能であることを確認した。また、純水による洗浄回数を検討し、試料1では10 mL（5 mL×2回）、試料2では25 mL（5 mL×5回）通液することにより、マトリックスの残存による影響を抑えることが可能となった（マトリックスの残存濃度1 µg/mL以下）。

また、PFCs添加量が1 ng以下になると回収率がPFOSで66 %、PFOAで45 %まで低下することを確認しており、改善のため溶出液の検討を行った。Blank（H₂O）試料へPFCsを1 ng添加した溶液を固相抽出剤に通液し、洗浄した後、1 %ギ酸/90 %アセトン水溶液、又は1 %アンモニア/90 %アセトン溶液にて溶出し、測定溶液の液性が50 %メタノール水溶液となるように10 mLに定容した。PFCsの回収率の結果について図4に示す。検討の結果、添加量が微量の場合は1 %ギ酸/90 %アセトン水溶液では回収率が低くなるのに対し、1 %アンモニア/90 %アセトン水溶液では回収率85 %と良好な結果が得られた。

5. 実試料への適用

実試料（フッ素含有試料1及び試料2）について、規制値 PFOS 10 ppm, PFOA 25 ppb を満たす PFCs 分析法を構築するため固相抽出法の最適化を行った。具体的には、固相抽出にて負荷する試料量を増加させることで、定量下限値（LOQ）を下げることを出来るかを確認した。試料量を 1, 2, 5, 10 mg と変量し、PFCs 混合溶液を 1 ng 添加して回収率を評価した。結果を図 5 に示す。試料1では PFOS 及び PFOA 共に 5 mg までは良好な回収率が得られたが、10 mg になると PFOA の回収率の低下が見られた。一方、試料2については試料負荷量が増加すると残存するマトリックスの影響を受け、感度が増加する影響が見られたことから、2 mg を上限とした。以上の結果より、試料1及び試料2について、試料負荷量を 1 mg 及び 2 mg とした際の PFOS と PFOA の定量結果を表 4 に示す。含有が認められたのは試料1の PFOA のみであったが、試料負荷量の増加に伴い、検出量も同様に増加した結果が得られ、実試料への適用が可能であることを確認した。

上記の検討では、固相抽出後の測定溶液を 10 mL に定容して測定を行ったが、対象とする多くの製品については、PFCs は非含有であるため、より高感度な条件での測定が必要となる。そのため、定容量の低減により高感度化を図った。検討の結果、固相抽出後の溶出液を窒素パージにて 1 mL まで濃縮しても PFOS 及び PFOA の回収率に影響がないことを確認した。試料負荷量を 1 mg とし、固相抽出処理後の定容を 1 mL とした場合の PFOS 及び PFOA の定量下限値を表 5 に示す。今回、最も規制値が低い PFOA 25 ppb の 1/5 である 5 ppb を目標の定量下限値としており、今回検討した2種類の試料については 5 ppb を達成することは困難であった。しかし、PFOS については、両試料にて目標定量下限値を達成しており、PFOA についても規制値 25 ppb での評価が可能であった。以上の検討より、2種類のフッ素含有化合物について、規制値の定量下限値を満たす PFOS と PFOA の分析手法を確立した。

4. まとめ

PFCs は汎用性が高く、幅広い分野で使用されている

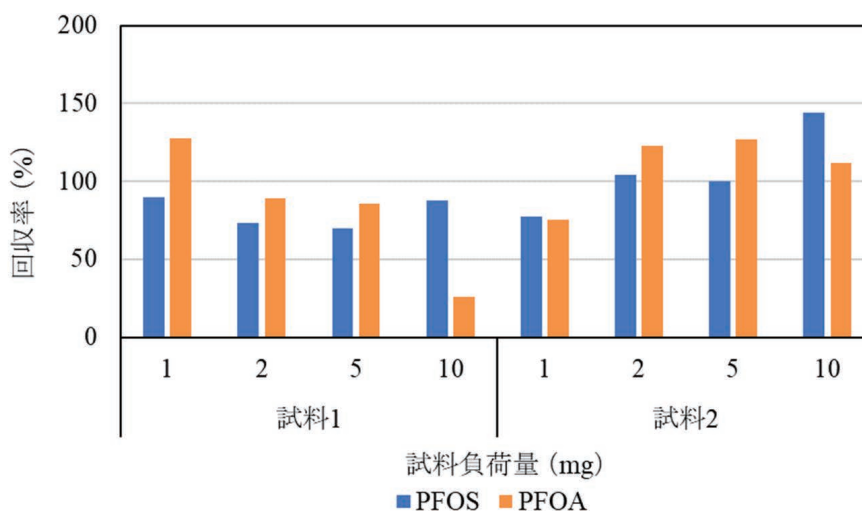


図 5 試料負荷量の影響
Effect of Sample Loading volume

表 4 PFOS 及び PFOA の定量結果
Quantitative values of PFOS and PFOA

	試料中の含有量 (ng)			
	試料 1		試料 2	
試料負荷量 (mg)	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
1	<0.1	0.9	<0.1	<0.5
2	<0.1	1.6	<0.1	<0.5

表 5 LC-QTOFMS による PFOS と PFOA の定量下限値
Limit of quantification for PFOS and PFOA by LC-QTOFMS

PFCs		PFOS	PFOA
目標の定量下限値 (ppb)		5	
装置 IQL (pg/mL)		10	50
試料 1	試料負荷量 (mg)	5	
	試料換算値 (ppb)	2	10
試料 2	試料負荷量 (mg)	2	
	試料換算値 (ppb)	5	25

が、PFOS 及び PFOA は残留性や生体蓄積性、長距離移動性が懸念され、POPs 条約や化審法にて規制されている。本研究では、LC-QTOFMS を用いて規制値 25 ppb に対応した分析法確立のため研究を行った。

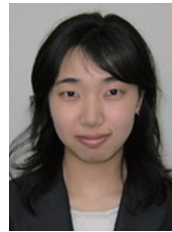
本検討では、リテンションギャップ法を用いたことで、装置由来の PFCs と試料由来の PFCs が分離され、装置内からの汚染による分析値への影響を低減することができたため、より低濃度の評価が可能となり、且つ装置の維持も容易となった。LC-QTOFMS の定量下限値を確認したところ、PFOS で 10 pg/mL、PFOA で 50 pg/mL となり、検量線は 10 pg/mL-500 pg/mL の範囲で良好な直線性が得られた。また、低濃度の PFCs 分析のためには、マトリックスの除去や濃縮による高感度化が必要であり、固相抽出を検討した結果、分析対象であるフッ素含有化合物（試料 1 及び試料 2）は、いずれも固相抽出剤にはほとんど保持されず、さらに水洗浄で測定溶液中のマトリックス濃度を 1 µg/mL 以下まで低減することが可能であり、PFCs との分離を達成した。なお、LC-QTOFMS ではマトリックスによる影響等から固相抽出剤への試料負荷量が制限される結果となったが、溶出液の液性の検討、溶出後の測定溶液の濃縮により高感度化を図ることで規制値 25 ppb 以下の分析手法を確立した。今回の検討では、LC-QTOFMS を用いて分析を実施したが、より感度が高く、PFCs 分析に汎用される LC/MS/MS を使用し、今回確立した固相抽出法を適用することで、より低濃度試料の評価が期待できる。更には、他の様々な試料への展開や、規制が強化された際の対応も可能であると考えられ、本研究が製品管理分析の一助になるものとする。

文 献

- 1) 経済産業省ホームページ（POPs 条約）, https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/pops.html.
- 2) STOCKHOLM CONVENTION ホームページ, <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>.
- 3) 経済産業省ホームページ（第一種特定化学物質）, https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/about/substance_list.html.
- 4) 日本規格協会, 工業用水・工場排水中のペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸試験方法, JIS K 0450-70-10 (2011).



浅川 珠帆 Miho ASAKAWA
分析評価領域



金井 麻希子 Makiko KANAI
分析評価領域 主任研究員