

分子吸光光度法による表層水中の抽出性有機結合フッ素 (EOF) の定量

はじめに

ここ数十年の間に非常に望ましい特性を持つフッ素系有機化合物をベースにした様々な材料が生み出され、その量は増え続けています。フッ素系有機物質の耐薬品性や物理的特性は、医薬品からファインケミカル、特殊化学品、ポリマーに至るまで、多くの日常の製品や用途に利用されています⁽¹⁾。フッ素系有機物質の生産が加速した結果、環境中の発生量が増加しています。これらの物質のうちいくつかは、すでにストックホルム条約（附属書 B 規制）や欧州水枠組み指令（WFD）により難分解性有機汚染物質として挙げられています。

キーワード

表層水中の EOF の定量のための有機結合フッ素の総和

概要

分子吸光光度法を用いた表層水中の抽出可能な有機結合フッ素 (EOF) の定量

既知の物質に加え、分解または微生物分解により、さらに有毒なフッ素種が発生する可能性があります。単一化合物の定量には時間とコストがかかります。したがって、フッ素系有機化合物を有機結合フッ素の総和として高感度にスクリーニングする方法により、環境汚染の迅速なモニタリングが可能になります。ドイツ連邦水文学研究所が最近開発した表面水域における抽出可能な有機結合フッ素 (EOF) の総和での定量法は、固体抽出法 (SPE) と分子吸光光度法 (MAS) を組み合わせたものです。

SPE は有機化合物の多重濃縮や無機フッ化物の分離に適しています。この手順は、流速を制御し、6つのサンプルを同時に処理できるサンプル前処理装置 APUsim により簡略化できます。キセノンショートアークランプと高分解能分光器を搭載した contrAA 800 は検出限界が低く、原子吸収だけでなく分子バンドも検出できます。これにより、GaF の分子吸収を利用したフッ素のような非金属の定量が可能になります^(3,4)。

サンプルと測定条件

試薬

- HNO₃ (65%、分析用)
- 0.05% TritonX-100
- Pd/Mg/Zr モディファイア (1 g/L Pd、0.5 g/L Mg、0.02 g/L Zr)
- Ca モディファイア (ICP 標準液、1 g/L)
- Ga 溶液 (ICP 標準液、1 g/L)
- 酢酸ナトリウム (分析用)
- Zr ストック溶液 (塩酸酸性 ICP 標準液、1 g/L)
- 認証 F ストック溶液 (NaF として 1.000 g/L F ICP 標準液)
- メタノール (LC 用)

サンプル

- フッ素系有機物: 4-フルオロ安息香酸、ノナフルオロブタン-1-スルホン酸、塩酸ロメフロキサシン
- ザーレ川 (イエナ)、ザールバッハ川 (ゲラ近郊)、白エルスター川 (ゲラ) の河川水

サンプル前処理

固相抽出は SPE カートリッジ (ポリスチレンジビニルベンゼン共重合体) を用いた APUsim サンプル前処理システムで行いました。最初にカートリッジを 10 mL のメタノールでコンディショニングし、100 mL の酸性脱イオン水で洗浄しました。必要量のサンプルをカートリッジに送り込んだ後で、再度 100 mL の酸性脱イオン水で洗浄し、約 20 分乾燥させました。トラップされた有機物は 5 mL のメタノールに続き、5 mL 酸性脱イオン水で溶出させました。得られた 10 mL のメタノール - 水溶出液を contrAA 800 を使用した MAS によるフッ素の測定にそのまま使用しました。

表1: APUsim装置仕様

パラメーター	仕様
サンプル前処理装置	APUsim
SPEカートリッジ	クロマボンドC18 (マッハライ・ナーゲル社)
流速	3 mL/min (コンディショニング、溶出)、5 mL/min (サンプル)
サンプル量	500 - 2,500 mL
コンディショニング量	10 mL メタノール
溶出量	5 mL メタノール、5 mL 酸性水

検量線

検量線標準はあらかじめ混合した 0.5 %HNO₃ 酸性のフッ素ストック溶液 (100 µg/L) をオートサンプラーで希釈して調製しました。表 2 に検量線標準の濃度を示します。検量線は図 1 に示します。

表 2: 検量線標準の濃度

標準溶液	ストック溶液量 [µL]	F濃度 [µg/L]
Cal. std. 0	0	0
Cal. std. 1	4	20
Cal. std. 2	8	40
Cal. std. 3	12	60
Cal. std. 4	16	80
Cal. std. 5	20	100

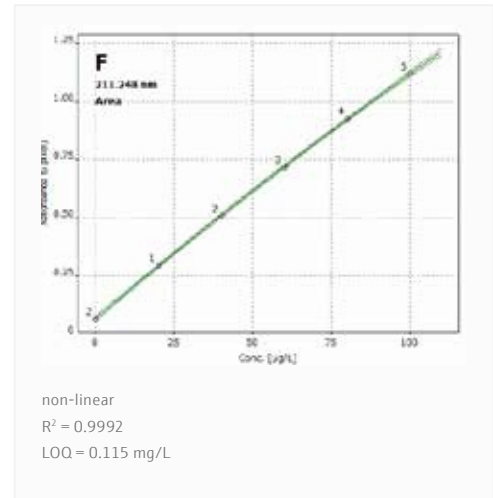


図 1: Fの検量線 (GaF分子として)

検量線と測定したブランク値により計算した MAS フッ素検出法の LOD は 3.247 µg/L でした。

装置

フッ素の測定は ASpect CS ソフトウェア制御のグラファイトファーンエス法を用いた contrAA 800 および AS-GF オートサンプラーを用いて行いました。したがって、全ての試薬添加と分析段階は完全に自動化されています。

グラファイトチューブは初めにジルコニウムでコーティング (35 µL ストック溶液、6 回) し、その後カルシウム溶液 (20 mg/L Ca 溶液 25 µL) および Pd/Mg/Zr モディファイア (15 µL) を使用してコンディショニングしました。フッ素を化学両論的に一フッ化ガリウム (GaF) に変換するために、全ての標準液およびサンプルに対して 9 µL Ga ストック溶液を添加しました。一フッ化ガリウム (GaF) の分子吸収バンドを用いて、前処理した試料 (溶出液) および標準液のフッ素含有量を定量しました。各溶出液を 3 回分析しました。

表 3: 装置仕様

パラメーター	仕様
装置	contrAA 800 G/D
チューブ種類	プラットフォーム
オートサンプラー	AS-GF
注入量	4 - 20 µL (標準液)、20 µL (サンプル)
洗浄液	2% HNO ₃ 、0.05% TritonX-100

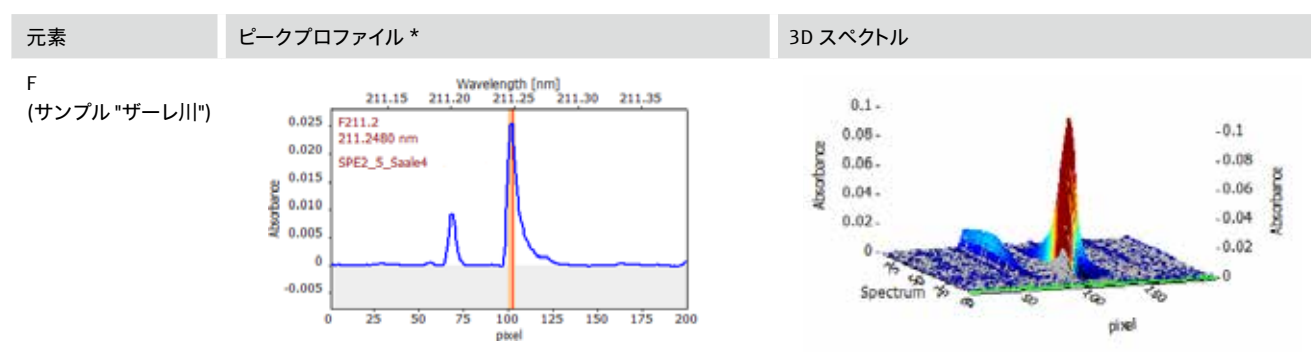
表 4: メソッド設定と評価パラメーター

分子	波長[nm]	測定ピクセル	測定時間 [s]	モディファイア	試薬	ベースライン補正
GaF	211.248	5	6.5	3 µL Pd/Mg/Zr 3 µL 酢酸ナトリウム	9 µL Ga 溶液	IBC

表 5: GaF分子の吸収のためのファーンエスプログラム

ステップ	段階	温度 [°C]	昇温速度 [°C/s]	保持時間 [s]	ページ
1	乾燥	80	5	25	max
2	乾燥	90	5	15	max
3	乾燥	110	5	15	max
4	灰化	500	200	10	max
5	オートゼロ	500	0	5	stop
6	原子化	1,600	1,500	6	stop
7	クリーニング	2,450	500	5	max

表 6: 特徴的なシグナル形状と3Dスペクトル



結果と考察

1. 表層水サンプルの測定

2020年6月から7月の間にザーレ川 (イエナ)、白エルスター川 (ゲラ)、ザールバッハ川 (ゲラ近郊) から10 Lの河川水をサンプルとして数回採取しました。サンプルはHNO₃で酸性化し、3つに分取しました。サンプルのうち、2.5 Lあるいは1.5 Lを1つのSPEカートリッジ (濃縮係数それぞれ250および150) に対して適用しました。サンプル前処理はそれぞれのサンプルに対して2回 (2カートリッジ) 行いました。測定結果を表7に示します。

表 7: 特徴的なシグナル形状と3Dスペクトル

サンプル サンプル日	濃縮係数	測定値 [µg/L] F (GaFとして)	RSD [%]	サンプル濃度 [ng/L]
ザーレ川 6/30/2020	250	42.59	2.9	170.4
ザーレ川 7/13/2020	250	43.62	4.7	174.5
ザーレ川 7/15/2020	150	24.04	3.6	160.2
白エルスター川 7/12/2020	250	60.76	2.6	243.0
ザールバッハ川 7/12/2020	250	28.66	5.7	114.6

河川水サンプル中の EOF の測定濃度は、以前発表されたライン川やモーゼ川での EOF 濃度が 50~300 ng/L⁽²⁾ というデータと同程度でした。

2. 有機標準の回収率

3つの異なる物質 (4-フルオロ安息香酸 (4-FBA)、ノナフルオロブタン -1- スルホン酸 (PFBS)、ロメフロキサシン塩酸塩 (LF)) を用いて、SPE-MAS法の回収率を試験しました。最終濃度 1 µg/L の F (ロメフロキサシンについては 0.5 および 2 µg/L の添加濃度) の溶液を酸性脱イオン水を用いて調製しました。1回の抽出につき、500 mL の溶液を使用しました。抽出ステップはそれぞれ独立して3回ずつ2回繰り返しました。各溶出液はMASにより3回測定しました。結果を表8および図2と3にまとめました。

図2はすべての異なる初期濃度のLFで非常に良好な回収率が得られたことを示しています。図3に示すように、異なるフッ素系有機物質の回収率は物質の特性によって異なります。これらの結果は、対象物質の融点とその回収率の相関関係を示した Metzger らのデータ⁽²⁾と一致しています。

表8: フッ素系有機物質の試験溶液の測定結果

サンプル (溶出液)	濃縮係数	測定値 [µg/L] F (GaFとして)	RSD* [%]	サンプル濃度 [ng/L]	サンプル理論濃度 [ng/L]	回収率 [%]
4-FBA _{avg}	50	31.79	6.2	635.8	1,000	63.6
PFBS _{avg}	50	20.58	5.1	411.6	1,000	41.2
LF0.5 _{avg}	50	24.19	3.8	483.9	500	96.8
LF1 _{avg}	50	48.35	5.9	967.0	1,000	96.7
LF2 _{avg}	50	110.9	1.2	2,219	2,000	110.9

* 種々の溶出液 (4-FBA、3つの抽出溶出液によるPFBS、2つの抽出溶出液によるLF) の測定に対するRSD

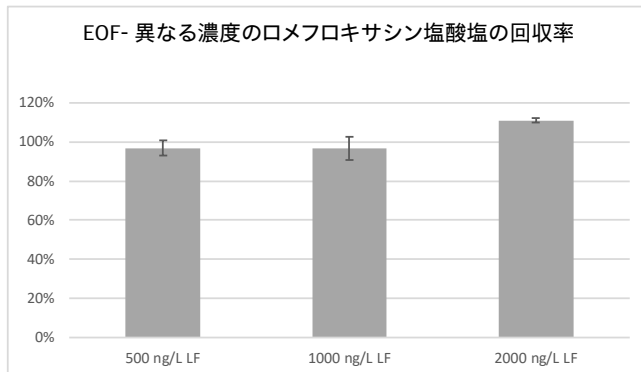


図2: 初期濃度の影響

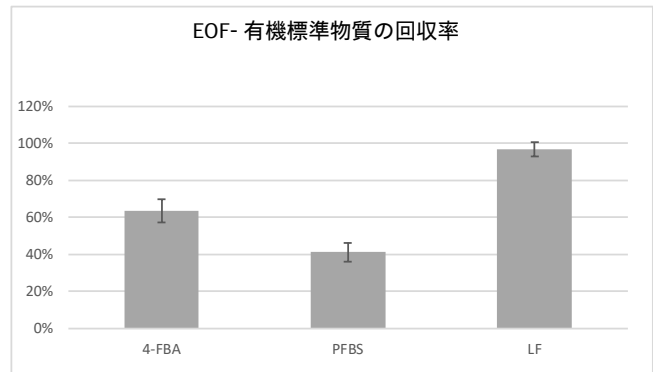


図3: 異なる有機標準物質の検出性

3. 無機フッ素の影響

フッ素化有機物質 4-FBA の溶液に大量の無機フッ素を添加して、有機結合フッ素に対する無機フッ素の影響について試験しました。1 µg/L のフッ素濃度の 4-FBA 溶液は酸性脱イオン水を使用して調製し、100 µg/L および 1 mg/L の無機フッ素濃度まで NaF を添加しました。1回の抽出ステップで、各溶液 500 mL を使用すると濃縮係数は 50 になります。濃縮ステップは3回繰り返しました。得られた溶出液はMASによって3回測定しました。図4に示した結果は、無機フッ素マトリックスの有無にかかわらず EOF 含有量の測定結果は約 28 µg/L と同じ値を示しています。試験濃度範囲内の無機フッ素は、有機系結合フッ素の回収率に影響なく、したがって、サンプル中の EOF の結果にも影響ありませんでした。

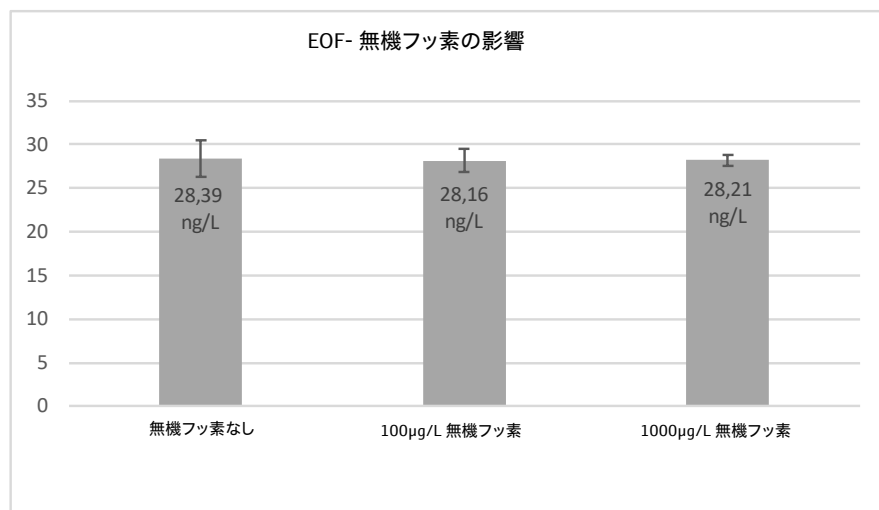


図 4: 無機フッ素の影響

4. マトリックスの影響

抽出可能な有機結合フッ素の定量に対する天然のマトリックスの影響は既知濃度のフッ素系有機物質 (ロメフロキサシン 333 µg/L F) を河川水サンプルに添加することにより試験しました。1 回の抽出に 1.5 L の溶液を使用しました。抽出ステップは互いに独立して 2 回繰り返し行いました。得られた溶出液は MAS によって 3 回測定しました。マトリックスの影響を試験するために、2 つの添加していないサンプル (ザーレコントロール) を同じ方法で併行して分析しました。得られた結果は表 9 に示しました。天然のマトリックスの抽出可能な有機結合フッ素の回収率は約 86% でした。

表 9: ロメフロキサシンを添加した水サンプルの測定結果

サンプル	濃縮係数	測定値 [ug/L] F ⁻ (GaFとして)	RSD [%]	サンプル中の実濃度 [ng/L]	添加 [ng/L]	サンプル理論濃度 [ng/L]
ザーレ川_コントロール	150	23.09	4.37	153.9	0	-
ザーレ川_LF	150	62.89	3.88	419.3	333.3	487.3

結論

SPE および MAS に基づく EOF 法を用いて、迅速で表層水サンプル中の抽出可能な有機結合フッ素の高感度の分析方法を提案します。

本研究では、SPE-MAS 法は前処理に APUsim を使用し、検出に contrAA グラファイトファーネス法を用いて天然水資源の EOF の定量に適用できることを示しています。MAS による抽出可能な有機結合フッ素の定量の結果は、非常に良い再現性を示しました。

以上のことから、フッ素系有機化合物の総和としての EOF は環境汚染の合理的なスクリーニング方法です。この方法では、EOF 濃度の増加を迅速かつ低コストで検出できます。しかし、物質の具体的な環境への影響とその毒性を評価するためには、単一物質の検出が必要です。

References

- ¹ Richard, D., Chambers, F.R.S.: Fluorine in organic chemistry, Blackwell Publishing Ltd. 2004.
- ² Metzger, M.; Ley, P.; Sturm, M. and Meermann, B.: Screening method for extractable organically bound fluorine (EOF) in river water samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CD GFMA9, Anal. Bioanal. Chem. 2019 Jul; 411 (19): 4647-4660
- ³ U. Heitmann, H. Becker-Ross, S. Florek M.D. Huang, M. Okrus: Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization, J. Anal. At. Spectrom., 21 (2006) 1314–1320.
- ⁴ H. Gleisner, B. Welz, J. W. Einax: Optimization of fluorine determination via the molecular absorption of gallium mono-fluoride in a graphite furnace using a high-resolution continuum spectrometer, Spectrochimica Acta Part B 65 (2010) 864–869.

この文書は、発行時の情報とデータに基づき作成しており、情報は変更される可能性があります。技術的な変更や修正など、他の文書がこの文書より優先される場合があります。