

燃焼ICによるAOF-水性サンプル中に存在するPFASの非ターゲット補完測定

筆者：Eleonora von Abercron, Udo Neist, Inge Klocke,
Dr. Sebastian Georgii, Prof. Dr. Hubertus Brunn
Hessian State Laboratory, Wiesbaden, Germany

Dr. Detlef Jensen
Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, Germany

キーワード：AOX、燃焼、グラジエント溶出、イオンクロマトグラフィー、パラメーター値、パーおよびポリフッ素化有機物質、パーおよびポリフルオロアルキル物質、RFIC、Dionex IonPac AS20、総パラメーター、サプレッサー式電気伝導度



目的

燃焼 IC を用いて、環境マトリックス中のさまざまなパーフルオロアルキル物質 (PFAS) を自動的に測定する方法を開発し、液体クロマトグラフィー質量分析 (LC-MS/MS) に基づく高性能な既存法と結果を比較します。

はじめに

PFAS は人工的に合成された化学物質であり、1940 年代から製造されています。もっともよく知られている PFAS 化合物としては、パーフルオロオクタン酸 (PFOA) とパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) があり、化学特性と毒性が広く研究

されています。PFAS は、焦げ付き防止調理器具、食品容器、防汚・防水性の布地、研磨剤、ワックス、塗料、洗浄剤など、多種多様な消費者向け製品に使用されています。また、PFAS は泡消火剤にも使用されており、空港や軍事基地で主な地下水汚染物質となっています。さらに、工業生産施設 (クロムめっき、電子機器、製造、石油回収など) から PFAS が環境に曝露されます。PFAS 化合物は、植物、動物、人間を含む生物の組織に蓄積することがあり、蓄積量が時間とともに増加して健康状態に影響を及ぼすおそれがあります。¹⁻³

【お問合せ】

横河商事株式会社 分析営業部
〒453-0855 名古屋市中村区烏森町7-336
TEL 052-471-7124 FAX 052-461-0279

国内外のいくつかの標準化機関や規制機関が、水性サンプル中に含まれるPFASの測定に特化した方法を開発してきました。⁴⁻⁶ これらの方法は、一部のPFASだけを対象とした固相抽出(SPE)と、その後のLC-MS/MS検出にほぼ基づいています。

環境に影響を与える有機フッ素化合物とまだ分析できない前駆体の数が増え続けているため、⁷⁻¹⁰ こうした物質が環境中へ放出されることを制限し、このような物質を検出するのに適した分析法を開発することが求められています。そのため、ドイツ当局は、さまざまなPFASや、有機塩素化合物および有機臭素化合物、有機結合した吸着性ハロゲン(AOX)に対して規制要件を定めています。^{11,12} 多くのPFASとそれらの前駆体(フッ素系医薬品など)は、既存の分析法では検出されません。そのため、できるだけ多くのPFASを直接定量できる1つの分析ワークフローに対するニーズが高まりつつあります。

従来のイオンクロマトグラフィー(IC)は非イオン性のPFASを直接分析できません。しかし、自動燃焼イオンクロマトグラフィー(CIC)を使用すれば、AOXなどの有機ハロゲン汚染物質を測定できます。¹³ CICでは、サンプルが高温下でO₂によって酸化されます。図1に示すように、950°Cを超える温度で熱分解が起こります。硫黄を含む化合物は二酸化硫黄(SO₂)に酸化され、ハロゲンを含む物質はハロゲン化水素(HX) また

はハロゲン元素(X₂)を形成します。オープンライナー(石英ガラスまたはセラミック)との反応でフッ化水素が失われないようにするため、燃焼中は水が継続的に添加されます(熱加水分解)。その後、揮発性の熱分解生成物が水溶液に吸収され、硫酸イオンおよびハロゲン化物(フッ化物など)としてICで検出されます。^{14-17, 28}

有機ハロゲンの合計のみを測定する従来の滴定AOX法とは異なり、CIC法では、吸着性有機フッ素化合物の追加情報が得られるだけでなく、ハロゲンのスペシエーションも可能です。

この方法は、有機ハロゲンを測定する既存のいくつかの方法を組み合わせたものと考えられます。¹⁸⁻²⁰ 水性サンプル中のハロゲン含有有機化合物は活性炭に吸着されます。活性炭を洗浄して無機ハロゲン化物を除去します。サンプルと吸着材を燃焼させ、揮発性の酸化生成物を超純水に吸収させます。その後、この溶液をICで分析します。CICを用いた方法に対応するDIN規格が現在開発中です。²¹

このアプリケーションノートでは、PFAS、および吸着性有機フッ素(AOF)に焦点が当てられています。この手法は、その他の吸着性有機ハロゲン(AOX)の測定に対しても十分裏付けられています。^{13,21,22}

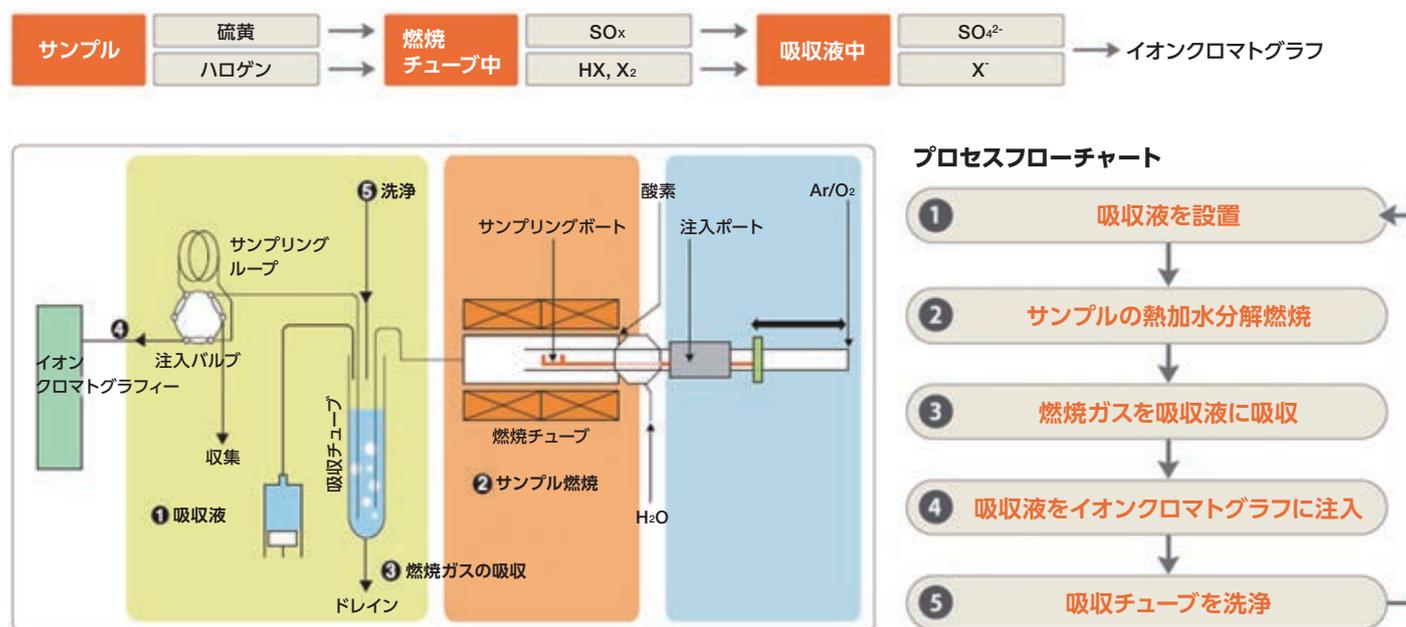


図1. 吸着性有機ハロゲン測定用CICシステム図²³

実験

装置

- Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-2100 Integrated Reagent-Free™ イオンクロマトグラフィー (RFIC™) システム※
 - イソクラティックポンプ
 - 真空デガッサー
 - 電気伝導度セルと検出器
- 三菱ケミカルアナリテック (現社名: 日東精工アナリテック) 自動試料燃焼装置 AQF-2100H システム
 - オートサンプラー ASC-240S
 - 水平加熱炉 HF-210
 - ガス吸収装置 GA-210

※このアプリケーションは、すべての Thermo Scientific™ Dionex™ RFIC 装置で実施可能です。

IC 消耗品

- Thermo Scientific™ Dionex™ EGC III KOH 溶離液ジェネレーターカートリッジ (P/N 074532)
- Thermo Scientific™ Dionex™ CR-ATC 連続再生陰イオントラップカラム (P/N 060477)
- Thermo Scientific™ Dionex™ AERS™ 500 陰イオン電解再生サプレッサー、2 mm (P/N 082541)
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS20 カラム、2 × 250 mm (P/N 063065)
- Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG20 ガードカラム、2 × 50 mm (P/N 063066)

ソフトウェア

- Thermo Scientific™ Chromeleon™ クロマトグラフィーデータシステム (CDS) ソフトウェア、バージョン 7.2.9
- Mitsubishi NSX-2100 ソフトウェア、バージョン 2.1.6.0

インストールとソフトウェアのセットアップについては、テクニカルノート 72211²⁴ に記載の手順に従ってください。

サンプル吸収システム

有機ハロゲン化合物の吸収は、ISO 9562²⁵ に従い、AutoAD SPE モジュール (a1-envirosciences GmbH、ドイツ・デュッセルドルフ) によって自動的に行われました。手動充填したカートリッジまたはカラムの代わりに、市販のすぐに使える活性炭充填済みカラム (AOXpack Premium、a1 envirosciences GmbH、ドイツ・デュッセルドルフ) を使用します。これにより、サンプル調製時間の節約、再現性の向上、サンプル調製ステップの完全な自動化が実現します。

試薬および標準液

- 超純水、 $\geq 18 \text{ M } \Omega \cdot \text{cm}$ (25°C)
- 硝酸 (65%、Merck KGaA、ドイツ・ダルムシュタット)
- 硝酸ナトリウム (99.5%、VWR Chemicals、ドイツ)
- パーフルオロブタンスルホン酸 (PFBS) アンモニウム (98%、Sigma-Aldrich Chemie GmbH、ドイツ・シュタインハイム)
- 4-フルオロ安息香酸 ($\geq 98\%$ 、Merck KGaA、ドイツ・ダルムシュタット)
- IC 校正用 1,000 mg/L フッ化物校正液 (Merck KGaA、ドイツ・ダルムシュタット)
- 酸素 (O₂ 4.5、Praxair Germany GmbH、デュッセルドルフ)
- アルゴン (Ar 5.0、Praxair Germany GmbH、デュッセルドルフ)

IC 条件

パラメーター	値
ICシステム	Dionex ICS-2100
カラム	Dionex IonPac AG20 (2×50 mm) および Dionex IonPac AS20 (2×250 mm)
溶離液ソース	Dionex EGC III KOH溶離液ジェネレーター カートリッジ、Dionex CR-ATCトラップカラム付き
KOHグラジエント	注入 (0分) 2 mM (0~0.1分) 3 mM (0.1~5分) 12 mM (5~21分) 12 mM (21~24分) 12~35 mM (24~25分) 35 mM (25~28分) 35~100 mM (28~28.2分) 100 mM (28.2~32.2分) 2 mM (32.2~32.4分)
ランタイム	44分
流量	0.25 mL/min
注入量	250 µL
温度	30°C (カラム温度) 35°C (検出器セル温度)
背圧	およそ2200 psi (100 psi = 0.6894 MPa)
サブレッサー式 電気伝導度検出	Dionex AERS 500サブレッサー (2 mm)、 時間設定電流モード: 8 mA (0~28分) 22 mA (28~33.2分) 62 mA (33.2~37.4分) 8 mA (37.4~44分)
バックグラウンド 電気伝導度	<0.5 µS/cm

燃焼条件

パラメーター	値
燃焼炉入口温度	950°C
燃焼炉出口温度	1,000°C
アルゴン流量 (キャリアー)	100 mL/min
酸素流量 (燃焼剤)	300 mL/min
加湿アルゴン流量	100 mL/min
給水スケール	2
熱分解チューブ	石英チューブ、セラミックインサートおよび 石英ウール付き
サンプルポート	セラミック
吸収液	水
最終吸収液量	15 mL
AQFモード	定容量
自動ポートコントローラー 燃焼プログラム	表1

表1. オートサンプラー-ASC-240Sの燃焼プログラム

位置 (mm)	待機時間 (s)	速度 (mm/s)
100	60	10
終了	600	10
冷却	60	20
ホーム	200	20

サンプリング

表流水、都市下水、工場廃水、地下水のサンプルを褐色ガラス瓶(1,000 mL)に入れて、5 ± 3°Cの温度でラボに送りました。サンプルは、2 mLのHNO₃ (65%、pH <2) で安定化した後に、試験を行うまで 5 ± 3°Cで保存しました。

コメント：当社で実施している研究の最新結果では、サンプルの酸性化は回避できることが示されています。

サンプルの調製と測定

サンプル調製は ISO 9562²⁵ に従って実施しました。ろ過していない酸性化サンプル 100 mL に、硝酸ナトリウム溶液(5 mL、0.2 M) を添加しました。この溶液のうち 100 mL をポンプにより 3 mL/min の流量で送液し、直列に接続した 2 本の活性炭カラムに通しました。AOF 濃度が検量線濃度範囲を超えている場合 (工場廃水サンプルなど) を除き、サンプルを希釈せずに処理しました。このステップでは、無機フッ化物がカラムに吸着されて、偽陽性の AOF 濃度が生じる原因となる場合があります。よってカラムを希硝酸ナトリウム溶液 (0.01 M) 25 mL で洗浄して、無機フッ化物を除去します。最近の知見²¹ によると、この洗浄液の濃度と pH は、今後見直され、変更される可能性があります。両方の吸着カラムにおける内容物はセラミック製サンプルポートに移され、その後、自動的に燃焼炉に送られて、活性炭と吸着物質は酸素とアルゴンの気流中において 1,000°C で酸化されました。揮発性の酸化生成物を 15 mL の超純水に吸収させ、IC で分析しました。各サンプルを 2 検体ずつ燃焼・分析してから、超純水のみを含むサンプルで CIC ブランクを 2 検体取りました。吸収液の一部を分析用 IC カラムに注入しました。ISO 10304-1 に従って、分離、検出、ピーク評価を実施しました。¹⁸

結果と考察

検量線、直線性、分析精度

DIN 38402-51²⁶に記載されている「2点間傾き」法に従い、フッ化物 2～500 µg/L 範囲内における検量線の直線性を評価しました。各シーケンスを行う前に、フッ化物 2～100 µg/L 範囲についてシステムを校正しました。フッ化物については、少なくとも5点で外標準校正を実施しました。校正溶液は、個々の標準原液から連続希釈で調製しました。表2に、複数レベル（フッ化物 2 µg/L、5 µg/L、10 µg/L、25 µg/L、50 µg/L、75 µg/L、100 µg/L）の校正データの一例を示します。図2には、機器の校正に使用したクロマトグラムの一例を示します。図3には、フッ化物の検量線を示します。

AOFの検出限界 (LOD) は 1.3 µg/L、AOFの定量限界 (LOQ) は 2.0 µg/L でした。これらの値は DIN 38402-60 にしたがって計算しました。²⁷

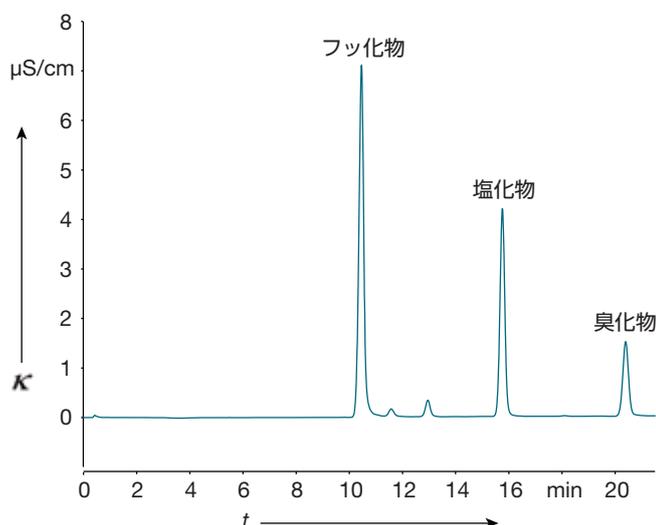


図2. 吸着性有機ハロゲン（フッ化物、塩化物、臭化物、各100 µg/L）の標準クロマトグラム

表2. フッ化物校正データ（検量範囲2 µg/L～100 µg/L）

ピーク名	校正	レベル	RSD	決定係数 r^2 (%)	オフセット	傾き
フッ化物	直線、オフセットあり	7	1.46	99.99	-0.0189	0.0164

RSD: 相対標準偏差 (%)

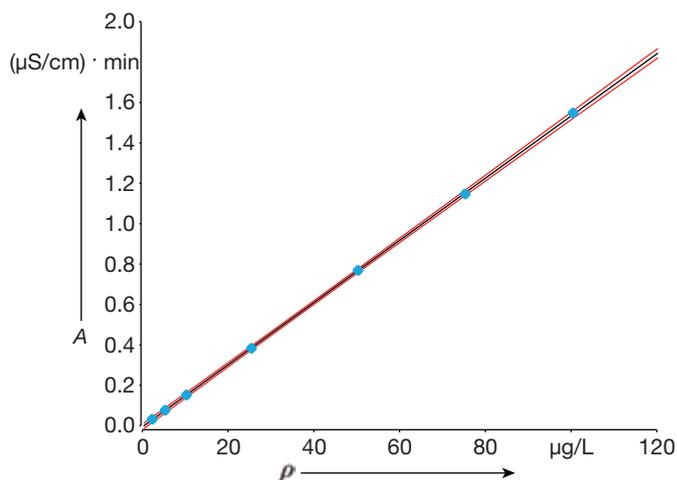


図3. フッ化物の検量線
検量範囲: 2～100 µg/L.信頼区間 (赤): 上限・下限確率99.5%

無機フッ化物の存在

Wagner *et al.*によると、水サンプル中に存在する無機フッ化物が 0.2 mg/L 未満の濃度である場合は、AOF 測定に影響しないことが報告されています。²⁸しかし、これより高濃度の無機フッ化物を含む廃水サンプルは、危険なマトリックスとなる可能性があります。この後、von Abercron *et al.*²²は、ドイツの廃水条例における許容最大値である 50 mg/L までの高濃度無機フッ化物の影響を系統的に検討しました。¹¹この結果から、0.2 mg/L 未満の濃度は AOF 測定に影響しないのに対し、0.5 µg/L を超える濃度の無機フッ化物は AOF 値を増加させることがわかりました。そのため、この研究で評価したすべてのサンプルに対して、吸着・燃焼の前に、無機フッ化物に関する分析を行いました。すべての環境サンプルで、無機フッ化物濃度は 0.1 mg/L 以下で、AOF の結果への影響がないことがわかりました。²²

回収試験

マトリックスを含まない溶液

21種類のフッ素化合物または混合物と、4種類の工業製品をモデル化合物としました。10種類のパーフルオロアルキル化合物をDIN 38407-42⁴に従って選択し、その他のPFASやフッ素化合物、泡消火剤も含めました。化学的情報と、それに対応する分析データについては、表3に概要を示しています。

活性炭には、パーフルオロ C1 および C3 のカルボン酸およびスルホン酸が保持されず、回収率は16～121%でした。泡消火剤の回収率は64～121%でした。フッ素の比率は、それぞれの製造元からの情報に基づいて計算しました。泡消火剤は工業製品であるため、その組成に変動があります。このことが、泡消火剤のある1製品において回収率が高い理由である可能性があります。

表3. 活性炭への吸着およびCIC後における超純水マトリックスからのフッ素化合物と工業製品の回収率

種別	標準物質	略語	CAS No.	n	AOF (µg/L) 測定値	AOF (µg/L) 指定値	RSD	Rec
パーフルオロアルキル カルボン酸 (PFCA)	トリフルオロ酢酸	TFA	76-05-1	3	<2	100	N/A	<2
	ペンタフルオロプロピオン酸	PFPA	422-64-0	3	<2	100	N/A	<2
	パーフルオロブタン酸	PFBA	375-22-4	3	5.2	10	0.2	52
	パーフルオロペンタン酸	PFPeA	2706-90-3	3	9.5	10	0.2	95
	パーフルオロヘキサン酸	PFHxA	307-24-4	3	8.4	10	0.1	84
	パーフルオロヘプタン酸	PFHpA	375-85-9	3	8.2	10	0.2	82
	パーフルオロオクタン酸	PFOA	335-67-1	5	6.4	10	0.9	64
	パーフルオロノナン酸	PFNA	375-95-1	3	4.7	10	0.6	47
パーフルオロアルカン スルホン酸 (PFSA)	パーフルオロデカン酸	PFDA	335-76-2	3	4.1	10	1.1	41
	トリフルオロメタンスルホン酸	TMSA	1493-13-6	3	<2	100	N/A	<2
	パーフルオロブタンスルホン酸	PFBS	29420-49-3	6	10	10	1.1	100
	パーフルオロヘキサンスルホン酸	PFHxS	355-46-4	3	9.4	10	1.7	94
n:2 フルオロテロマー スルホン酸 (n:2 FTSA)	パーフルオロオクタンスルホン酸	PFOS	56773-42-3	2	6.4	10	0.7	64
	6:2 フルオロテロマースルホン酸	H4PFOS	27619-97-3	5	8.9	14	0.3	63
PFAS ミックス	PFCA (C4-C10) と PFSA (C4、C6、C8) の混合物	Chiron AS	N/A	4	8.6	13	0.4	66
				3	20	33	0.1	63
パーフルオロアルカン スルホン酸 (PFSA)	パーフルオロ1ー ペンタンスルホン酸ナトリウム	PFPS	N/A	2	9.2	10	0.0	91
	パーフルオロ1ー プロパンスルホン酸ナトリウム	PFPrS	N/A	2	8.4	8.5	0.7	99
ポリフルオロアルキル エーテルカルボン酸	2,3,3,3-テトラフルオロ2ー (1,1,2,2,3,3,3-ヘptaフルオロ プロポキシ) プロパン酸	HFPO-DA	N/A	2	11	13	0.0	87
パーフルオロアルカン スルホニルフルオリド (PASf)	パーフルオロ1ー ブタンスルホニルフルオリド	PBSF	375-72-4	2	17	106	1.6	16
	パーフルオロ1ー オクタンスルホニルフルオリド	POSF	307-35-7	2	24	94	1.5	26
PFAS 以外の フッ素化合物	4-フルオロ安息香酸	4-FBA	C7H5FO2	3	9.4	10	0.9	94
泡消火剤フッ素系 界面活性剤 (市販製品)	製品 A	N/A	N/A	3	16	24	0.4	67
	製品 A1	N/A	N/A	3	16	25	0.4	64
	濃縮製品 B	N/A	N/A	2	49	72	1.3	68
	プレミックス製品 B	N/A	N/A	2	60	49	3.2	121

n: 繰り返し数

N/A: 該当なし

Rec: 回収率 (%)

環境水サンプル中の PFBS および 4-フルオロ安息香酸の回収率

7種類の都市下水サンプルと8種類の表流水サンプルにPFBSを添加して、AOFの最終濃度を10 µg/Lにし、環境マトリックス中の有機フッ素化合物の回収率を試験しました。下水マトリックスの回収率は85～102%でしたが、表流水サンプルのAOF回収率は92～109%でした。AOF濃度10 µg/Lで都市下水サンプルに添加した4-フルオロ安息香酸(4-FBA)の回収率は82%～127%でした(表4)。Willach *et al.*によると、表流水、地下水、廃水、飲料水に存在する選択されたPFAS以外の化合物(フッ素系医薬品と除草剤)からのAOF回収率が51～100%であると報告されています。²⁹

図4は、異なる種類のサンプルを燃焼させた後に得られたクロマトグラム例を示しています。この研究の2年間を通して、同じ分析カラムを使用しました。

表4. PFBSおよび4-FBAの回収率

表流水		下水		
サンプル	PFBS回収率	サンプル	PFBS回収率	4-FBA回収率
1	94	1	102	90
2	105	2	91	83
3	99	3	86	82
4	92	4	89	n.d.
5	109	5	93	n.d.
6	98	6	85	83
7	98	7	94	127
8	99			

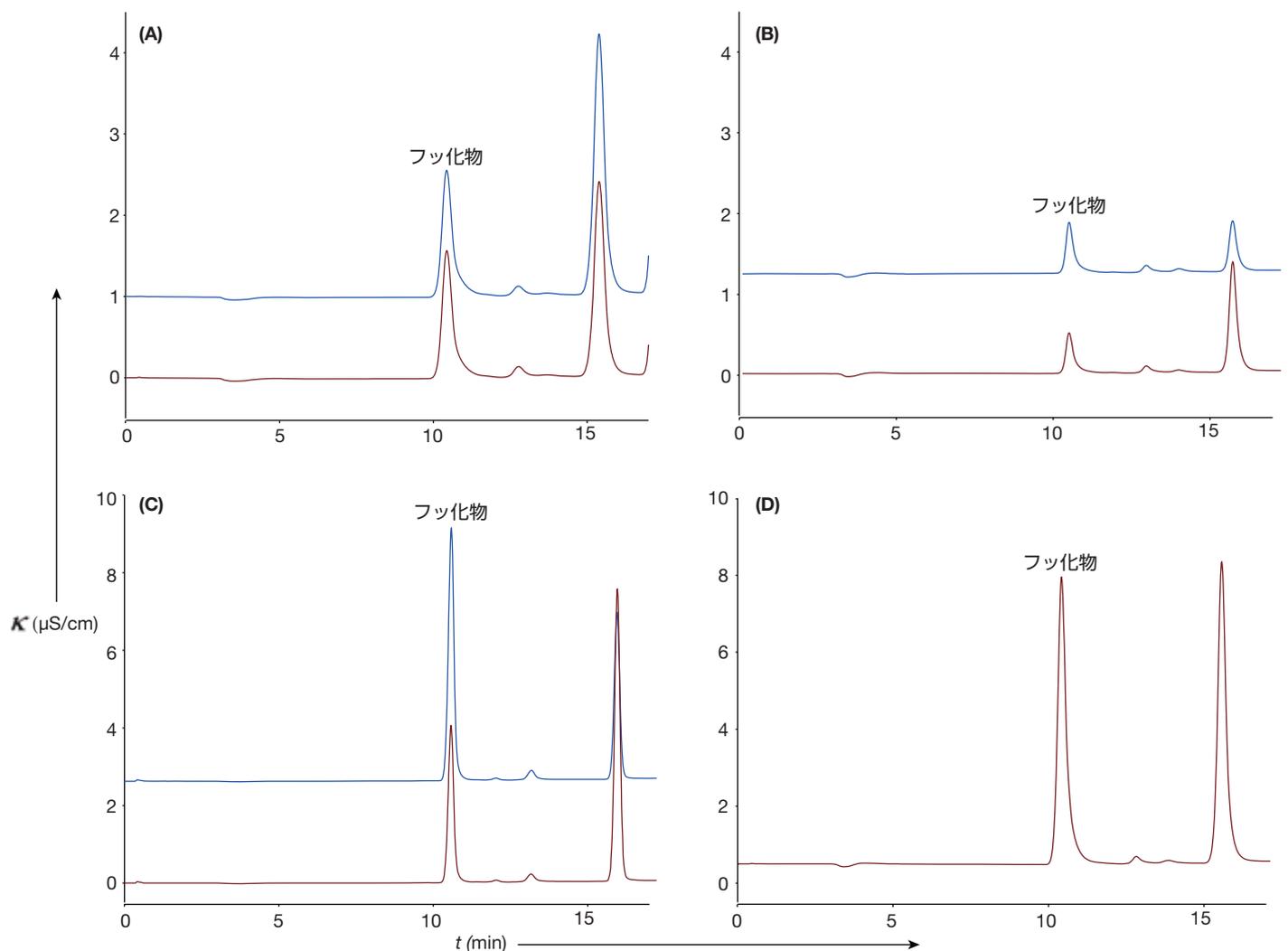


図4. 活性炭吸着および燃焼の後に得られた代表的クロマトグラム例
(A) 都市下水、(B) 地下水、(C) 表流水、(D) 工場廃水(10倍希釈)

表流水

ドイツ・ヘッセの7つの主な河川のサンプルを分析しました。各サンプリング場所を2015～2017年に最大14回評価しました。すべての場合において、AOF値はLOQより上でした。この研究の測定期間における最高AOF値は24.5 µg/Lでした。平均AOF値は、河川とサンプリング期間により異なり、4.5～10.2 µg/Lでした。

地下水サンプル

フッ素化合物汚染のリスクが報告されていない約100カ所の地下水サンプルを対象に、AOFと無機フッ化物を分析しました。全サンプルの60%において結果がLOD未満でしたが、残りのサンプルにおけるAOF値は2～7 µg/Lでした。すべてのサンプルで無機フッ化物を測定し、AOFにおける偽陽性の原因を排除しました。高いAOF値を示した地下水を、DIN 38407-42にしたがって高速液体クロマトグラフィー質量分析法(HPLC-MS/MS)で分析しました。⁴これらのPFAS値は0.1～0.4 µg/L(フッ化物)であり、CICによるパラメトリックAOF測定の有効性が証明されました。

廃水サンプル

都市下水処理プラント

この研究期間中、都市下水処理プラントの合計116種類の排水サンプルを対象にAOFを分析しました。ほとんどのサンプル(85%)で、AOF値は2～8.5 µg/Lでした。残りのサンプルではAOF値がLOQ未満で、1検体はLOD未満でした。廃水施設がさまざまな人口(1,000人未満～100,000人超)の市町村に対応している場合でも、平均AOF値は同様でした(3.4 ± 0.2 µg/L)。水処理プラントからの排水が流れ込む河川では、AOF値が2.3～25 µg/Lであり、他に汚染源があることを示しています。³⁰⁻³⁴

工場廃水

さまざまな場所における11種類の工場廃水サンプルを対象にAOFを評価した結果、LOD未満～19 µg/Lの値となりました。別の化学プラントにおける処理済み廃水を1年間サンプリング(n=22)した結果、値は74 µg/Lを超えており、最高値は500 µg/L超でした。これらのサンプルを対象に、DIN 38407-42に従い、HPLC-MS/MSを用いて目的の14種類のPFASを試験しました。⁴これら14種類のPFASの合計は、報告されているAOF値の最大5%となり、これらのサンプル中に未特定のフッ素化合物があるという仮説が支持されました。

結論

ここに記載したAOFアプローチでは、分析ツールセットが拡張され、表流水、地下水、廃水などの環境サンプル中のPFASを測定できます。LC-MS/MSおよびガスクロマトグラフィータンデム質量分析(GC-MS/MS)法では、評価に特定のPFASセットを使用します。一方、AOF法の吸着プロセスでは、上記の方法よりも多くの成分(PFASやその他のフッ素化合物)を確実に抽出および測定できます。

AOF測定により、非常に選択性の高いLC-MS/MS法よりも高濃度のPFAS(フッ素化合物)が得られます。このことは、LC-MS/MSで簡単には測定できない有機フッ素化合物をAOF手順で取り扱えることを示しています。表流水中で検出されるAOF濃度は、関連する都市下水処理プラントの排水よりも高く、環境サンプルにおけるPFAS汚染の原因となる他の汚染源があるという理論が支持されました。

既存の方法を補完するAOF-CIC法は、蓄積パラメーターを生み出すための使いやすく安価な方法です。「疑わしい」サンプルを選択してそのサンプルのみを分析することで、高価なLC-MS/MSやGC-MS/MSの機器を最適な形で使用することができます。

注記：このカスタマーアプリケーションノートには、Eleonora von Abercronの博士論文における重要な部分が記載されています。

サーモフィッシャーサイエンティフィックの注記：当社ではThermo Scientific Dionex Integriion RFICシステムとDionex ADRS 2 mm サプレッサーを使用します。

参考文献

1. National Institute of Environmental Health Sciences. NIEHS Perfluorinated Chemicals (PFCs) fact sheet, 2012. https://www.atsdr.cdc.gov/sites/pease/documents/perfluorinated_chemicals_508.pdf (accessed Dec 1, 2019).
2. United States Environmental Protection Agency. Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). <https://www.epa.gov/pfas> (accessed Dec 1, 2019).
3. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). An Overview of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances and Interim Guidance for Clinicians Responding to Patient Exposure Concerns, 2019. https://www.atsdr.cdc.gov/pfas/docs/ATSDR_PFAS_ClinicalGuidance_12202019.pdf (accessed Apr 6, 2020).
4. DIN e.V. DIN 38407-42:2011-03 - Jointly determinable substances (group F) - Part 42: Determination of selected polyfluorinated compounds (PFC) in water - Method using high performance liquid chromatography and mass spectrometric detection (HPLC/MS-MS) after SPE; Beuth Verlag: Berlin, 2011.
5. U.S Environmental Protection Agency (EPA). Method 537_FINAL_rev1.1 Determination of Selected Perfluorinated Alkyl Acids in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS) (Sept,2009), 2009. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=P100EQ6W.txt> (accessed December 1, 2019).
6. ASTM International. ASTM D7979-17, Standard Test Method for Determination of Per- and Polyfluoroalkyl; Conshohocken, PA, 2017.
7. Organisation for Economic Co-operation and Development. Updated List complete document 25-06-07 - revised August 20, 2007. Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, Related Compounds and Chemicals that may degrade to PFCA. [http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?doclanguage=en&cote=en/jm/mono\(2006\)15](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?doclanguage=en&cote=en/jm/mono(2006)15) (accessed Dec 1, 2019).
8. Organisation for Economic Co-operation and Development. Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): Summary report on updating the OECD 2007 Lists of Per- and Polyfluoroalkyl substances (PFASs), 2018. [https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO\(2018\)7&doclanguage=en](https://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO(2018)7&doclanguage=en) (accessed Jan 6, 2020).
9. Houtz, E. F.; Sutton, R.; Park, J.-S.; Sedlak, M. Poly- and perfluoroalkyl substances in wastewater: Significance of unknown precursors, manufacturing shifts, and likely AFFF impacts. *Water Res.*, **2016**, *95*, 142–149.
10. D'Agostino, L. A.; Mabury, S. A. Certain Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances Associated with Aqueous Film Forming Foam Are Widespread in

- Canadian Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, *51*, 13603–13613.
11. Abwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 22. August 2018 (BGBl. I S. 1327) geändert worden ist.
 12. Oberflächengewässerverordnung vom 20. Juni 2016 (BGBl. I S. 1373).
 13. Hu, J.; Rohrer, J. Determination of Adsorbable Organic Halogen in Wastewater Using a Combustion Ion Chromatography System, 2017. Application Note 72333. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-72333-IC-Adsorbable-Organic-Halogen-Wastewater-AN72333-EN.pdf> (accessed Dec 1, 2019).
 14. Yang, H.; Khor, D.; Rohrer, J. Determination of fluoride in tea using a combustion ion chromatography system, 2017. Application Note 72268. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-72268-IC-Fluoride-Tea-AN72268-EN.pdf> (accessed Dec 12, 2019).
 15. Aggrawal, M.; Rohrer, J. Determination of Chlorine, Bromine, and Sulfur in Polyethylene Materials Using Combustion Ion Chromatography, 2017. Application Note 72349. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-72349-IC-Chlorine-Bromine-Sulfur-Polyethylene-AN72349-EN.pdf> (accessed Dec 12, 2019).
 16. Agustin, A.; Fisher, C.; Manahan, M. Determination of Halogens in Coal Using Combustion Ion Chromatography, 2017. Application Note 1145. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-1145-IC-Halogens-Coal-AN71844-EN.pdf> (accessed Dec 12, 2019).
 17. Aggrawal, M.; Rohrer, J. Determination of Chlorine, Bromine, and Sulfur in Polyethylene Materials Using Combustion IC with a Carbonate/Bicarbonate Eluent, 2018. Application Update 72588. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/au-72588-ic-combustion-cl-br-s-polyethylene-au72588-en.pdf> (accessed Dec 12, 2019).
 18. International Organization for Standardization. *ISO 10304-1:2007-08 - Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate*; Beuth Verlag: Berlin, 2007.
 19. U.S. Environmental Protection Agency. Method 1650: Adsorbable Organic Halides by Adsorption and Coulometric Titration; Revision C, 1997. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/method_1650c_1997.pdf (accessed December 1, 2019).
 20. US Environmental Protection Agency. Method 9020B: Total Organic Halides (TOX), part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, 1994. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9020b.pdf> (accessed Dec 1, 2019).
 21. DIN e.V. *Working Draft DIN 38409-59, to be published. Details to be obtained from Franz Schmitz, mail to: franzschmitz.wi@t-online.de.*
 22. von Abercron, E.; Falk, S.; Stahl, T.; Georgii, S.; Hamscher, G.; Brunn, H.; Schmitz, F. Determination of adsorbable organically bound fluorine (AOF) and adsorbable organically bound halogens as sum parameters in aqueous environmental samples using combustion ion chromatography (CIC). *Sci. Total Environ.*, **2019**, *673*, 381–391.
 23. Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd. AQF-2100H Automatic Quick Furnace Combustion Ion Chromatography, 2014. AQF 2100H Brochure - COSA Xentaur. https://cosaxentaur.com/resources/files/1038/AQF_2100H_COSA_Xentaur.pdf (accessed Jan 13, 2020).
 24. Khor, D.; Rohrer, J.; Agustin, A.; Manahan, M. Combustion Ion Chromatography with a Dionex Integrion HPLC System, 2019. Technical Note 72211. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Technical-Notes/tn-72211-integrion-hpic-combustion-ic-tn72211-en.pdf> (accessed Dec 12, 2019).
 25. International Organization for Standardization. *ISO 9562:2004-09-29 - Water quality - Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)*; Beuth-Verlag: Berlin, 2004.
 26. DIN e.V. *DIN 38402-51:2017-05 - German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - General information (group A) - Part 51: Calibration of analytical methods - Linear calibration (A 51)*; Beuth Verlag: Berlin, 2017.
 27. DIN e.V. *DIN 38402-60:2013-12 - German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - General information (group A) - Part 60: Analytical quality assurance for chemical and physicochemical water analysis (A 60)*; Beuth Verlag: Berlin, 2013.
 28. Wagner, A.; Raue, B.; Brauch, H.-J.; Worch, E.; Lange, F. T. Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *J. Chromatogr. A*, **2013**, *1295*, 82–89.
 29. 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 to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater. *Chemosphere*, **2016**, *145*, 342–350.
 30. Furl, C. V.; Meredith, C. A.; Strynar, M. J.; Nakayama, S. F. Relative importance of wastewater treatment plants and non-point sources of perfluorinated compounds to Washington State rivers. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*(15), 2902–2907.
 31. Murakami, M.; Shinohara, H.; Takada, H. Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSS). *Chemosphere*, **2009**, *74*(4), 487–493.
 32. Zushi, Y.; Takeda, T.; Masunaga, S. Existence of nonpoint source of perfluorinated compounds and their loads in the Tsurumi River basin, Japan. *Chemosphere*, **2008**, *71*(8), 1566–1573.
 33. Zushi, Y.; Masunaga, S. Identifying the nonpoint source of perfluorinated compounds using a geographic information system based approach. *Environ. Toxicol. Chem.*, **2009**, *28*(4), 691–700.
 34. Houtz, E. F.; Sedlak, D. L. Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, *46*, 9342–9349.

詳細はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/combustion

© 2021 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.
 All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.
 実際の販売価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。
 価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。
 標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc **IC247_A2101OB**

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com

ThermoFisher
 SCIENTIFIC