

## トリプル四重極型LC/MS/MSによる 有機フッ素化合物 (PFAS) の直接注入分析

ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) およびペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 等の有機フッ素化合物 (ペル/ポリフルオロアルキル化合物: PFAS) は撥水・撥油に優れており、コーティング剤等として身近な日用品に広く使用されています。しかし、PFAS は血液に残存することが知られ有毒な物質であることが報告されています。さらに、PFAS は化学的に安定であり、残留性が高いことも知られています。代表的な有機フッ素化合物である PFOS は残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) の附属書 B (制限) に記載され、国際的に製造・使用の制限がされており、日本国内では化審法第一種特定化学物質に指定され、一部例外を除いて原則的に製造・使用が禁止されています。

多種の有機フッ素化合物については、一般に固相抽出/濃縮前処理を実施してから分析することが示されている一方で、前処理の簡便化が求められています。ここでは PFOA と PFOS、ならびにその類縁物質を含めた PFAS についてトリプル四重極型 LC/MS/MS により濃縮工程を省いて分析した事例についてご紹介します。

N. Grieves, K. Ishioka

### ■ 標準試料の測定

PFOA、PFOS 標準品を水/メタノール = 7:3 で溶解・混合し、検量線用標準試料を調製しました。分析条件は表 1 に示した通りです。

また、オンライン脱気装置や流路由来の PFOA が分析カラムで濃縮され、分析試料として注入した PFOA と同じ溶出時間で検出される場合があります。今回は HPLC システム由来の PFOA と試料中の PFOA を分離するために、ミキサーとオートサンプラーとの間にディレイカラムを取り付けました (図 1)。

このようにシステム由来の不純物成分を試料中の目的成分より溶出を遅らせる手法を Impurity Delay 法といいます。ディレイカラムを設置することでシステム由来の PFOA の溶出が遅れ、目的成分である試料中の PFOA を単離した状態で分析することが可能です。

表 1 分析条件

[HPLC conditions] (Nexera™ Series)	
Column	: Shim-pack Velox™ SP-C18 (150 mm × 2.1 mm I.D., 2.7 μm, PN: 227-32003-04)
Delay Column	: Shim-pack™ XR-ODS II (75 mm × 2.0 mm I.D., 3 μm, PN: 228-41623-91)
Mobile phases	: A) 20 mmol/L Ammonium Acetate in H <sub>2</sub> O B) Methanol
Gradient Program	: B 60 % (0.00 min) – B 85 % (25.00 - 30.00 min) - 60 % (30.01 - 34.00 min)
Flow rate	: 0.25 mL/min
Column Temp.	: 40 °C
Injection volume	: 50 μL
[MS conditions] (LCMS™-8060)	
Ionization	: ESI (Negative mode)
Probe Voltage	: -1 kV
Mode	: MRM
Nebulizing gas flow	: 3 L/min
Drying gas flow	: 5 L/min
Heating gas flow	: 15 L/min
DL temp.	: 200 °C
Heat Block Temp.	: 300 °C
Interface Temp.	: 300 °C

[MS/MS parameters]		
Compound	MRM transition (m/z)	Collision energy (V)
PFOA	412.90>369.05	10.0
	412.90>169.10	18.0
PFOS	498.90>79.95	55.0
	498.90>98.95	40.0

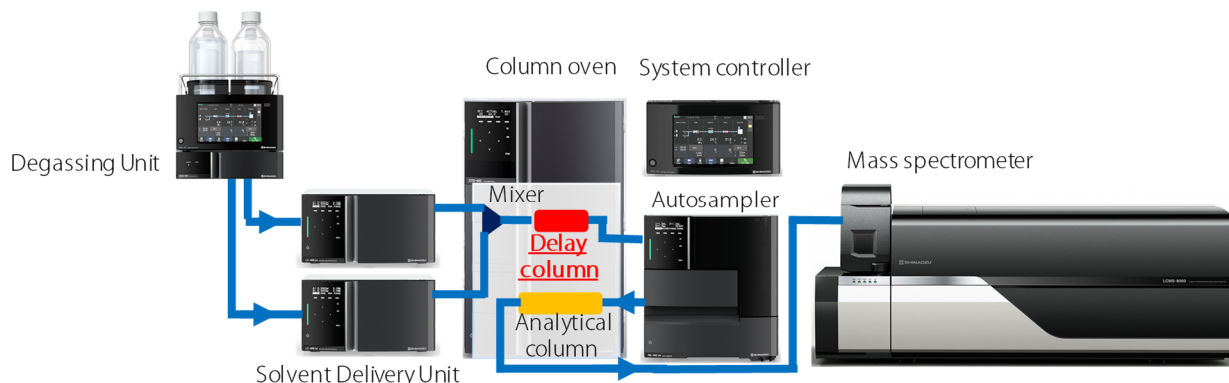


図 1 Impurity Delay 法

## 標準試料の分析結果

1-100 ng/L の範囲で作成した検量線を図 2 に示しました。PFOA、PFOS いずれも寄与率： $R^2 > 0.999$  の良好な直線性を示しました。

表 2 に各検量点の正確さ (%) を示しました。検量点の正確さは 91.4~102.2% となり、良好な値となりました。また、図 3 に 1 ng/L 標準試料のクロマトグラムを示しました。本濃度における標準試料の繰り返し再現性 (n=3) は PFOA : 5.8%、PFOS : 4.9% であり、良好な再現性を得ることができました。

表 2 各検量点の正確さ (%)

	PFOA	PFOS
1 ng/L	93.5	92.7
2 ng/L	101.4	91.4
5 ng/L	94.6	95.4
10 ng/L	101.4	101.4
20 ng/L	102.2	101.5
50 ng/L	99.3	100.3
100 ng/L	100.1	99.9

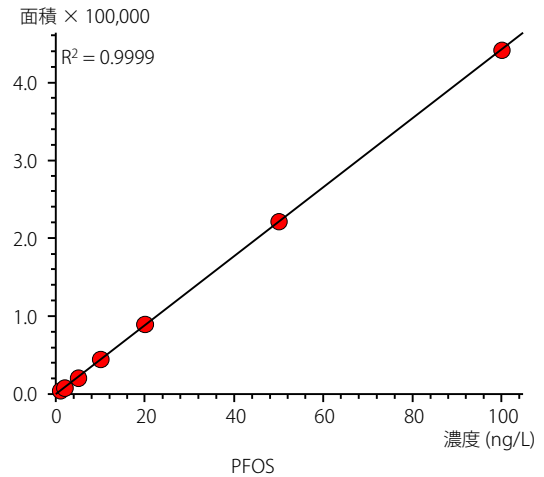
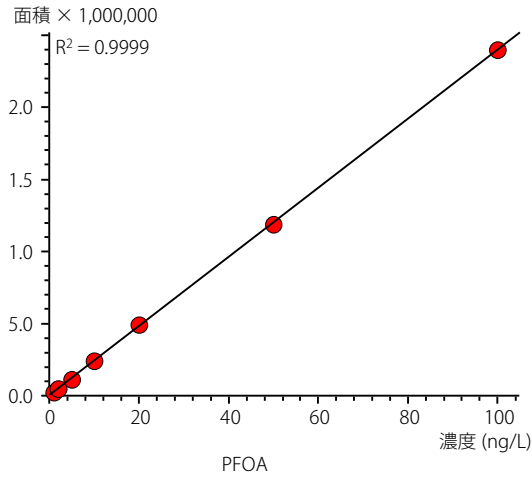


図 2 各成分の検量線

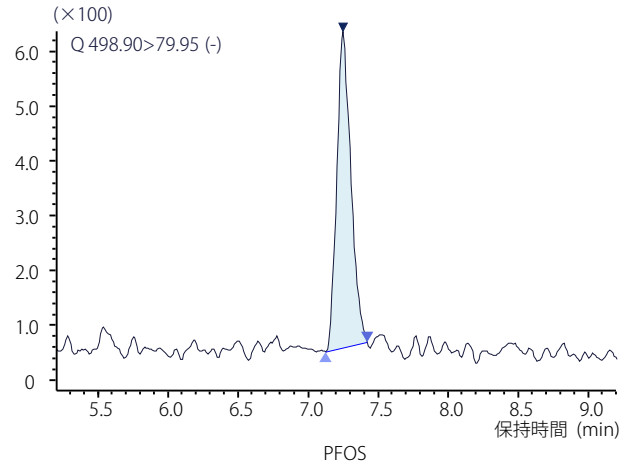
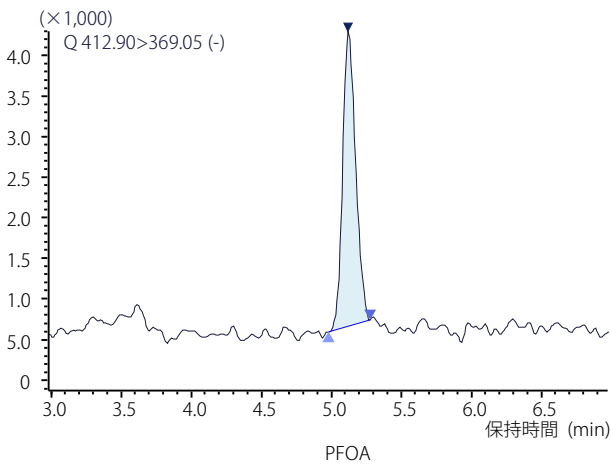


図 3 1 ng/L 標準試料におけるクロマトグラム

## ■ 類縁体の測定

世界的に PFAS の規制強化の動きが進んでいますが、あわせて米国環境保護局 (EPA) の Method 537 や ASTM D7979 では PFOA、PFOS の類縁体も含めた成分を対象とした分析方法が定められています。ここでは直接注入法により PFOA、PFOS を含む 29 成分 (表 3) について図 4 に示した Nexera MX システムを用いたハイスループット分析を行いました。本分析は表 4 に示した条件で行い、内部標準法により検量線を作成しました。

表 3 分析対象の化合物一覧

	化合物	組成式	モノアイソトピック質量
1	4:2 FTS	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub>	327.9816
2	6:2 FTS	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub>	427.9752
3	8:2 FTS	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub>	527.9688
4	10:2 FTS	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub>	627.9624
5	N-EtFOSA	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>2</sub>	526.9848
6	N-EtFOSAA	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>4</sub>	584.9903
7	N-EtFOSE	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>3</sub>	571.0110
8	FOSA	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>2</sub>	498.9535
9	N-MeFOSAA	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>4</sub>	570.9746
10	N-MeFOSE	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>3</sub>	556.9953
11	N-MeFOSA	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> F <sub>17</sub> NSO <sub>2</sub>	512.9691
12	PFTrDA	C <sub>13</sub> HF <sub>25</sub> O <sub>2</sub>	663.9577
13	PFBA	C <sub>4</sub> HF <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	213.9865
14	PFBS	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H	299.9503
15	PFDA	C <sub>10</sub> F <sub>19</sub> O <sub>2</sub> H	513.9673
16	PFDoDA	C <sub>12</sub> F <sub>23</sub> O <sub>2</sub> H	613.9609
17	PFHpA	C <sub>7</sub> F <sub>13</sub> O <sub>2</sub> H	363.9769
18	PFHxA	C <sub>6</sub> F <sub>11</sub> O <sub>2</sub> H	313.9801
19	PFHxS	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> H	399.9439
20	PFPeS	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> SO <sub>3</sub> H	349.9471
21	PFNA	C <sub>9</sub> F <sub>17</sub> O <sub>2</sub> H	463.9705
22	PFOA	C <sub>8</sub> F <sub>15</sub> O <sub>2</sub> H	413.9737
23	PFDS	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> H	599.9311
24	PFHpS	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> H	449.9407
25	PFOS	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H	499.9375
26	PFPeA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	263.9833
27	PFTeDA	C <sub>14</sub> HF <sub>27</sub> O <sub>2</sub>	713.9545
28	PFUnDA	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	563.9641
29	PFHxDA	C <sub>16</sub> HF <sub>31</sub> O <sub>2</sub>	813.9482

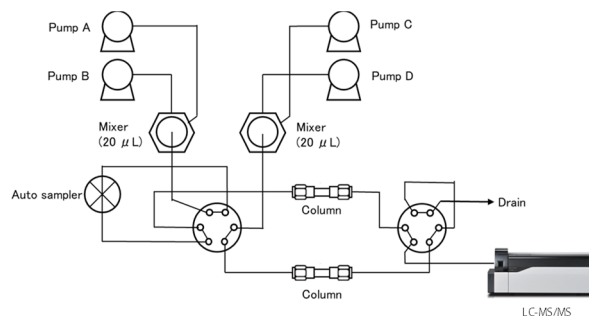


図 4 流路図 (ハイスループット分析)

表 4 分析条件

[HPLC conditions] (Nexera Series)	
Column	: Shim-pack ODS III (50 mm × 2.0 mm I.D., 1.6 µm, P/N: 228-59922-91)
Delay Column	: Shim-pack XR-ODS (30 mm × 3.0 mm I.D., 2.2 µm, P/N: 228-41606-91)
Mobile phases	: A) 5 mM Ammonium Acetate / 0.05 % Acetic Acid in H <sub>2</sub> O B) Methanol
Gradient Program	: B 50 % (0.00 min) – B 100 % (4.60-5.50 min)
Flow rate	: 0.4 mL/min
Column Temp.	: 40 °C
Injection volume	: 40 µL
[MS conditions] (LCMS-8050)	
Ionization	: ESI (Negative mode)
Probe Voltage	: -3 kV
Mode	: MRM
Nebulizing gas flow	: 2.6 L/min
Drying gas flow	: 7 L/min
Heating gas flow	: 9 L/min
DL temp.	: 180 °C
Heat Block Temp.	: 250 °C
Interface Temp.	: 350 °C

## ■ 類縁体の分析結果

混合標準液を測定した結果得られたTICクロマトグラムを図5に示しました。1分析は5.5minとなります。また、各化合物における検量線範囲、寄与率を表5に示しました。各化合物で寄与率 ( $R^2$ ) >0.99 の良好な検量線を得ることができ、PFOA、PFOSを含む類縁体をハイスループットで一斉分析できることが示されました。

## ■ まとめ

- PFOA、PFOSについて、1 ng/L の試料を濃縮無しで分析できることが確認できました。
- PFOA、PFOS とその類縁体を含む 29 成分を 5.5 min で高速一斉分析できることを確認しました。
- EPA METHOD 537.1 で記載されているような固相抽出や濃縮工程を省いて主要な PFAS を測定することができました。

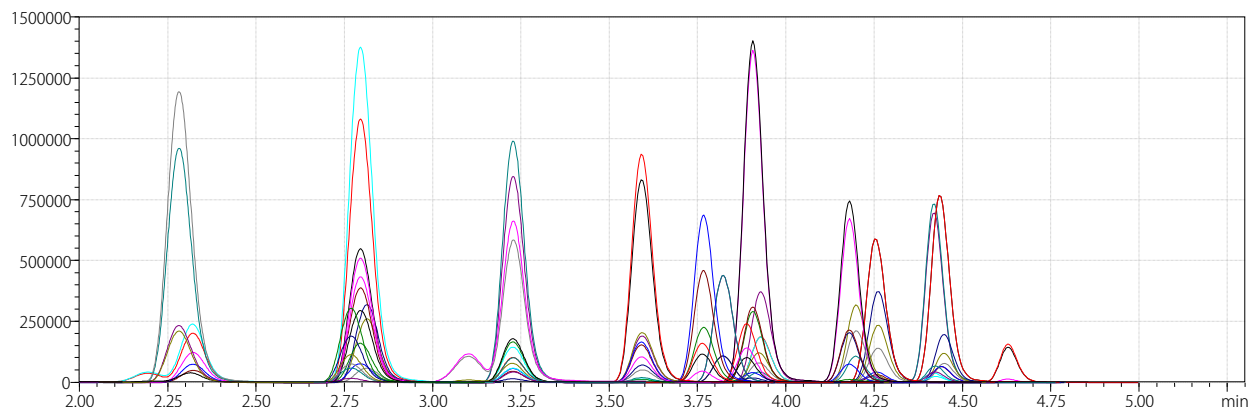


図5 混合標準液 (各成分 1 - 25 µg/L) のTIC クロマトグラム

表5 各化合物における検量線範囲と寄与率 ( $R^2$ )

	化合物	検量線範囲 (µg/L)	寄与率 ( $R^2$ )		化合物	検量線範囲 (µg/L)	寄与率 ( $R^2$ )
1	4:2 FTS	0.0934 - 2.3350	0.9936	16	PFDODA	0.0100 - 5.0000	0.9990
2	6:2 FTS	0.0095 - 2.3700	0.9995	17	PFHpA	0.0100 - 5.0000	0.9999
3	8:2 FTS	0.0096 - 2.3950	0.9948	18	PFHxA	0.0100 - 5.0000	0.9999
4	10:2 FTS	0.0096 - 4.8200	0.9969	19	PFHxS	0.0095 - 4.7300	0.9992
5	N-EtFOSA	0.0250 - 12.5000	0.9984	20	PFPeS	0.0094 - 4.6900	0.9992
6	N-EtFOSAA	0.0400 - 5.0000	0.9976	21	PFNA	0.0100 - 5.0000	0.9999
7	N-EtFOSE	0.0250 - 12.5000	0.9997	22	PFOA	0.0100 - 5.0000	0.9999
8	FOSA	0.0100 - 5.0000	0.9998	23	PFDS	0.0096 - 0.9640	0.9991
9	N-MeFOSAA	0.0400 - 5.0000	0.9991	24	PFHpS	0.0095 - 2.3800	0.9990
10	N-MeFOSE	0.0250 - 12.5000	0.9986	25	PFOS	0.0093 - 9.2800	0.9996
11	N-MeFOSA	0.0250 - 12.5000	0.9972	26	PFPeA	0.0100 - 5.0000	0.9999
12	PFTTrDA	0.0100 - 5.0000	0.9960	27	PFTeDA	0.0250 - 12.5000	0.9999
13	PFBA	0.0500 - 25.0000	0.9991	28	PFUnDA	0.0100 - 5.0000	0.9991
14	PFBS	0.0088 - 4.4200	0.9990	29	PFHxDA	0.0100 - 2.5000	0.9990
15	PFDA	0.0100 - 5.0000	0.9994				

Nexera、Shim-pack Velox、Shim-pack、および LCMS は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年8月  
A改訂版発行：2020年10月

島津コールセンター ☎0120-131691  
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。  
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。