

インピュリティディレイ法を用いた 有機フッ素系化合物 (PFCs) のLC/MS分析

LC/MS Analysis of Perfluorochemicals (PFCs) Using Impurity Delay Method

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) では2009年5月に第4回締約国会議 (COP4) が開催され、新たに9種の化学物質が残留性有機汚染物質 (POPs) としてリストアップされました。ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、その塩類、およびペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド (PFOSF) は付属書Bに追加となりました。日本も含め現時点で代替の見通しの立たない用途があることから、エッセンシャルユースとして写真感光材料、半導体用途、フォトマスク、医療機器、金属メッキ、泡消火剤、カラープリンター用電気電子部品、医療用CCDカラーフィルターなどの目的・用途を除外する規定があります。今後は代替技術の開発を進めながら、将来的な廃絶に取り組んでいくこととなりました。また、日本ではPFOSとペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOA)は化審法の第二種監視化学物質に指定されており、製造者は前年度の製造量、販売量を経済産業省に報告する義務があります。これらの化合物の定性定量的分析はますます必要とされます。

PFOAとPFOSとその類縁物質はLC/MSで高感度検出が可

能です。ここではPFOAと炭素鎖の長さと分岐が異なるPFOS類縁物質6成分のLC/MSによる一斉分析をご紹介します。Fig. 1にPFOAおよびPFOS類縁物質の塩類6成分の構造式を示します。これらの化合物はエレクトロスプレーイオン化法で、脱プロトン分子 $[M-H]^-$ が検出されます。

PFOAは、分析条件によっては、溶離液中のPFOA、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た後、分析試料として注入したPFOAと同じ時間に溶出し検出されることで分析上問題となることがあります。PFOAの汚染要因が複数あること、環境大気からの溶離液汚染が常時起こる可能性があることより、これらの原因を完全に取り除くことが非常に困難です。今回はミキサーと試料注入装置の間にFig. 2のようにディレイカラムを取り付けることにより、試料中の目的成分であるPFOAピークと溶離液やHPLCシステム由来のPFOAピークを分離し、PFOAの高感度検出を可能にしました。このように不純物成分を分析目的成分より遅延して溶出させる方法をインピュリティディレイ法と呼ぶこととしました。

M.Kobayashi

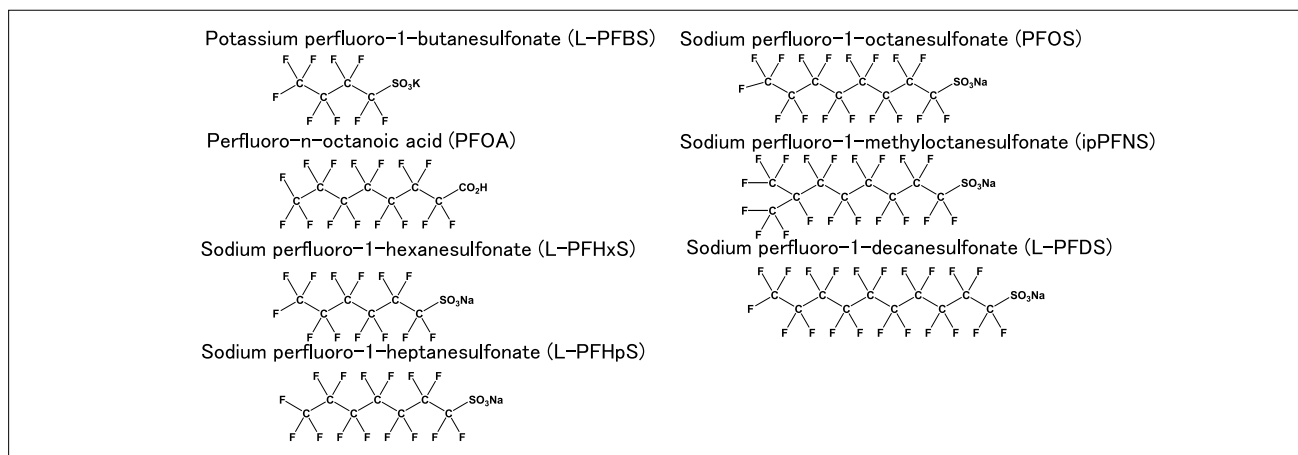


Fig. 1 有機フッ素系化合物の構造式
Structures of Perfluorochemicals

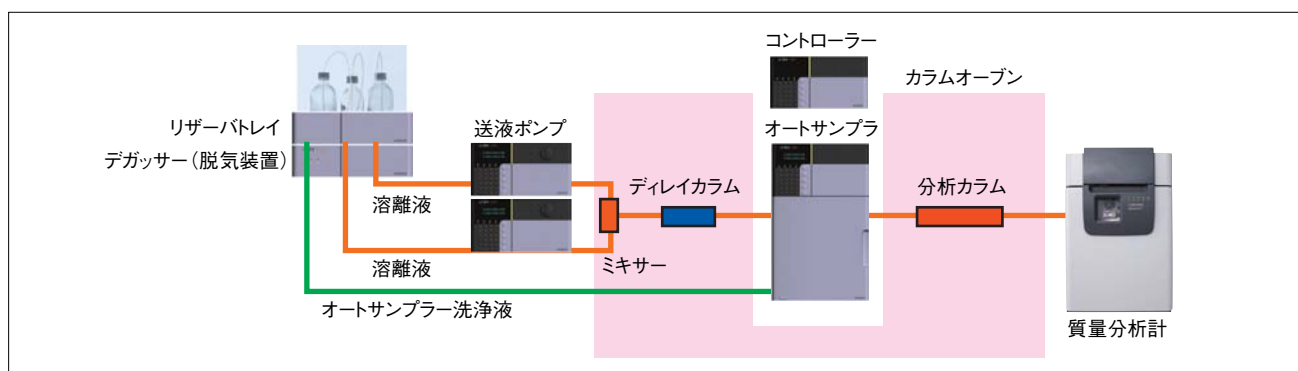


Fig. 2 LC/MSシステム流路図
Flow Diagram of LC/MS System

ディレイカラムを設置しない場合と設置した場合のSIMクロマトグラムをFig. 3に示します。PFOAは m/z 412.90でモニターしました。ディレイカラムを設置しない場合、試料非注入 (Fig. 3a), ブランク試料注入 (Fig. 3b) で、PFOAの保持時間11.5 minに不純物であるPFOAのピークが検出されました。次に、PFOA 標準試料を注入すると、不純物とPFOA 標準試料が重なって1本のピークとして検出されました (Fig. 3c)。一方、ディレイカラムを設置すると、溶離液や流路由来の不純物であるPFOAはディレイカラムに保持されるため溶出が遅れ、試料として注入し

たPFOAの後に溶出します。Fig. 3dにブランク試料を注入した場合、Fig. 3eにPFOA 標準試料を注入した場合のSIMクロマトグラムを示します。試料として注入したPFOAが保持時間13.5 minに検出されます。

今回、溶離液として使用した水は弊社で製造した超純水、アセトニトリルはHPLCグレード、標準試料を希釈した50%メタノールのメタノールもHPLCグレードを使用しました。HPLCの配管等もProminenceシリーズ標準仕様としました。また、オートサンプラのニードル洗浄液は検討した結果、50%メタノールを推奨します。

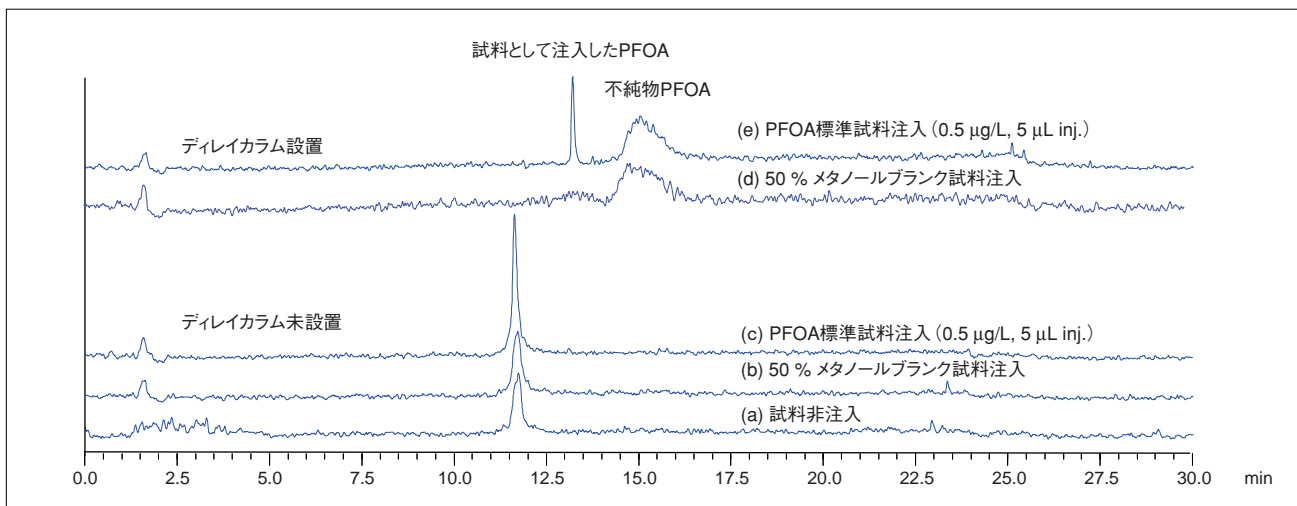


Fig. 3 PFOAのSIMクロマトグラム (m/z 412.90)
SIM Chromatograms of PFOA (m/z 412.90)

Fig. 4には、PFOAとPFOS類縁物質のSIMクロマトグラムを示しました。炭素鎖の一番短いL-PFBSを保持させるために溶離液のアセトニトリル初期濃度を25%に設定しました。また、濃度表記については、PFOAとPFOSについ

てはアニオン濃度、その他の成分はカリウム塩 (L-PFBS) ないし、ナトリウム塩の濃度で表示しています。Fig. 4aのSIMクロマトグラムは各成分濃度2.5 µg/L, Fig. 4bは濃度0.5 µg/L (いずれも5 µL注入) でした。

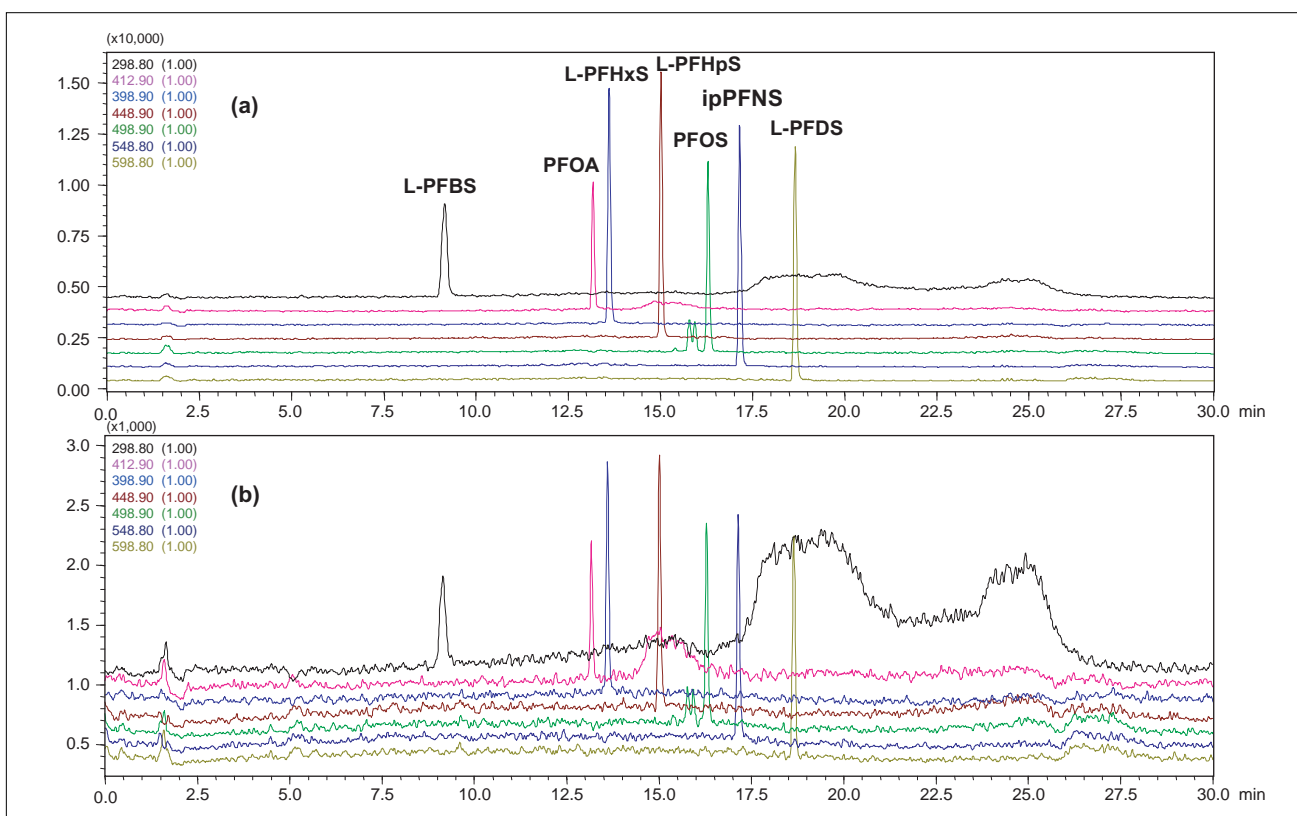


Fig. 4 標準品混合試料のSIMクロマトグラム (各2.5 µg/L(a), 0.5 µg/L(b), 5 µL注入)
SIM Chromatograms of a Standard Mixture^{※1} (2.5 µg/L (a) and 0.5 µg/L (b) each, 5 µL Inj)

※1 PFOA標準試料：和光純薬工業株式会社 163-09542化学用, PFOS標準試料：Fluka製77282, PFOS類縁物質：Wellington社製

Fig. 5には、各成分の検量線 (0.25~5 $\mu\text{g/L}$, $n=5$) を示します。各成分について良好な直線性が得られました。また、Fig. 6には各成分0.5 $\mu\text{g/L}$ 濃度における5回繰り返しのSIMクロマトグラムを示します。面積値再現性%RSDは最小

2.05~最大6.18でした。このように有機フッ素系化合物については、LC/MSで0.5 $\mu\text{g/L}$ 濃度レベルでの高感度な定量分析が可能です。

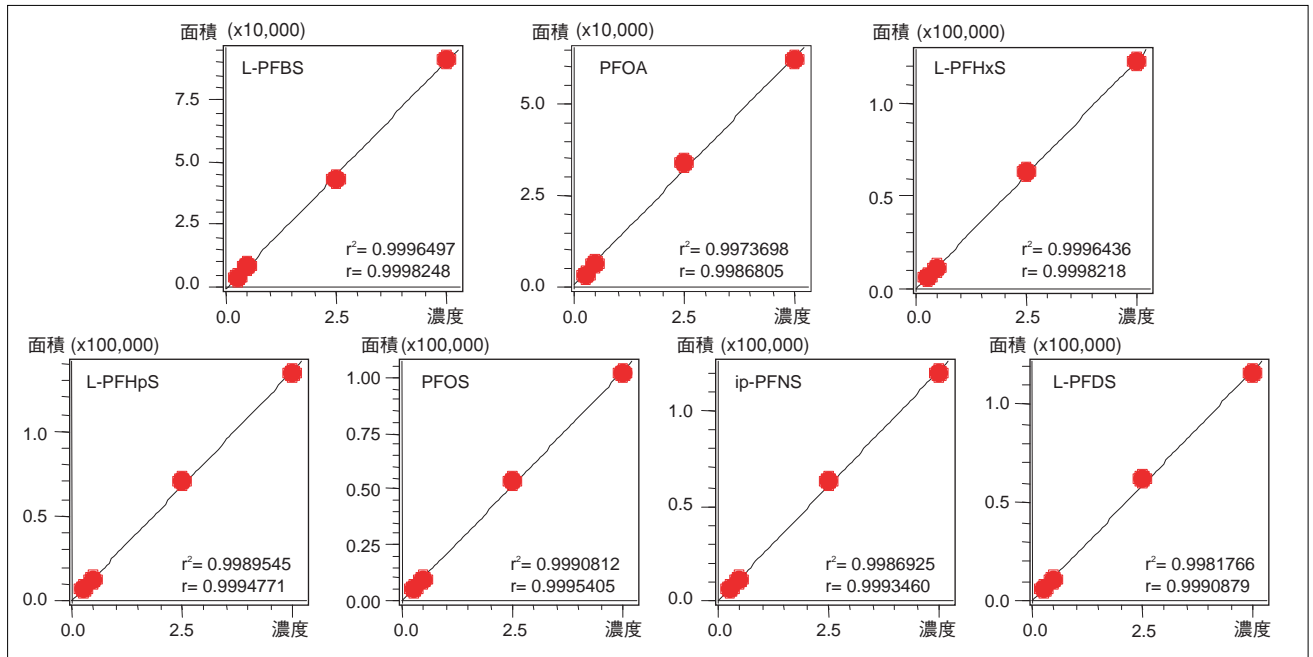


Fig. 5 標準品の検量線 (0.25~5 $\mu\text{g/L}$)
Calibration Curves of Standard Solutions (0.25~5 $\mu\text{g/L}$)

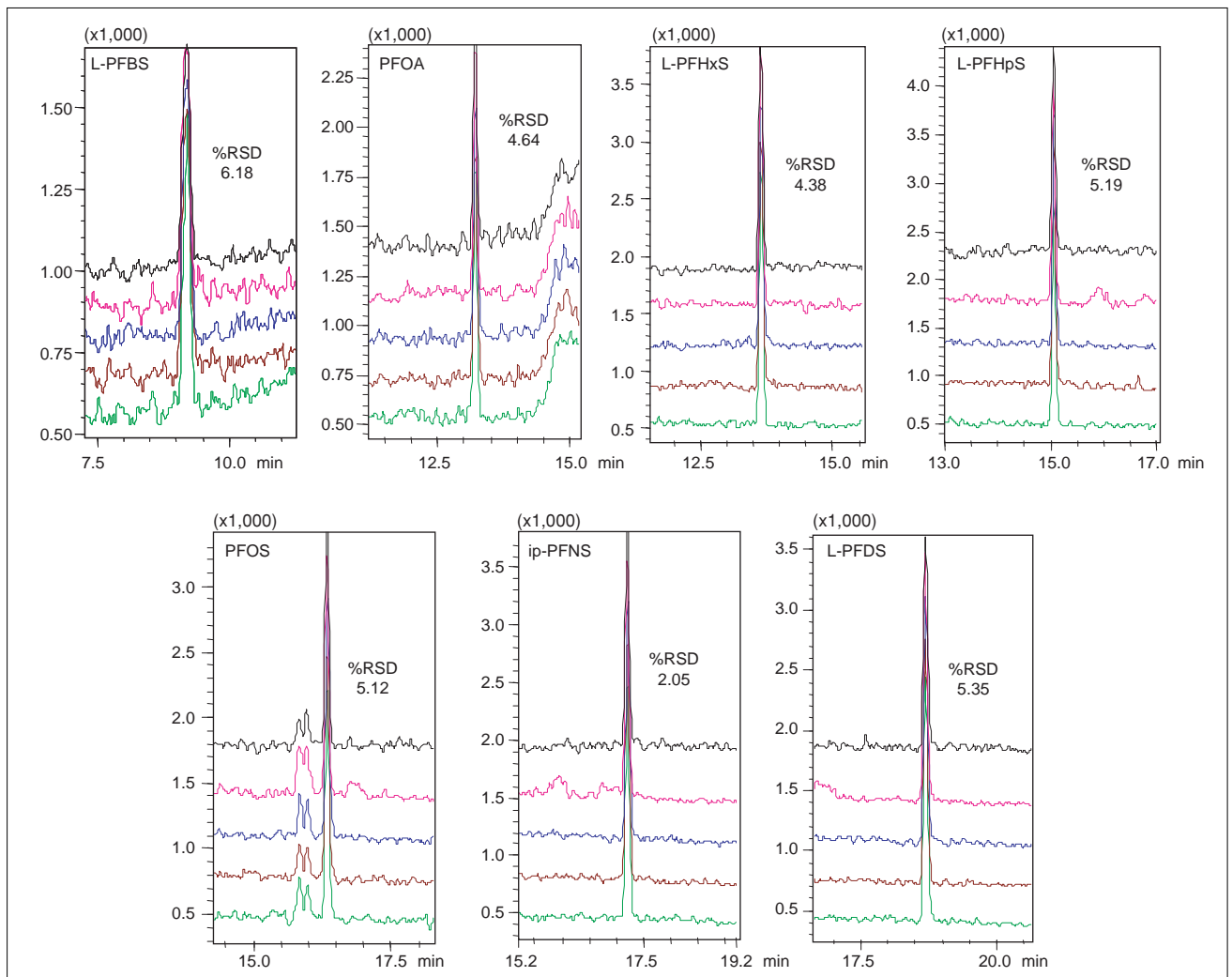


Fig. 6 ピーク面積値再現性 (各0.5 $\mu\text{g/L}$, $n=5$)
Repeatability of Peak Area (0.5 $\mu\text{g/L}$ each, $n=5$)

次に、実試料におけるスクリーニング分析の一例として、布抽出液の分析をご紹介します。撥水性のあるPFOA, PFOSを塗布した可能性のある布を2 cm × 2 cmの四角に切り取り、5 mLのメタノールを入れたポリプロピレン製の遠心管に入れ、30分間振とう、遠心後、上澄み5 μLをそのままLC/MSへ注入しました。Fig. 7に布抽出液のSIMクロマトグラムを示します。

布抽出液からは、PFOAとPFOSが検出されましたが、その他のPFOS類縁化合物は検出されませんでした。概算するとPFOAは布表面に約5 ng/cm²、PFOSは約0.1 ng/cm²レベル存在したと推定されます。このように、分析対象物の表面上に塗布されているPFOA, PFOSは簡易的なメタノール抽出でスクリーニング的に分析することができます。

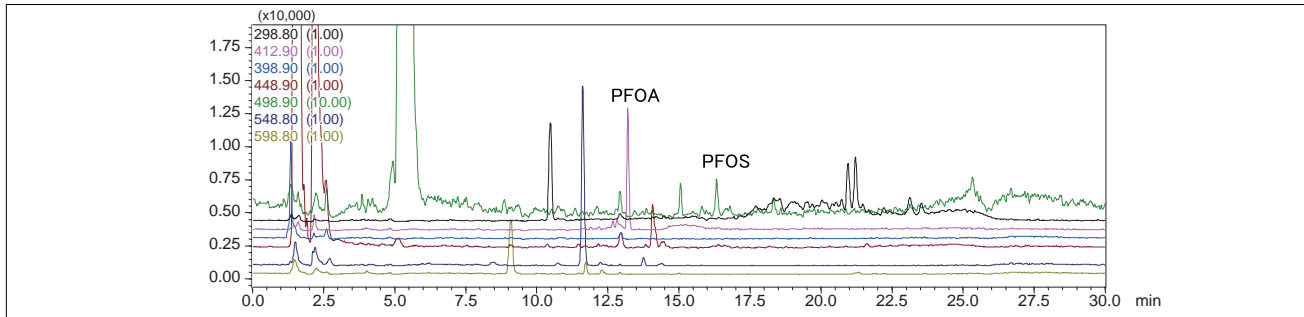


Fig. 7 布抽出液中のPFOAとPFOSのSIMクロマトグラム
SIM Chromatograms of PFOA and PFOS in The Extraction from Fabric

Fig. 8はProminence UFLC+LCMS-2020システムを使用したPFOA標準試料の分析例です。1分析10 minで高速高分離分析を行いました。高速分析でもインピュリティディレイ法は適用可能でした。ディレイカラム設置、未設置のPFOAのSIMクロマトグラムを示します。試料であるPFOAピーク (0.5 μg/L, 10 μL inj.) と不純物のPFOAピークが分離できていることがわかります (Fig. 8)。

Fig. 9にPFOAとPFOSの0.1~50 μg/L範囲での検量線を示します。いずれも寄与率0.9999以上の良好な直線性でした。また、LCMS-2020では0.1 μg/L濃度での面積値再現性 (n=6) がPFOAは%RSD 1.59, PFOSは1.26と良好であり、低濃度領域での再現性の良い分析が可能です。

このように新たに開発したQoQイオン光学系を採用し、卓越した感度と再現性、幅広い直線性を実現するLCMS-2020とインピュリティディレイ法により0.1 μg/LレベルのPFOA・PFOSの再現性の良い微量定量分析が可能です。

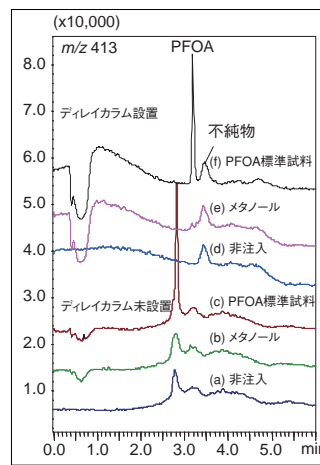


Fig. 8 PFOAのSIMクロマトグラム
SIM Chromatograms of PFOA

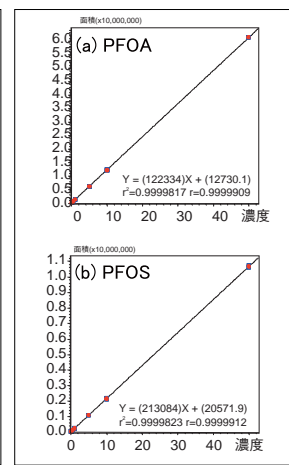


Fig. 9 PFOAとPFOSの検量線
Calibration Curves of PFOA and PFOS

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Delay Column	: Develosil Packed Column C30-UG-5 (35 mmL. × 4.0 mmI.D.)	, Shim-pack XR-ODS(30 mmL. × 3.0 mmI.D., 2.2 μm)
Analysis Column	: Shim-pack FC-ODS (150 mmL. × 2.0 mmI.D., 3 μm)	, Shim-pack XR-ODS (75 mmL. × 2.0 mmI.D., 2.2 μm)
Mobile Phase A	: 5 mmol/L Ammonium acetate-water	, ←
Mobile Phase B	: Acetonitrile	, ←
Time Program	: 25 %B (0 min) → 85 %B (20 min) → 25 %B (20.01 – 30 min)	, 25 %B (0 min) → 85 %B (4 – 5 min) → 25 %B (5.01 – 10 min)
Flow Rate	: 0.2 mL/min	, 0.4 mL/min
Injection Volume	: 5 μL	, 10 μL
Column Temperature	: 40 °C	, ←
MS	: LCMS-2010EV	, LCMS-2020
Probe Voltage	: -3.5 kV (ESI-Negative mode)	, ←
CDL Temperature	: 200 °C	, 250 °C
Block Heater Temperature	: 200 °C	, 450 °C
Nebulizing Gas Flow	: 1.5 L/min	, ←
CDL Voltage	: Default values	, ←
Q-array DC & RF Voltages	: Default values	, ←
Drying Gas Flow	: 10 L/min (0.1 MPa)	, 10 L/min
SIM Monitoring Ion	: m/z 298.80(L-PFBs), 412.90(PFOA), 398.90(L-PFHxS), 448.90(L-PFHpS), 498.90(PFOS)	, m/z 412.90(PFOA), 498.90(PFOS)
	498.90(PFOS), 548.80(ipPFNS), 598.80(L-PFDS)	

A 改訂版発行 : 2010年10月
初版発行 : 2009年10月

 島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

● 0120-131691 (携帯電話不可)
● 携帯電話専用番号 (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。