

オンラインSPEとLC-MS/MSを組み合わせた飲料水中のPFAS分析

Anja Grüning¹、前島 希²
1 Shimadzu Europa GmbH、2 株式会社島津製作所

ユーザーベネフィット

- ◆ 欧州飲用水指令 2020/2184¹⁾において対象となっている20種類を含む計44種類のPFASについて、ng/Lオーダーで高感度・高精度な分析が可能です。
- ◆ オンラインSPEシステムを用いることで前処理に必要な作業時間や溶媒を大幅に削減できます。

■はじめに

ペルフルオロアルキル化合物およびポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) は、1950年代以降広く使用されてきた4,000以上の有機フッ素化合物の総称です。これらの化合物は耐熱性、撥水性、耐油性、熱安定性、耐候性、紫外線耐性を持ち、化学的に非常に安定です。これらの特徴から防火剤、食品包装材、非粘着性コーティングなど幅広い用途に使用されています。PFASは自然界で分解されにくく、環境中で残留性があります。また生体蓄積性があり、飲料水を通じた人間への曝露が懸念されているため、飲料水中のPFAS分析が重要視されています。

このアプリケーションニュースでは欧州飲用水指令 2020/2184¹⁾で指定されている20種類のPFASに加え、24種類のPFASおよび23種類の安定同位体化合物を分析した手法についてご紹介します。オンラインSPEシステムを用いてサンプル濃縮およびクリーンアップの自動化を行いました。本システムを使用することにより、オフラインのサンプル調製と比較して溶媒や作業時間を大幅に削減可能です。

■サンプルと分析条件

44種類のPFAS標準物質および1つの内部標準物質 (IS) 混合標準液 (P/N: ISO 21675-LSS) はWellington Laboratoriesまたはneochemaから購入しました。これらはメタノールで希釈し、各化合物が1 ng/μLとなる混合液を調製しました。これをさらに希釈し、終濃度が0.5 ng/Lから100 ng/Lになるよう市販の飲料水 (ペットボトル入り、硬水) に添加しました。市販の飲料水はPFASが目立って検出されなかったものを選びました。ブランクを除くすべてのサンプルには、終濃度が20 ng/LとなるようISを添加しました。

本メソッドでは濃縮やクリーンアップといった前処理操作を必要としないため、用意したサンプルはそのままオンラインSPEシステムへ注入しました。分析はトリプル四重極質量分析計LCMS-8060NXおよび超高速液体クロマトグラフNexera™ X3 UHPLCシステムを組み合わせて行いました。分析条件を表1に示します。本システムを用いることにより日常的な水質検査の高速・高感度で堅牢な分析が可能です。

PFASは溶媒やガラス器具、ピペット、LC-MS/MSシステムの配管や脱気装置など、前処理環境や分析装置から混入する可能性があります。分析装置由来のPFASについては、短いC18カラムをディレイカラムとして使用することにより分析結果への影響を抑えることが可能です。ディレイカラムはSUS配管を用いてミキサーとバルブの間 (Delay column 1)、ミキサーとオートサンプラーの間 (Delay column 2) にそれぞれ接続します (図1)。ディレイカラムによりシステム由来のPFASの溶出時間が遅くなり、サンプル中のPFASと分離することが可能です。また、長鎖PFASの吸着を最小限に抑えるためバイアルにはLabTotal Vial for LCを、キャップ由来のPFASの混入を避けるためキャップにはアルミニウムのセプタムを採用したものを使用しました (表2)。

表1 分析条件

Mass Spectrometer	: LCMS-8060NX
Ionization	: Electrospray Ionization (ESI), negative
Interface Voltage	: -1 kV
Focus Voltage	: -2 kV
Heating Gas	: 15 L/min
DL Temp.	: 150 °C
Interface Temp.	: 300 °C
Nebulizing Gas	: 3 L/min
Drying Gas	: 3 L/min
Heat Block	: 400 °C
Dwell-/Pause-time	: 4 (3 for IS) / 1 msec
CID	: 270 kPa
UHPLC system	: Nexera X3
Pump A (Analytical)	: 2 mM ammonium acetate in H ₂ O
Pump B (Analytical)	: 10 mM ammonium acetate in Methanol
Pump C (Trap)	: H ₂ O + modifier (sample loading)
Pump D (Trap)	: Methanol (washing of SPE and delay column)
Analytical column	: Shim-pack Scepter™ C18-120 (50 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μm) ^{*1}
Delay column 1, 2	: Shim-pack™ GIST-HP C18-AQ (30 mm x 3.0 mm I.D., 3 μm) ^{*2}
Trap column	: EVOLUTE Express ABN on-line SPE cartridge (30 mm x 2.1 mm I.D., Biotage) ^{*3}
Injection Volume	: 1 mL
Cooler temperature	: 15 °C
Column Oven	: 50 °C

*1 P/N: 227-31012-03

*2 P/N: 227-30766-01

*3 P/N: OSPE-620-32150

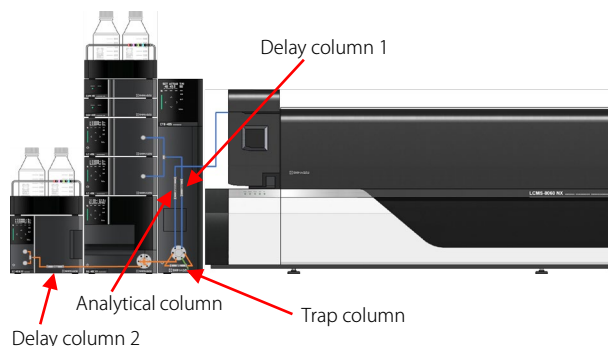


図1 LCMS™-8060NXとNexera™ X3 UHPLCシステム

表2 分析に使用したバイアルとキャップ

Vial	: Shimadzu LabTotal Vial for LC (glass, clear, 1.5 mL) ^{*4}
Cap	: Screw Caps for 1.5 ml Vials

Cap material: PP, Septum material: aluminum^{*5}

*4 P/N: 227-34001-01

*5 P/N: 961-10030-31

■ 定量範囲と直線性

分析はMRMモードで行い、15分以内に完了するメソッドを使用しました。PFBA、PFMPA、PFMBA、HPFHpAを除くすべての化合物で2つ以上のトランジションを設定しました(表3)。検量線は内部標準法を使用して作成しました(重みづけ: 1/C)。検量線は0.5 ng/L (いくつかの化合物については

1 ng/Lまたは2.5 ng/L) から100 ng/L (PFNSについては50 ng/L) の範囲で良好な直線性を示し、R²はすべての化合物で0.99以上となりました。34/44種類 (77.3%) の化合物で0.5 ng/Lからと非常に高感度な定量を達成しました(表3)。また、いくつかの化合物について検量線と1 ng/LにおけるMSクロマトグラムを図2に示します。

表3 MRM条件および各化合物の範囲

Acronym	RT	Type	Quantifier	Qualifier	ISTD	Calibration range (ng/L)	R ²
10:2 FTS	9.64	Target	627.00>607.00	627.00>80.90	PFDoDA-IS	1 - 100	0.9953
11Cl-PF3OUdS	9.47	Target	630.90>451.05	630.90>82.95	PFDoDA-IS	0.5 - 100	0.9958
3:7-DMPFOA	8.80	Target	469.00>269.00	469.00>219.05	PFNA-IS	0.5 - 100	0.9975
4:2 FTS	6.81	Target	327.10>307.00	327.10>80.95	PFHxA-IS	0.5 - 100	0.9995
6:2 FTS	8.11	Target	427.10>407.00	427.10>80.90	6:2 FTS-IS	0.5 - 100	0.9994
6:2 FTS-IS	8.11	ISTD	428.90>408.90	428.90>80.95	----	----	----
8:2 diPAP	10.60	Target	989.10>543.15	989.10>96.95	8:2 diPAP-IS	2.5 - 100	0.9914
8:2 diPAP-IS	10.60	ISTD	992.80>96.85	992.80>544.90	----	----	----
8:2 FTS	9.00	Target	527.10>507.00	527.10>80.90	8:2 FTS-IS	1 - 100	0.9989
8:2 FTS-IS	8.99	ISTD	529.00>508.95	529.00>80.95	----	----	----
9Cl-PF3ONS	8.83	Target	530.90>351.10	530.90>82.90	PFOS-IS	0.5 - 100	0.9984
DONA	7.68	Target	377.10>251.00	377.10>84.95	PFHpA-IS	0.5 - 100	0.9967
FOUEA/8:2 FTUCA	8.74	Target	457.10>393.20	457.10>343.05	FOUEA-IS	0.5 - 100	0.9980
FOUEA-IS	8.74	ISTD	459.00>394.05	459.00>344.00	----	----	----
H4PFUNA	9.13	Target	491.10>367.20	491.10>387.05	PFOS-IS	1 - 100	0.9980
HPFHpA	6.55	Target	345.10>281.00	----	PFHpA-IS	0.5 - 100	0.9982
N-Et-FOSA	10.17	Target	526.00>169.05	526.00>219.05	N-Et-FOSA-IS	0.5 - 100	0.9995
N-Et-FOSAA	9.35	Target	584.00>419.00	584.00>526.00	N-Et-FOSAA-IS	0.5 - 100	0.9974
N-Et-FOSAA-IS	9.34	ISTD	589.00>419.10	589.00>530.90	----	----	----
N-Et-FOSA-IS	10.16	ISTD	531.10>169.00	531.10>219.20	----	----	----
NFDHA	6.75	Target	201.00>84.95	295.10>201.00	PFHxA-IS	0.5 - 100	0.9980
N-Me-FOSA	9.98	Target	511.90>169.00	511.90>219.05	N-Me-FOSA-IS	0.5 - 100	0.9956
N-Me-FOSAA	9.18	Target	569.90>418.95	569.90>512.15	N-Me-FOSAA-IS	0.5 - 100	0.9973
N-Me-FOSAA-IS	9.17	ISTD	572.90>419.10	572.90>515.10	----	----	----
N-Me-FOSA-IS	9.97	ISTD	515.00>169.00	515.00>219.00	----	----	----
PEESA	6.54	Target	315.00>135.00	315.00>82.90	PFHxA-IS	0.5 - 100	0.9941
PFBA*	4.76	Target	213.00>169.00	----	PFBA-IS	1 - 100	0.9993
PFBA-IS	4.75	ISTD	216.90>172.00	----	----	----	----
PFBS*	6.14	Target	299.00>79.90	299.00>98.90	PFBS-IS	0.5 - 100	0.9996
PFBS-IS	6.14	ISTD	301.90>79.80	301.90>98.80	----	----	----
PFDA*	8.99	Target	513.00>469.00	513.00>219.05	PFDA-IS	0.5 - 100	0.9975
PFDA-IS	9.00	ISTD	519.00>473.90	519.00>219.00	----	----	----
PFDoA / PFDoDA*	9.62	Target	613.00>568.95	613.00>169.10	PFDoDA-IS	0.5 - 100	0.9981
PFDoDA-IS	9.62	ISTD	614.90>570.10	614.90>269.10	----	----	----
PFDoS / PFDoDS*	9.85	Target	699.00>98.90	699.00>79.90	PFDoDA-IS	1 - 100	0.9908
PFDS*	9.31	Target	598.80>79.95	598.80>98.85	PFDoDA-IS	1 - 100	0.9995
PFHpA*	7.59	Target	363.10>319.00	363.10>169.00	PFHpA-IS	0.5 - 100	0.9979
PFHpA-IS	7.59	ISTD	367.00>322.10	367.00>169.00	----	----	----
PFHpS*	8.17	Target	448.90>79.90	448.90>98.90	PFHxS-IS	0.5 - 100	0.9981
PFHxA*	6.89	Target	313.10>269.00	313.10>119.00	PFHxA-IS	0.5 - 100	0.9988
PFHxA-IS	6.88	ISTD	317.90>273.00	317.90>120.10	----	----	----
PFHxDA	10.46	Target	813.00>769.00	813.00>169.00	PFHxDA-IS	2.5 - 100	0.9943
PFHxDA-IS	10.45	ISTD	814.90>769.90	814.90>369.00	----	----	----
PFHxS*	7.64	Target	398.90>79.95	398.90>98.90	PFHxS-IS	0.5 - 100	0.9985
PFHxS-IS	7.64	ISTD	402.00>79.90	402.00>98.80	----	----	----
PFMBA	6.27	Target	279.10>84.95	----	PFPeA-IS	0.5 - 100	0.9987
PFMPA	5.21	Target	228.90>84.95	----	PFBA-IS	0.5 - 100	0.9995
PFNA*	8.61	Target	463.00>418.95	463.00>219.00	PFNA-IS	0.5 - 100	0.9996
PFNA-IS	8.61	ISTD	471.90>427.00	471.90>223.00	----	----	----
PFNS*	8.98	Target	549.10>79.90	549.10>98.90	PFUnDA-IS	0.5 - 50	0.9947
PFOA*	8.14	Target	413.20>369.00	413.20>169.05	PFOA-IS	0.5 - 100	0.9967
PFOA-IS	8.14	ISTD	421.00>376.10	421.00>172.00	----	----	----
PFQcDA / PFODA	10.75	Target	913.00>868.95	913.00>169.00	PFHxDA-IS	1 - 100	0.9965
PFOS*	8.61	Target	498.90>79.90	498.90>98.90	PFOS-IS	0.5 - 100	0.9981
PFOSA / FOSA	9.31	Target	497.90>77.90	497.90>478.15	FOSA-IS	0.5 - 100	0.9974
PFOSA-IS	9.31	ISTD	505.90>78.00	505.90>172.00	----	----	----
PFOS-IS	8.60	ISTD	506.90>79.90	506.90>98.80	----	----	----
PFPeA / PFPA*	5.94	Target	263.10>219.00	263.10>69.10	PFPeA-IS	0.5 - 100	0.9991
PFPeA-IS	5.95	ISTD	267.90>223.00	267.90>69.10	----	----	----
PFPeS / PFPS*	6.99	Target	349.20>79.95	349.20>98.95	PFHxS-IS	0.5 - 100	0.9978
PFTeDA	10.10	Target	713.00>669.05	713.00>169.05	PFTeDA-IS	0.5 - 100	0.9967
PFTeDA-IS	10.10	ISTD	714.90>670.00	714.90>368.90	----	----	----
PFTrDA*	9.88	Target	663.00>619.00	663.00>169.00	PFDoDA-IS	0.5 - 100	0.9988
PFTrDS*	10.07	Target	749.00>99.10	749.00>79.90	PFDoDA-IS	1 - 100	0.9915
PFUnDA*	9.33	Target	563.00>518.95	563.00>269.05	PFUnDA-IS	0.5 - 100	0.9947
PFUnDA-IS	9.33	ISTD	570.00>524.90	570.00>268.90	----	----	----
PFUnS / PFUnDS*	9.60	Target	649.00>79.95	649.00>98.95	PFDoDA-IS	0.5 - 100	0.9962

* PFAS requested in EU directive 2020/2184 on the quality of water intended for human consumption

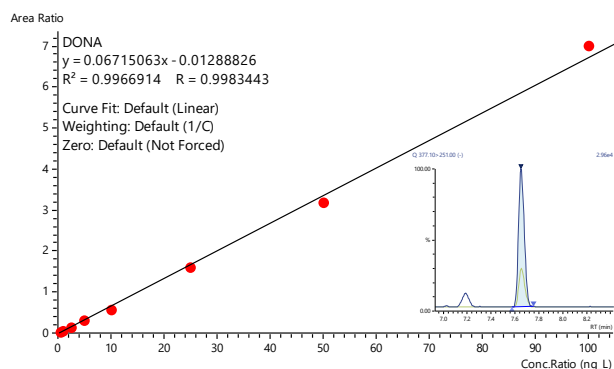
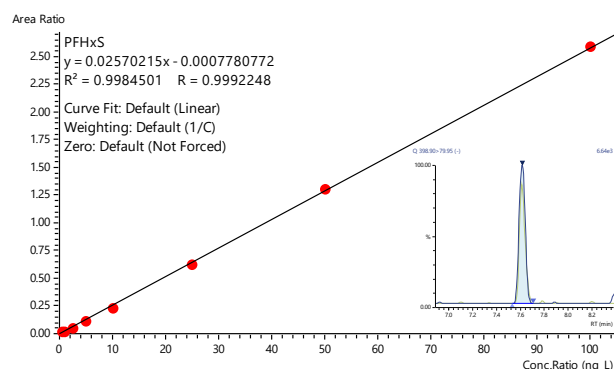
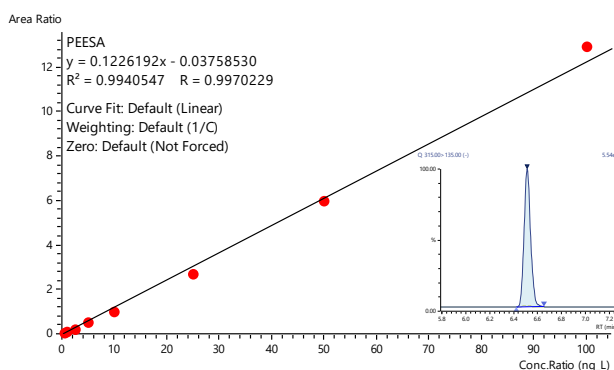
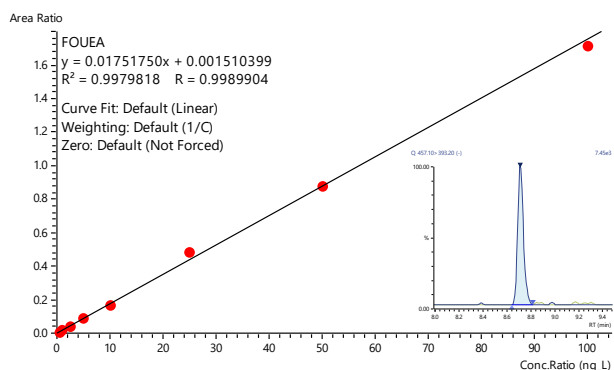
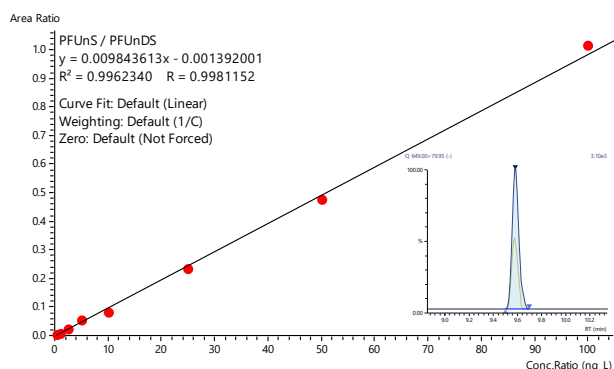
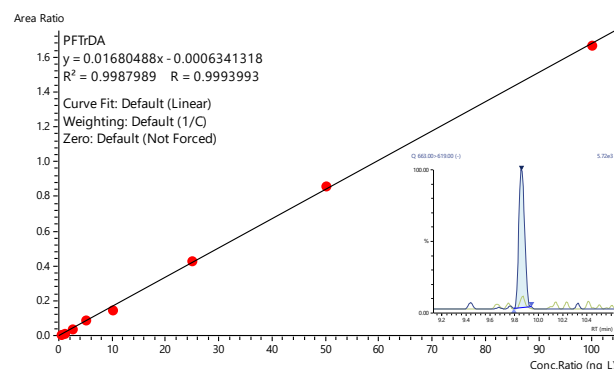
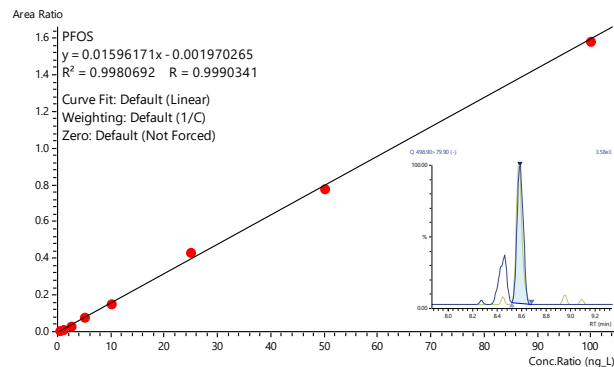
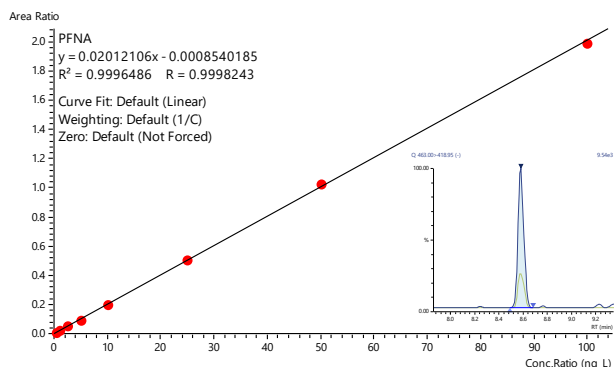
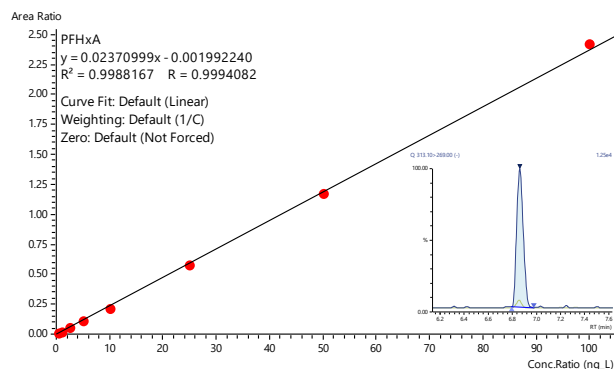
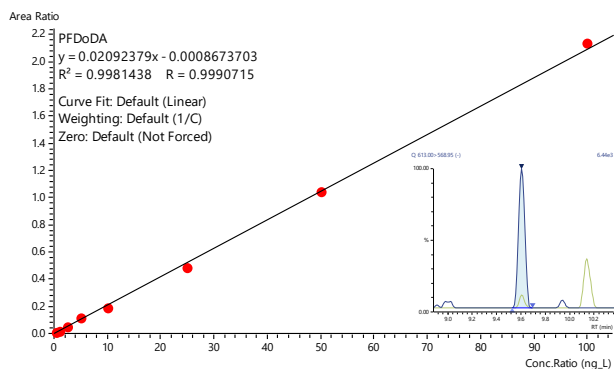


図2 0.5~100 ng/Lの検量線と1 ng/LにおけるMSクロマトグラムの例

■繰り返し再現性

繰り返し再現性を検証するため、5 ng/Lおよび25 ng/Lの2点のコントロールサンプルを3回ずつ分析しました。結果を表4に示します。これらの分析において、相対標準偏差(%RSD)が20%以下となった化合物は5 ng/Lで41/44種類、25 ng/Lで44/44種類でした。また、正確さが70~120%以内となった化合物は5 ng/Lで42/44種類、25 ng/Lで44/44種類でした。

■まとめ

本アプリケーションニュースでは前処理が不要なオンラインSPEとLC-MS/MSを組み合わせたシステムを用い、市販の飲料水中の44種類のPFASと23種類のISを分析した例を紹介しました。オンラインSPEを装備したLCMS-8060NXとNexera X3 UHPLCシステムを使用することで、日々の前処理に必要な時間を削減しつつ非常に堅牢で高感度な分析が可能であることを実証しました。

表4 QCサンプルの繰り返し再現性

Acronym	QC low (5 ng/L)						QC high (25 ng/L)					
	QC L1 (ng/L)	QC L2 (ng/L)	QC L3 (ng/L)	Mean (n=3, ng/L)	Accuracy (n=3, %)	%RSD (n=3, %)	QC H1 (ng/L)	QC H2 (ng/L)	QC H3 (ng/L)	Mean (n=3, ng/L)	Accuracy (n=3, %)	%RSD (n=3, %)
10:2 FTS	5.31	5.46	5.04	5.27	105.39	4.10	26.11	28.41	21.79	25.44	101.75	13.22
11Cl-PF3OUdS	5.19	4.62	4.11	4.64	92.76	11.68	21.67	24.83	20.43	22.31	89.24	10.18
3.7-DMPFOA	4.77	4.08	4.37	4.41	88.13	7.80	19.91	21.29	21.28	20.83	83.30	3.82
4:2 FTS	4.72	4.73	4.57	4.67	93.46	1.83	25.11	24.93	25.78	25.27	101.09	1.76
6:2 FTS	4.98	4.75	5.55	5.09	101.87	8.06	26.79	26.17	25.34	26.10	104.40	2.79
8:2 diPAP	3.61	4.45	4.71	4.26	85.10	13.56	26.08	20.85	19.04	21.99	87.96	16.61
8:2 FTS	6.90	5.43	5.53	5.95	119.03	13.78	25.13	26.86	28.41	26.80	107.20	6.11
9Cl-PF3ONS	4.98	4.29	4.29	4.52	90.40	8.77	24.43	24.36	21.26	23.35	93.40	7.74
DONA	4.67	4.78	4.48	4.64	92.81	3.28	23.23	24.12	25.08	24.14	96.57	3.83
FOSA	4.60	4.78	4.68	4.69	93.70	1.92	25.59	25.52	23.74	24.95	99.80	4.20
FOUEA	4.02	4.65	4.87	4.51	90.29	9.76	24.58	25.10	25.88	25.19	100.76	2.60
H4PFUNA	5.21	4.82	5.57	5.20	104.03	7.20	27.56	25.61	24.41	25.86	103.44	6.14
HPFHpA	5.23	5.33	4.92	5.16	103.19	4.19	26.32	26.94	27.49	26.92	107.66	2.19
PFDoS	4.56	4.07	4.22	4.28	85.59	5.89	21.13	24.80	17.95	21.29	85.18	16.08
PFTrDS	4.17	5.92	3.88	4.66	93.08	23.76	20.06	19.47	21.95	20.49	81.98	6.30
N-Et-FOSA	4.86	4.54	4.24	4.55	90.99	6.81	24.91	26.51	23.24	24.89	99.54	6.59
N-Et-FOSAA	4.22	4.80	3.62	4.21	84.23	13.98	24.67	21.96	27.96	24.86	99.46	12.08
NFDHA	4.63	4.67	4.29	4.53	90.59	4.61	24.04	23.64	24.43	24.04	96.15	1.64
N-Me-FOSA	4.56	5.25	5.10	4.97	99.38	7.27	24.63	25.58	21.90	24.04	96.15	7.96
N-Me-FOSAA	4.83	5.27	6.04	5.38	107.62	11.34	27.48	24.10	24.80	25.46	101.85	7.02
PEESA	4.29	4.42	4.36	4.36	87.13	1.58	21.60	22.57	22.86	22.34	89.38	2.95
PFBA	4.75	4.86	4.53	4.71	94.28	3.61	25.02	24.36	24.09	24.49	97.97	1.95
PFBS	4.71	4.97	4.60	4.76	95.24	3.99	24.31	24.92	23.97	24.40	97.60	1.97
PFDA	5.26	5.72	5.29	5.42	108.52	4.74	23.81	27.11	26.51	25.81	103.24	6.82
PFDODA	5.01	4.93	4.10	4.68	93.63	10.88	24.84	24.84	21.72	23.80	95.19	7.58
PFDS	5.01	6.32	6.85	6.06	121.14	15.67	24.35	28.56	24.29	25.73	102.93	9.51
PFHpA	4.91	4.66	4.50	4.69	93.81	4.44	24.46	25.97	26.63	25.69	102.75	4.33
PFHpS	5.13	4.99	5.02	5.05	100.91	1.50	25.69	24.81	25.64	25.38	101.51	1.95
PFHxA	4.81	4.70	4.45	4.65	93.13	3.97	23.93	24.39	24.14	24.15	96.61	0.95
PFHxDA	3.13	4.78	3.06	3.66	73.11	26.60	23.96	24.88	24.16	24.33	97.33	1.99
PFHxS	4.65	4.86	4.81	4.77	95.43	2.34	24.97	24.94	25.54	25.15	100.60	1.34
PFMBA	4.70	4.66	4.97	4.78	95.56	3.42	25.40	25.02	24.38	24.93	99.73	2.06
PFMPA	4.69	4.92	4.85	4.82	96.37	2.49	25.60	25.23	25.00	25.28	101.10	1.19
PFNA	4.68	4.78	4.45	4.64	92.78	3.61	21.94	24.48	24.36	23.59	94.38	6.09
PFNS	4.72	5.56	5.65	5.31	106.15	9.69	27.02	26.94	27.99	27.32	109.26	2.13
PFOA	4.65	4.92	4.78	4.78	95.62	2.84	24.01	23.77	22.88	23.55	94.21	2.53
PFODA	3.93	5.92	5.34	5.06	101.28	20.21	24.63	28.41	26.33	26.46	105.82	7.16
PFOS	4.15	4.87	5.30	4.77	95.46	12.24	25.73	25.38	24.68	25.26	101.06	2.12
PFPeA	4.69	4.76	4.83	4.76	95.20	1.40	25.35	24.92	24.75	25.01	100.03	1.25
PFPeS / PFPS	4.62	4.68	4.97	4.76	95.13	3.90	23.74	24.11	25.88	24.58	98.31	4.66
PFTeDA	4.65	3.67	3.85	4.06	81.10	12.84	25.32	23.47	19.60	22.80	91.19	12.81
PFTTrDA	4.64	4.18	3.93	4.25	85.08	8.43	24.77	23.64	22.32	23.58	94.31	5.20
PFUnDA	4.25	4.24	4.71	4.40	88.00	6.13	25.75	24.69	23.37	24.60	98.42	4.85
PFUnS / PFUnDS	4.12	3.51	2.84	3.49	69.85	18.35	22.83	25.70	17.16	21.90	87.59	19.86

<参考文献>

- 1) DIRECTIVE (EU) 2020/2184 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption

LCMS、Nexera、Shim-pack ScepterおよびShim-packは、株式会社島津製作所またはその関係会社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
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

初版発行：2023年11月
 05-SCA-210-065A-JP A改訂版発行：2023年12月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

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。
 本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
 本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

関連製品

一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



> LCMS-8060NX

トリプル四重極質量分析計



> LCMS-TQ RX シリーズ

トリプル四重極質量分析計

関連分野

> Water

> 有機フッ素化合物
(PFAS)

> 価格お問い合わせ

> 製品お問い合わせ

> 技術お問い合わせ

> その他お問い合わせ