

Application News

高速液体クロマトグラフ質量分析計 LCMS™-8050RX

トリプル四重極LC/MS/MSを用いた 水道水中のPFAS40成分の一斉分析

東 祐衣、岩佐 奈実

ユーザーベネフィット

- ◆ PFAS40成分を20分で分析でき、感度を損なわずに多成分の一斉分析が可能です。
- ◆ PFOA、PFOS、PFHxS、PFNAなどの多くの化合物で0.2 ng/L（検水濃度）まで定量可能です。
- ◆ 水道水の添加回収試験でも良好な回収率と再現性を示し、安定した精度の高い結果を得ることができます。

はじめに

ペルフルオロアルキルおよびポリフルオロアルキル物質（PFAS）は、汎用性が高く、幅広い用途で使用されていますが、非常に安定で分解しづらい構造のため、環境中に蓄積しやすく、人体への影響が懸念されています。そして、アメリカ合衆国の環境保護庁（EPA）や欧州化学品庁（ECHA）などが、近年PFASに関する規制を強化するための取り組みを行っています。このようにPFAS規制は年々強化されており、規制対象となる化合物も増加し続けています。そのため、多成分のPFASを安定的に一斉分析対応する分析手法が有用です。

本稿では、水道水中のPFAS40成分（表1）をターゲット化合物として、自動前処理後に一斉分析した結果をご紹介します。標準試料の測定と水道水試料の添加回収試験において良好な結果を示しました。

表1 ターゲット化合物一覧

#	化合物名	サンプルタイプ	#	化合物名	サンプルタイプ
1	PFBA	Target	41	13C4-PFBA	EIS
2	PFPeA	Target	42	13C5-PFPeA	EIS
3	PFHxA	Target	43	13C5-PFHxA	EIS
4	PFHpA	Target	44	13C4-PFHpA	EIS
5	PFOA	Target	45	13C8-PFOA	EIS
6	PFNA	Target	46	13C9-PFNA	EIS
7	PFDA	Target	47	13C6-PFDA	EIS
8	PFUnA	Target	48	13C7-PFUnA	EIS
9	PFDoA	Target	49	13C2-PFDoA	EIS
10	PFTeDA	Target	50	13C2-PFTeDA	EIS
11	PFTeDA	Target	51	13C3-PFBS	EIS
12	PFBS	Target	52	13C3-PFHxS	EIS
13	PFPeS	Target	53	13C8-PFOS	EIS
14	PFHxS	Target	54	13C2-4:2FTS	EIS
15	PFHpS	Target	55	13C2-6:2FTS	EIS
16	PFOS	Target	56	13C2-8:2FTS	EIS
17	PFNS	Target	57	13C8-PFOSA	EIS
18	PFDS	Target	58	D3-NMeFOSA	EIS
19	PFDoS	Target	59	D5-NEtFOSA	EIS
20	4:2FTS	Target	60	D3-NMeFOSAA	EIS
21	6:2FTS	Target	61	D5-NEtFOSAA	EIS
22	8:2FTS	Target	62	D7-NMeFOSE	EIS
23	PFOSA	Target	63	D9-NEtFOSE	EIS
24	NMeFOSA	Target	64	13C3-HFPO-DA	EIS
25	NEtFOSA	Target			
26	NMeFOSAA	Target			
27	NEtFOSAA	Target			
28	NMeFOSE	Target			
29	NEtFOSE	Target			
30	HFPO-DA	Target			
31	ADONA	Target			
32	9CI-PF3ONS	Target			
33	11CI-PF3OUdS	Target			
34	3:3 FTCA	Target			
35	5:3 FTCA	Target			
36	7:3 FTCA	Target			
37	PFEESA	Target			
38	PFMPA	Target			
39	PFMBA	Target			
40	NFDHA	Target			

LCMS-8050RX

分析には、トリプル四重極質量分析計LCMS-8050RX（図1）を使用しました。LCMS-TQ RX シリーズは従来機からの特徴であるUF Technologyにより高感度と高速性はそのままに、新たにCoreSpray技術を搭載することで、従来機よりもネブライザーフローの均一性が向上し、より安定性の高い測定を可能にしました。



図1 LCMS™-8050RX

前処理

水道水試料の前処理では、混合内部標準溶液（EIS）を20μL添加後、陰イオン交換の固相カラムを用いた固相抽出を行いました。固相カラムからの溶出液を窒素ガスにより濃縮した後、メタノールで定容して1000倍濃縮して分析しました。図2に水道水の前処理フローを示します。今回はアクアトレース（ジーエルサイエンス株式会社）を用いてコンディショニングから濃縮まで自動で行いました。

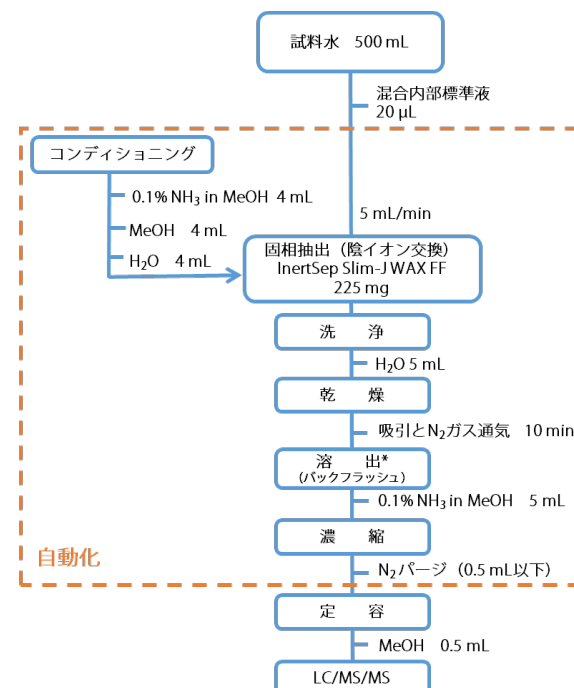


図2 前処理フロー

(*溶出時にバックフラッシュで溶出するため、固相カラムを手動で反転)

■ 分析条件

HPLC条件とMS条件を表2に示します。PFASは、システムや移動相などから溶出することがあるため注意が必要です。

今回、システム由来のPFAS汚染の影響を抑えるために、ミキサーとオートサンプラーの間にディレイカラムを取り付けました。また、移動相にはPFOS・PFOA分析用の試薬を使用しました。

表2 分析条件

UHPLC (Nexera™-X3 System)		MS (LCMS-8050RX)	
Analytical Column	: Shim-pack™ GIST-HP C18 (50 mm × 2.1 mm I.D., 3 μm, P/N: 227-30039-02)	Ionization Mode	: ESI (Negative mode) MRM
Solvent Delay Column	: Shim-pack GIST C18 (50 mm × 3.0 mm I.D., 5 μm, P/N 227-30015-03)	Probe Voltage	: -1 kV
Mobile phase A	: 2 mM Ammonium Acetate in 5 % (v/v) Acetonitrile in reagent water	Nebulizing gas	: 3 L/min
Mobile phase B	: Acetonitrile	Drying gas flow	: 5 L/min
Gradient Program	: B 5 % – 22 % (2.3 – 5.8 min) – 50 % (8.5 – 10.5 min) – 75 % (12.0-13.0 min) – 80 % (13.5 min) – 95 % (13.51-16.5 min) – 5 % (16.51-20.00 min)	Heating gas flow	: 15 L/min
Flow rate	: 0.4 mL/min	DL temp.	: 200 °C
Column temp.	: 40 °C	Block heater temp.	: 300 °C
Injection volume	: 2 μL	Interface temp.	: 190 °C
Run Time	: 20 min	Probe position	: +1 mm
		MRM transition	: 表3参照

■ 標準試料の測定

標準試料は表3に示す通りCS1～CS7の濃度（検水濃度相当で記載）に調製し、各濃度n=5で測定しました。図3に今回ターゲット化合物としたPFAS40成分のCS1濃度でのMRMクロマトグラム示します。また、CS1とCS3の面積値再現性を図4に示します*。CS1は87.5 %の化合物で併行精度（面積値%RSD）<20 %でした。CS3は全ての化合物で併行精度（面積値%RSD）<10 %となり良好な再現性を示しました。

今回は、EPA Method 1633¹⁾を参考にして検量線全体のレスポンスファクター(RF)の精度（RF%RSD）で直線性を評価しました。RFの算出には式1を使用しました。その結果を図5に示します。PFAS40成分の内全化合物でRFの精度（RF%RSD）<20 %となり良好な結果を得ることができました。さらに34成分は精度（RF%RSD）<10 %でした。

$$RF = \frac{\text{ターゲット化合物の面積}}{\text{EISの面積}} \times \frac{\text{注入されたEISの濃度}}{\text{注入されたターゲット化合物の濃度}}$$

式1 レスポンスファクター（RF）の算出式

* 標準試料の測定と水道水への添加回収試験共に、直鎖と分岐鎖の両方を合計してターゲット化合物の面積値を算出しました。

表3-1 定量イオン・確認イオンと標準試料濃度(Target)

#	化合物名	サンプルタイプ	ISTDグループ	保持時間	定量イオン m/z	確認イオン m/z	濃度（検水濃度、ng/L）						
							CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
1	PFBA	Target	1	2.024	213.00>169.00	----	0.8	2	5	10	20	50	250
2	PFPeA	Target	2	3.57	263.00>219.00	263.00>69.00	0.4	1	2.5	5	10	25	125
3	PFHxA	Target	3	4.906	312.95>269.00	312.95>119.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
4	PFHpA	Target	4	7.708	362.95>319.00	362.95>169.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
5	PFOA	Target	5	8.64	412.95>369.00	412.95>169.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
6	PFNA	Target	6	9.119	462.95>418.95	462.95>219.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
7	PFDA	Target	7	9.511	512.95>468.95	512.95>219.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
8	PFUnA	Target	8	9.901	562.95>518.95	562.95>269.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
9	PFDoA	Target	9	10.461	612.95>568.95	612.95>319.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
10	PFTeDA	Target	9,10の平均	11.345	662.95>618.95	662.95>168.90	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
11	PFTeDA	Target	10	12.237	712.95>668.95	712.95>168.90	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
12	PFBS	Target	11	4.841	298.95>79.95	298.95>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
13	PFPeS	Target	12	7.766	348.95>79.95	348.95>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
14	PFHxS	Target	12	8.776	398.95>79.95	398.95>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
15	PFHpS	Target	13	9.294	448.95>79.95	448.95>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
16	PFOS	Target	13	9.709	498.95>79.95	498.95>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
17	PFNS	Target	13	10.2	548.95>79.95	548.95>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
18	PFDS	Target	13	10.956	598.90>79.95	598.90>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
19	PFDoS	Target	13	12.524	698.90>79.95	698.90>98.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
20	4:2FTS	Target	14	4.404	326.95>306.95	326.95>80.90	0.8	2	5	10	20	50	250
21	6:2FTS	Target	15	8.398	426.95>406.95	426.95>80.90	0.8	2	5	10	20	50	250
22	8:2FTS	Target	16	9.323	526.95>506.95	526.95>80.90	0.8	2	5	10	20	50	250
23	PFOSA	Target	17	11.438	497.95>77.95	497.95>477.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
24	NMeFOSA	Target	18	13.178	511.95>219.00	511.95>169.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
25	NEtFOSA	Target	19	13.475	526.00>219.00	526.00>169.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
26	NMeFOSAA	Target	20	9.491	569.95>418.95	569.95>482.95	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
27	NEtFOSAA	Target	21	9.647	584.00>418.95	584.00>526.00	0.2	0.5	1.25	2.5	5	12.5	62.5
28	NMeFOSE	Target	22	13.016	616.00>59.00	----	2	5	12.5	25	50	125	625
29	NEtFOSE	Target	23	13.305	630.00>59.00	----	2	5	12.5	25	50	125	625
30	HFPO-DA	Target	24	5.693	285.00>169.00	285.00>185.00	0.8	2	5	10	20	50	250
31	ADONA	Target	24	8.209	376.95>251.00	376.95>85.00	0.8	2	5	10	20	50	250
32	9CI-PF3ONS	Target	24	10.032	530.90>350.95	532.90>352.95	0.8	2	5	10	20	50	250
33	11CI-PF3OUs	Target	24	11.728	630.90>450.95	632.90>452.95	0.8	2	5	10	20	50	250
34	3:3 FTCA	Target	2	2.937	241.00>177.00	241.00>117.00	1	2.5	6.25	12.5	25	62.5	312.5
35	5:3 FTCA	Target	3	6.076	341.00>237.00	341.00>217.00	5	12.5	31.25	62.5	125	312.5	1563
36	7:3 FTCA	Target	3	8.952	441.00>317.00	441.00>337.00	5	12.5	31.25	62.5	125	312.5	1563
37	PFEESA	Target	3	5.943	314.95>135.00	314.95>82.95	0.4	1	2.5	5	10	25	125
38	PFMPA	Target	2	2.681	228.95>85.00	----	0.4	1	2.5	5	10	25	125
39	PFMBA	Target	2	3.916	278.95>85.00	----	0.4	1	2.5	5	10	25	125
40	NFDHA	Target	3	4.715	294.95>201.00	294.95>85.00	0.4	1	2.5	5	10	25	125

表3-2 定量イオン・確認イオンと標準試料調製濃度 (EIS)

#	化合物名	サンプル タイプ	ISTD グループ	保持時間	定量イオン <i>m/z</i>	確認イオン <i>m/z</i>	濃度 (検水濃度、ng/L)						
							CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6	CS7
41	13C4-PFBA	EIS	1	2.025	217.00>172.00	217.00>172.00	80	80	80	80	80	80	80
42	13C5-PFPeA	EIS	2	3.568	268.00>223.00	268.00>223.00	40	40	40	40	40	40	40
43	13C5-PFHxA	EIS	3	4.904	318.00>273.00	318.00>120.00	20	20	20	20	20	20	20
44	13C4-PFHpA	EIS	4	7.707	367.00>322.00	367.00>322.00	20	20	20	20	20	20	20
45	13C8-PFOA	EIS	5	8.64	421.00>376.00	421.00>376.00	20	20	20	20	20	20	20
46	13C9-PFNA	EIS	6	9.119	472.00>427.00	472.00>427.00	10	10	10	10	10	10	10
47	13C6-PFDA	EIS	7	9.51	519.00>474.00	519.00>474.00	10	10	10	10	10	10	10
48	13C7-PFUnA	EIS	8	9.899	570.00>525.00	570.00>525.00	10	10	10	10	10	10	10
49	13C2-PFDoA	EIS	9	10.458	615.00>569.95	615.00>569.95	10	10	10	10	10	10	10
50	13C2-PFTeDA	EIS	10	12.236	714.95>669.95	714.95>669.95	10	10	10	10	10	10	10
51	13C3-PFBS	EIS	11	4.835	301.95>79.95	301.95>98.95	20	20	20	20	20	20	20
52	13C3-PFHxS	EIS	12	8.775	401.95>79.95	401.95>98.95	20	20	20	20	20	20	20
53	13C8-PFOS	EIS	13	9.71	506.95>79.95	506.95>98.90	20	20	20	20	20	20	20
54	13C2-4:2FTS	EIS	14	4.405	329.00>308.95	329.00>80.90	40	40	40	40	40	40	40
55	13C2-6:2FTS	EIS	15	8.397	428.95>408.95	428.95>80.90	40	40	40	40	40	40	40
56	13C2-8:2FTS	EIS	16	9.323	528.95>508.95	528.95>80.90	40	40	40	40	40	40	40
57	13C8-PFOSA	EIS	17	11.438	505.95>77.95	505.95>77.95	20	20	20	20	20	20	20
58	D3-NMeFOSA	EIS	18	13.174	515.00>219.00	515.00>168.90	20	20	20	20	20	20	20
59	D5-NEtFOSA	EIS	19	13.467	531.00>219.00	531.00>168.90	20	20	20	20	20	20	20
60	D3-NMeFOSAA	EIS	20	9.489	573.00>418.95	573.00>418.95	40	40	40	40	40	40	40
61	D5-NEtFOSAA	EIS	21	9.645	589.00>418.95	589.00>418.95	40	40	40	40	40	40	40
62	D7-NMeFOSE	EIS	22	12.997	623.05>59.00	623.05>59.00	200	200	200	200	200	200	200
63	D9-NEtFOSE	EIS	23	13.282	639.10>59.00	639.10>59.00	200	200	200	200	200	200	200
64	13C3-HFPO-DA	EIS	24	5.688	287.00>169.00	287.00>185.00	80	80	80	80	80	80	80

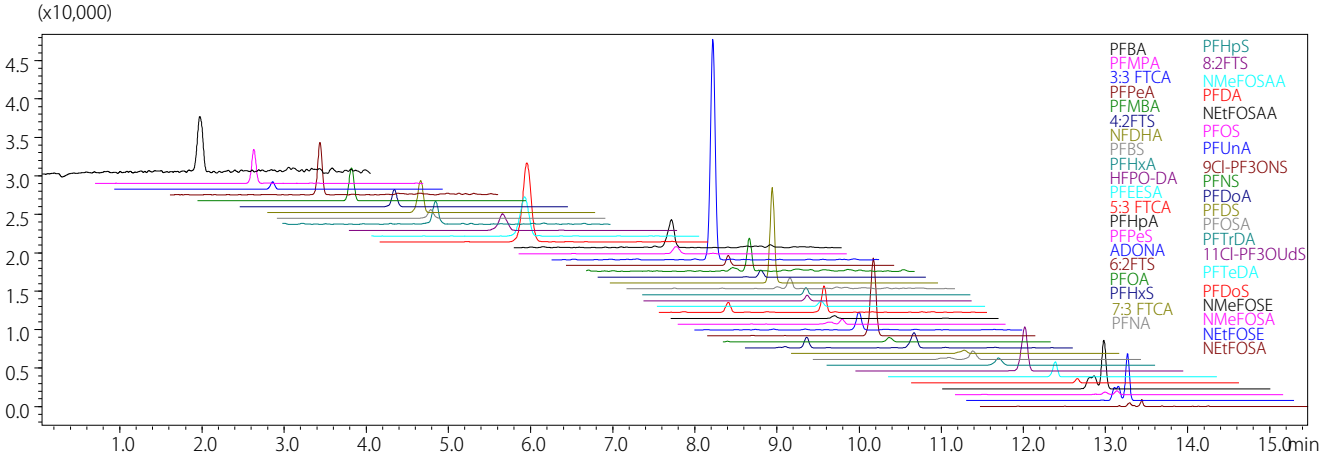


図3 CS1での PFAS (Target) のMRM クロマトグラム

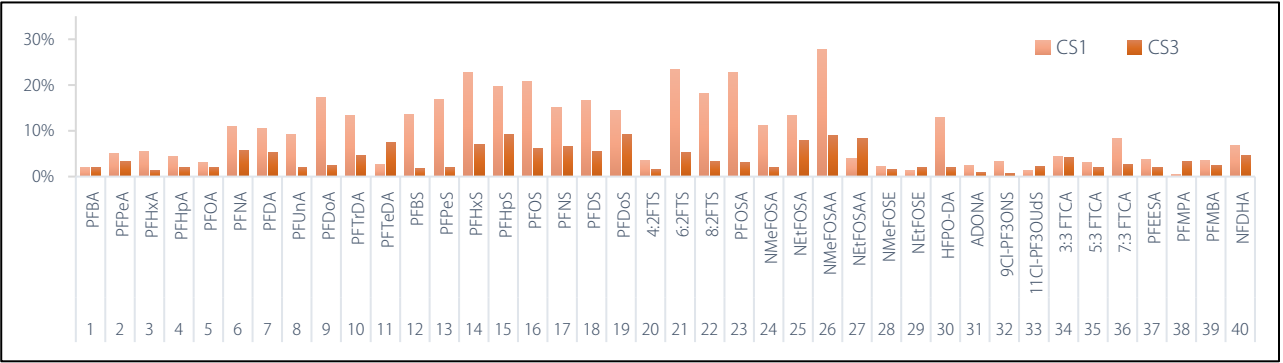


図4 CS1、CS3の面積値再現性 (n=5)

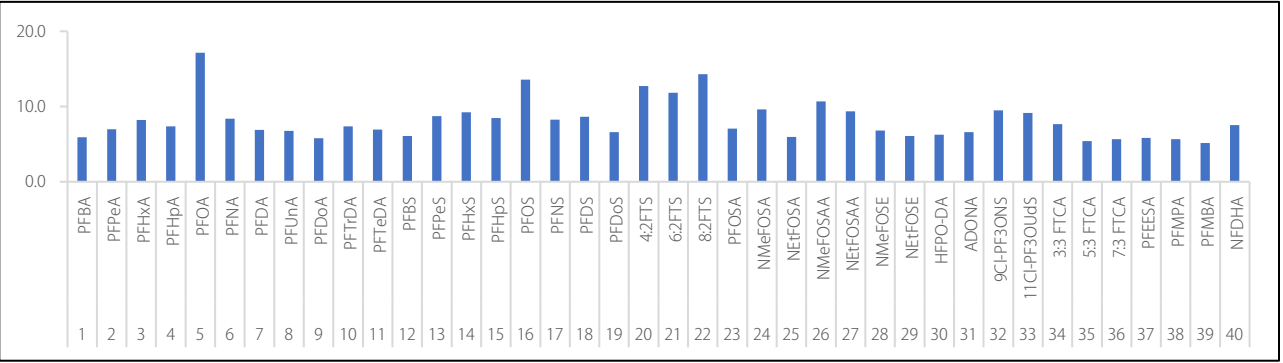


図5 CS1～CS7 (各濃度 n=5) のRF併行精度

■ 水道水への添加回収試験

採取した水道水を用いて添加回収試験を行いました。表4に示すLow、Highの検水濃度になるようターゲット化合物を水道水に添加し、図2に示したフローに従って前処理を行いました。定量値の算出には式1で算出したRFを使用しました。水道水中のPFAS定量値の算出式は式2を使用しました。表4に示す通り、Lowの濃度で添加した場合、90 %の化合物で回収率が70～130 %、併行精度は95 %の化合物で%RSD< 20 %といずれも良好な結果となりました。Highの濃度で添加した場合は、97.5 %の化合物で回収率が70～130 %、併行精度は全ての化合物で%RSD< 13 %といずれも良好な結果となり、水道水試料において精度よく分析できることを確認しました。

$$\text{Conc. (ng/L)} = \frac{\text{未知試料中ターゲット化合物の面積}}{\text{EISの面積}} \times \frac{\text{注入されたEISの濃度}}{\text{標準試料のRFの平均}}$$

式2 水道水中のPFASの定量値の算出式

表 4 添加回収試験 (n=3) 結果

#	化合物名	Low(n=3)				High(n=3)			
		検水濃度 (ng/L)	平均濃度 (ng/L)	平均回収率 (%)	併行精度 濃度 (%)	検水濃度 (ng/L)	平均濃度 (ng/L)	平均回収率 (%)	併行精度 濃度 (%)
1	PFBA	4	5.2	130	0.7	20	18.9	95	0.8
2	PFPeA	2	2.2	112	3.4	10	10.0	100	1.5
3	PFHxA	1	1.2	121	6.5	5	4.7	93	3.7
4	PFHpA	1	1.2	124	2.6	5	5.1	102	3.3
5	PFOA	1	1.1	113	9.3	5	4.7	95	4.5
6	PFNA	1	1.3	132	5.2	5	5.2	105	5.8
7	PFDA	1	1.3	126	6.7	5	5.4	107	3.0
8	PFUnA	1	1.1	107	4.9	5	4.7	94	0.9
9	PFDoA	1	1.2	115	2.8	5	4.7	94	6.2
10	PFTrDA	1	1.0	103	5.9	5	4.8	96	1.5
11	PFTeDA	1	1.0	100	4.7	5	4.7	94	4.4
12	PFBS	1	1.2	122	12.1	5	5.3	106	3.7
13	PFPeS	1	0.8	82	6.6	5	3.6	73	4.5
14	PFHxS	1	0.9	90	10.4	5	4.2	85	3.5
15	PFHpS	1	1.0	100	6.2	5	4.6	93	2.6
16	PFOS	1	1.4	140	16.0	5	4.4	88	1.5
17	PFNS	1	0.8	80	20.8	5	3.9	78	5.3
18	PFDS	1	0.7	74	9.7	5	3.5	70	5.6
19	PFDoS	1	0.7	69	7.5	5	2.8	57	2.7
20	4:2FTS	4	4.5	113	5.3	20	20.2	101	0.7
21	6:2FTS	4	4.9	124	8.2	20	20.3	102	1.2
22	8:2FTS	4	4.3	107	13.8	20	19.5	97	5.8
23	PFOSA	1	1.2	120	9.1	5	4.9	98	4.1
24	NMeFOSA	1	1.2	120	6.0	5	5.4	108	11.0
25	NEtFOSA	1	1.0	97	7.5	5	5.0	101	3.1
26	NMeFOSAA	1	1.1	112	1.9	5	5.1	103	6.0
27	NEtFOSAA	1	1.0	98	24.4	5	5.4	108	12.2
28	NMeFOSE	10	11.0	110	5.8	50	48.5	97	1.2
29	NEtFOSE	10	11.1	111	1.3	50	48.1	96	1.8
30	HFPO-DA	4	4.5	112	4.8	20	22.0	110	0.6
31	ADONA	4	4.8	121	2.3	20	21.5	107	1.0
32	9Cl-PF3ONS	4	4.9	123	1.0	20	22.0	110	1.6
33	11Cl-PF3OUdS	4	3.8	94	6.8	20	15.7	79	3.9
34	3:3 FTCA	5	5.0	101	7.3	25	23.2	93	3.2
35	5:3 FTCA	25	21.8	87	4.0	125	90.1	72	3.2
36	7:3 FTCA	25	20.1	80	3.4	125	87.4	70	1.8
37	PEFEESA	2	2.2	111	1.2	10	9.7	97	2.6
38	PFMPA	2	2.5	123	2.2	10	10.6	106	0.6
39	PFMBA	2	2.0	100	3.2	10	8.8	88	1.3
40	NFDHA	2	2.5	124	1.0	10	10.6	106	1.1

<謝辞>

本アプリケーションの作成にあたり、ジーエルサイエンス株式会社様には、サンプルの前処理等多大なるご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) EPA Method 1633
Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS
<https://www.epa.gov/system/files/documents/2024-01/method-1633-final-for-web-posting.pdf>

LCMS、Nexera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/>

01-00754-JP 初版発行：2024年 5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。

＞ アンケート

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-8050

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

＞ 環境

＞ 水

＞ 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