

Application News

トリプル四重極LC/MS/MSによる EPA533準拠した飲料水中のPFAS分析

東祐衣、岩佐奈実

ユーザーベネフィット

- ◆ LC/MS/MSメソッドパッケージ 飲料水中PFASにはEPA method 533に対応したReady to useのメソッドファイルを含むため、分析条件の検討は不要ですぐに分析に着手可能です。
- ◆ LCMS-8060RXを用いることで、添加回収試験においてEPAの基準値の1/4相当の低濃度でも精度よく測定可能です。

■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。そのため、アメリカ合衆国の環境保護庁 (EPA) や欧州化学品庁 (ECHA) などで、近年PFASに関する規制を強化するための取り組みが行われています。

2024年4月にEPAがFinal Maximum Contaminant Levels (Final MCLs) を発表しました¹⁾。これに伴い、Final MCLsに合わせたPFAS成分を、高感度かつ高精度に分析する手法が重要になります。

本稿では、EPA method 533²⁾を参照し、水道水中のPFAS 25成分 (表1) をターゲット化合物とした、前処理～測定までのトータルワークフローと分析結果をご紹介します。LCMS-8060RXとLC/MS/MSメソッドパッケージ 飲料水中PFASを用い、超純水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。

■ LCMS-8060RX

分析装置には、トリプル四重極質量分析計LCMS-8060RX (図1) を使用しました。LCMS-TQ RX シリーズは従来機からの特長であるUF Technologyによる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。

■ LC/MS/MSメソッドパッケージ 飲料水中PFAS

分析には、EPA method 533とEPA method 537.1に対応したLC/MS/MSメソッドパッケージ 飲料水中PFASを使用しました。同製品は、最適化済みのLC/MS/MS分析メソッドファイルを含みます。そのため、手間のかかる分析条件検討は不要で、装置、試薬、カラムを揃えることで、すぐに分析に着手できます。



図1 LCMS™-8060RX

表1 ターゲット化合物一覧

#	Compound	Sample Type	#	Compound	Sample Type
1	PFBA	Target	26	13C4-PFBA	Isotope Dilution Analogues
2	PFMPA	Target	27	13C5-PFPeA	Isotope Dilution Analogues
3	PFPeA	Target	28	13C3-PFBS	Isotope Dilution Analogues
4	PFBS	Target	29	13C2-4:2FTS	Isotope Dilution Analogues
5	PFMBA	Target	30	13C5-PFHxA	Isotope Dilution Analogues
6	PFEESA	Target	31	13C3-HFPO-DA	Isotope Dilution Analogues
7	NFDHA	Target	32	13C4-PFHpA	Isotope Dilution Analogues
8	4:2 FTS	Target	33	13C3-PFHxS	Isotope Dilution Analogues
9	PFHxA	Target	34	13C2-6:2FTS	Isotope Dilution Analogues
10	PFPeS	Target	35	13C8-PFOA	Isotope Dilution Analogues
11	HFPO-DA	Target	36	13C9-PFNA	Isotope Dilution Analogues
12	PFHpA	Target	37	13C8-PFOS	Isotope Dilution Analogues
13	PFHxS	Target	38	13C2-8:2FTS	Isotope Dilution Analogues
14	ADONA	Target	39	13C6-PFDA	Isotope Dilution Analogues
15	6:2 FTS	Target	40	13C7-PFUnA	Isotope Dilution Analogues
16	PFOA	Target	41	13C2-PFDoA	Isotope Dilution Analogues
17	PFHpS	Target	42	13C3-PFBA	Isotope Performance Standards
18	PFNA	Target	43	13C2-PFOA	Isotope Performance Standards
19	PFOS	Target	44	13C4-PFOS	Isotope Performance Standards
20	9Cl-PF3ONS	Target			
21	8:2 FTS	Target			
22	PFDA	Target			
23	PFUnA	Target			
24	11Cl-PF3OUdS	Target			
25	PFDoA	Target			

■ 前処理

前処理は、試料水にIsotope Dilution Analoguesを20 µL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乾固した後、80 %メタノールで定容して250倍濃縮しました。そして、Isotope Performance Standardsを10 µL添加して分析しました。図2に前処理フローを示します。今回はアクアローダー（ジールサイエンス株式会社）を用いて固相抽出を自動で行いました。

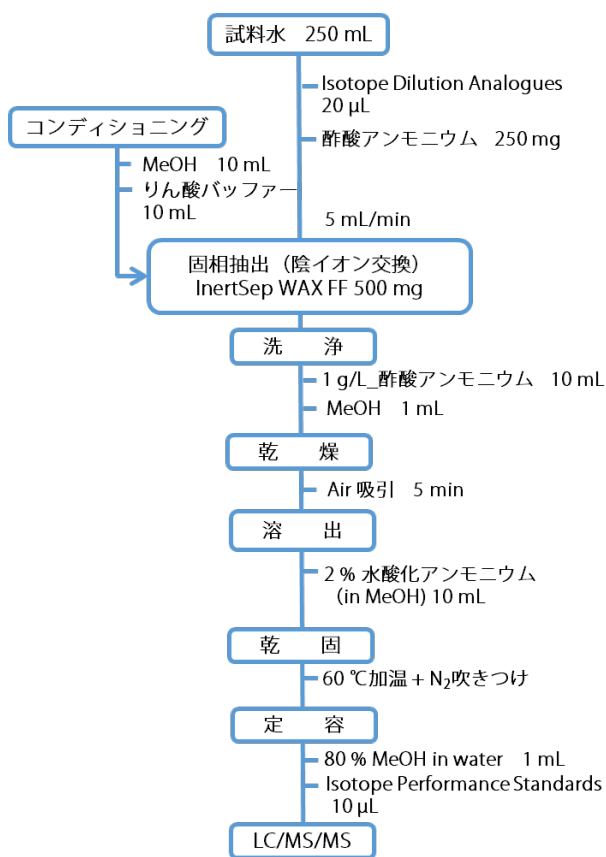


図2 前処理フロー

■ 分析条件

HPLC条件とMS条件を表2に示します。分析には、LC/MS/MSメソッドパッケージを使用しました。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)	
Analytical	: Shim-pack™ GIST-HP C18
Column	: (50 mm × 2.1 mm I.D., 3 µm, P/N: 227-30039-02)
Solvent Delay	: Shim-pack GIST C18
Column	: (50 mm × 3.0 mm I.D., 5 µm, P/N: 227-30015-03)
Mobile phase A	: 5 mM Ammonium Acetate in reagent water
Mobile phase B	: Methanol
Gradient Program	: B 5% – 40% (1.0 min) – 95% (8.0 – 10.0 min) – 5% (10.1–15.0 min)
Flow rate	: 0.25 mL/min
Column temp.	: 45 °C
Injection volume	: 2 µL
Run Time	: 15 min
MS (LCMS-8060RX)	
Ionization	: ESI (Negative mode)
Mode	: MRM
Nebulizing gas	: 3 L/min
Drying gas flow	: 5 L/min
Heating gas flow	: 15 L/min
DL temp.	: 150 °C
Block heater	: 250 °C
temp.	
Interface temp.	: 100 °C
MRM transition	: LC/MS/MSメソッドパッケージ 飲料水中PFAS 参照

■ 標準試料の測定

標準試料は検水中の濃度で0.2~100 ng/L（溶液濃度0.05~25 µg/L）に調製し、各濃度n=5で測定しました。今回は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。各化合物の検量線の相関係数Rと各濃度の真度を表3に示します。検量線の相関係数R>0.997、真度は検量線の全ての濃度で85~130 %の範囲と良好な結果を示しました。図3にターゲット25成分の検水濃度 0.4 ng/LのMRMクロマトグラムを示します。溶液濃度においてEPAのFinal MCLの1/10以下に対応する濃度でも良好なピーク形状を示しました。

表3 検量線の相関係数Rと真度一覧

#	Compound	Sample Type	R	各濃度における真度一覧 (検水濃度、ng/L)									
				0.2	0.4	1	2	4	10	20	40	100	
1	PFBA	Target	0.9992	114.9	109.3	103.2	99.1	99.9	90.6	92.2	92.5	97.9	
2	PFMPA	Target	0.9992	97.9	101.1	104.3	102.2	105.0	95.2	96.9	96.2	101.1	
3	PFPeA	Target	0.9992	116.6	108.0	102.1	99.9	100.4	90.4	91.9	92.6	98.0	
4	PFBS	Target	0.9993	98.6	102.0	99.5	103.3	104.5	96.4	96.0	96.2	102.6	
5	PFMBA	Target	0.9990	94.6	99.1	106.4	103.6	105.9	95.1	97.2	97.2	101.6	
6	PFEESA	Target	0.9978	105.4	109.8	106.0	102.9	104.2	92.2	92.1	90.9	95.8	
7	NFDHA	Target	0.9989	129.2	115.6	100.8	96.7	97.6	86.8	87.5	87.9	92.4	
8	4:2 FTS	Target	0.9985	99.5	110.8	98.8	99.5	104.3	93.2	98.1	95.5	98.8	
9	PFHxA	Target	0.9992	110.3	106.1	103.4	99.8	101.8	91.5	93.2	94.3	99.4	
10	PFPeS	Target	0.9984	103.4	104.2	106.1	103.4	106.0	94.6	92.6	94.3	96.0	
11	HFPO-DA	Target	0.9991	94.3	100.4	104.4	102.5	106.6	94.7	97.3	98.3	102.6	
12	PFHpA	Target	0.9988	107.3	109.2	103.8	99.4	101.0	91.0	94.1	94.0	99.7	
13	PFHxS	Target	0.9995	97.1	101.2	98.8	101.7	102.9	96.8	96.1	99.3	103.9	
14	ADONA	Target	0.9991	102.5	104.9	102.1	100.3	103.9	93.1	95.6	95.7	102.0	
15	6:2 FTS	Target	0.9991	103.5	97.4	102.0	101.8	107.2	94.5	95.6	98.3	101.6	
16	PFOA	Target	0.9994	129.9	110.1	100.8	96.6	98.6	89.2	89.5	89.8	95.4	
17	PFHpS	Target	0.9989	97.1	100.5	103.8	99.6	108.2	96.5	96.8	98.5	97.7	
18	PFNA	Target	0.9989	117.7	113.2	103.3	98.7	100.3	89.0	91.4	92.2	96.3	
19	PFOS	Target	0.9992	129.6	113.8	100.4	96.3	97.4	87.0	87.7	89.7	93.0	
20	9Cl-PF3ONS	Target	0.9972	95.0	105.7	106.9	105.1	106.4	94.1	94.3	94.4	97.6	
21	8:2 FTS	Target	0.9988	101.1	95.6	94.9	101.5	105.0	95.3	100.0	96.6	105.6	
22	PFDA	Target	0.9988	105.7	109.1	103.4	100.2	101.1	91.7	93.5	94.2	99.8	
23	PFUnA	Target	0.9988	99.6	105.6	103.5	101.5	104.0	93.5	95.0	95.5	100.9	
24	11Cl-PF3OUdS	Target	0.9976	99.0	102.6	106.4	101.3	106.7	95.3	94.6	95.4	98.7	
25	PFDaA	Target	0.9993	105.1	105.7	103.3	100.0	102.7	93.0	95.3	95.3	100.6	

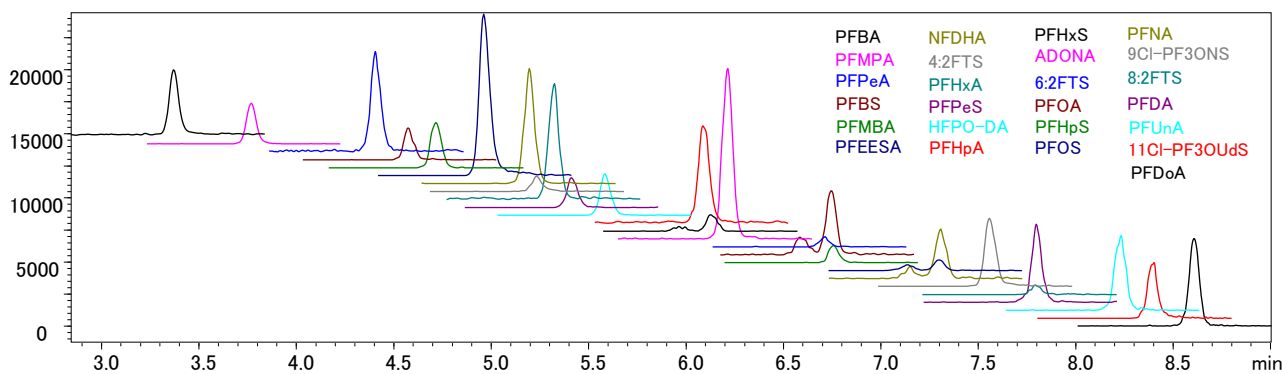


図3 検水濃度0.4 ng/L (溶液濃度: 0.1 µg/L) のMRMクロマトグラム

■ 超純水への添加回収試験

超純水を用いてEPAのFinal MCL濃度以下で添加回収試験を行いました。超純水に検水濃度で1 ng/L、4 ng/Lの濃度になるよう添加し、図2に示したフローに従って前処理を行いました。図4に示す通り、すべての化合物で回収率は89%~125%の範囲に入っており、いずれも良好な結果となりました。また、併行精度も図5に示す通り、全ての化合物で%RSD<20%といずれも良好な結果となり、低濃度での添加回収試験においても精度よく分析できることを確認しました。

EPA method 533に従って添加したIsotope Dilution AnaloguesとIsotope Performance Standardsを評価した結果を図6に示します。Isotope Dilution Analogues (#26~41)の回収率は全てにおいて80~115%、Isotope Performance Standards(#42~44)も検量線作成時の平均面積値を基準として算出した回収率は95~110%となり良好な結果を示しました。

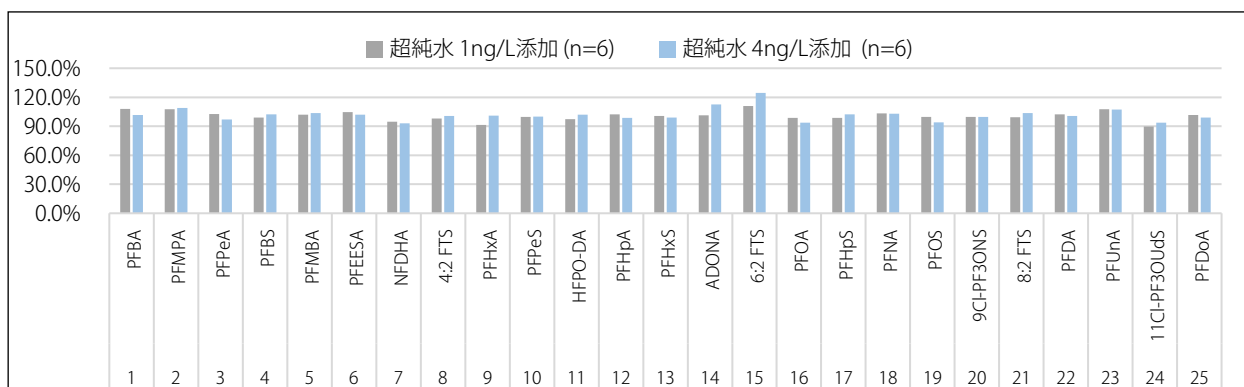


図4 超純水への添加回収試験の回収率結果

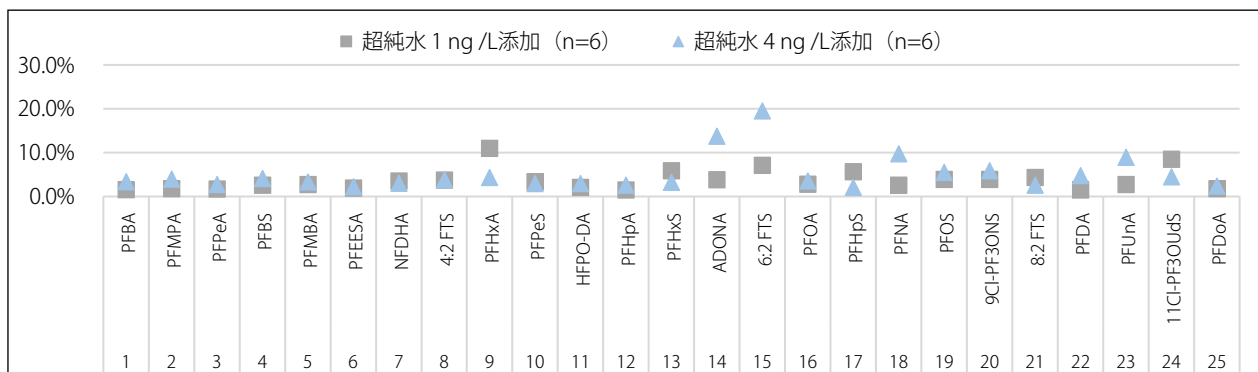


図5 超純水への添加回収試験の併行精度結果

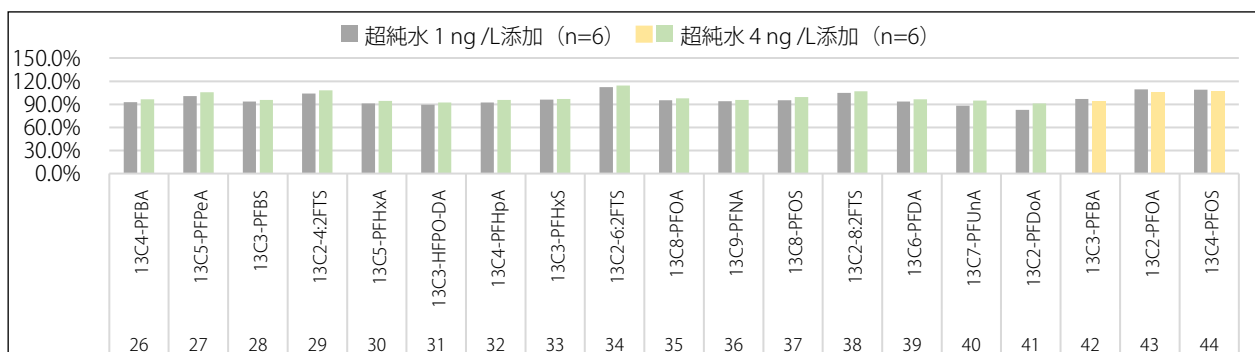


図6 Isotope Dilution Analogues (#26~41) と Isotope Performance Standards (#42~44) の回収率結果

■ 水道水への添加回収試験

水道水に検水濃度で4 ng/Lの濃度になるよう添加し、EPA method 533に従って実試料への添加回収試験を行いました。EPA method では水道水サンプルに添加した試料を2つ準備し、それぞれLaboratory Fortified Sample Matrix (LFSM)、Laboratory Fortified Sample Matrix Duplicate (LFSMD)として評価します。また、この2つの結果からRelative Percent Difference (RPD)を算出することでばらつきを評価します。

LFSMとLFSMDの回収率と%RPDの値を図7に示します。回収率は85～115%の範囲で良好な結果を示しました。またRPD<11%以下となり水道水中の添加回収試験においても良好な結果を示しました。RPDの計算方法に関してはEPA method 533をご参照ください。

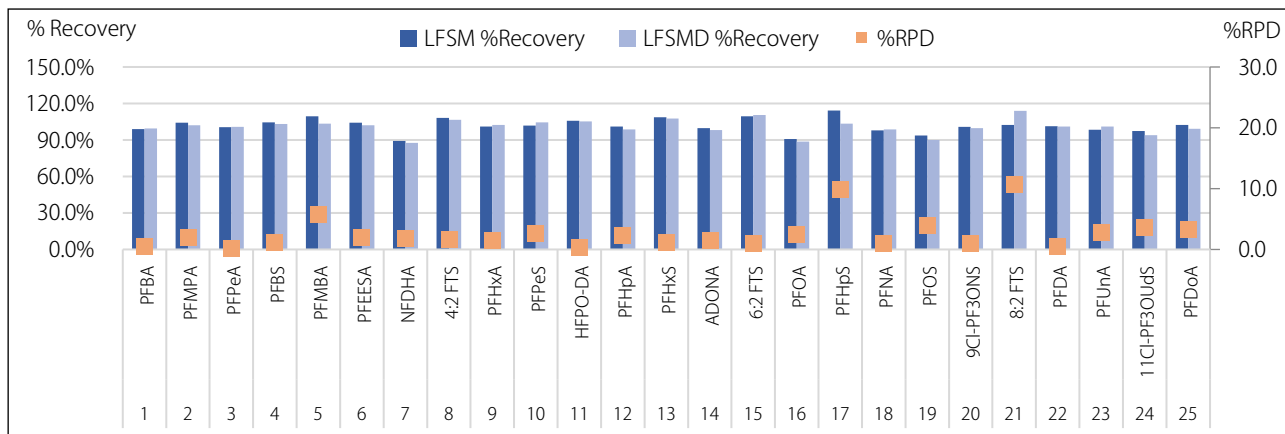


図7 水道水中に4 ng/L添加したLFSMとLFSMDの回収率と%RPD結果

■ まとめ

LCMS-8060RXを用いることで、EPA method 533で対象となるPFAS25成分に対してEPAの発表するFinal MCLs (PFAS : 4 ng/L、PFOS : 4 ng/L、PFHxS : 10 ng/L、PFNA : 10 ng/L、HFPO-DA : 10 ng/L) の1/10以下の濃度において十分な感度が得られました。また、超純水と水道水試料に対する添加回収試験では、EPAのFinal MCLs 以下の濃度を添加した場合においても、良好な回収率および再現性が得られました。以上の結果からLCMS-8060RXを用いることで、水道水試料中の低濃度PFASを精度良く一斉分析することができます。また、今回の分析にはEPA method 533に対応したPFASメソッドパッケージを使用しました。こちらには最適化済のLC/MS/MS分析メソッドファイルを含むため、分析条件の検討にかかる工数を削減することができます。

<参考文献>

- 1) Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)
Final PFAS National Primary Drinking Water Regulation
<https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas>
- 2) Method 533: Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry
[Method 533: Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry | US EPA](https://www.epa.gov/method-533-determination-per-and-polyfluoroalkyl-substances-in-drinking-water-by-isotope-dilution-anion-exchange-solid-phase-extraction-and-liquid-chromatography-tandem-mass-spectrometry-us-epa)

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/>

01-00785-JP 初版発行：2024年10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-TQ RX シリーズ
ズ
トリプル四重極質量分析計



▶ LC/MS/MSメソッドパッケージ 飲料水中PFAS

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