SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

高速液体クロマトグラフ質量分析計

トリプル四重極LC/MS/MSを用いた ISO 21675に基づく工場排水中PFASの分析

岩佐 奈実

ユーザーベネフィット

- ISO 21675に基づいて、多様な水試料を対象とし、炭素数（C）4の短鎖PFASからC16・C18などの長鎖PFASを含む広範なPFAS 30成分の分析が可能です。
- 超純水および工場排水を用いた低濃度の添加回収試験においても、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化合物（PFAS）は、主に炭素とフッ素からなる化学物質で、1万種類以上あるとされています。PFASの物性は炭素鎖の長さや官能基などの違いによって異なりますが、優れた撥水・撥油性、熱・化学的安定性などを有するものがあり、様々な消費者製品や産業用途に使用されています。PFASは有用な特徴を持つ化合物ですが、非常に安定性が高いため分解されにくく、環境中や生体内への蓄積や生物への毒性の懸念などから、PFASに対する規制強化が世界的に進んでおり、様々な分析法が開発されています。

国際標準化機構（International Organization for Standardization, ISO）によって策定されたISO 21675[1]は、国立研究開発法人産業技術総合研究所が原案作成した規格で、幅広い水質中のPFASを分析するための国際標準規格です。水試料を対象としたPFASの分析法である米国環境保護庁EPA Method 1633では炭素数4～14のPFASが測定対象化合物となっていますが、ISO 21675ではEPA Method 1633には含まれていない炭素数16、18といった長鎖のPFASが測定対象化合物に含まれています。短鎖から長鎖までのより広範なPFAS30成分（表1）を、液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS/MS）を用いて一斉分析する方法です。

本稿では、ISO 21675に基づき、LCMS™-8060RX（図1）を用いて、工場排水中のPFAS分析を行った結果をご紹介します。

表1　測定対象化合物

Target	ISTD
PFBS	$^{13}C_3$-PFBS
PFHxS	$^{13}C_3$-PFHxS
PFHpS	$^{13}C_8$-PFOS
PFOA	$^{13}C_8$-FOSA
PFDS	d_3-N-MeFOSA
FOSA	d_5-N-EtFOSA
N-MeFOSA	d_3-N-MeFOSAA
N-EtFOSA	d_5-N-EtFOSAA
N-MeFOSAA	$^{13}C_2$-6:2FTSA
N-EtFOSAA	$^{13}C_2$-8:2FTSA
6:2FTSA	$^{13}C_4$-PFBA
8:2FTSA	$^{13}C_5$-PFPeA
9Cl-PF3ONS	$^{13}C_5$-PFHxA
PFBA	$^{13}C_4$-PFHpA
PFPeA	$^{13}C_8$-PFOA
PFHxA	$^{13}C_9$-PFNA
PFHpA	$^{13}C_6$-PFDA
PFOA	$^{13}C_7$-PFUnA
PFNA	$^{13}C_2$-PFDoA
PFDA	$^{13}C_2$-PFTeDA
PFUnA	$^{13}C_2$-PFHxDA
PFDoA	$^{13}C_2$-8:2 FTUCA
PFTrDA	$^{13}C_4$-8:2 diPAP
PFTeDA	$^{13}C_3$-HFPO-DA
PFHxDA	
PFOcDA	
8:2 FTUCA	
8:2 diPAP	
HFPO-DA	
DONA	

図1　LCMS™-8060RX

■前処理方法

前処理はISO 21675を参照しました。水試料100 mLに内部標準物質を添加後、弱陰イオン交換・逆相分配ミックスモードの固相カラムを用いて固相抽出を行いました。固相カラムを洗浄・乾燥後、中性PFAS（1st Elution）およびイオン性PFAS（2nd Elution）に分けて溶出し、それぞれについて濃縮・定容（1 mL）し、100倍濃縮してLC/MS/MSで測定しました。前処理処理フローを図2に示します。

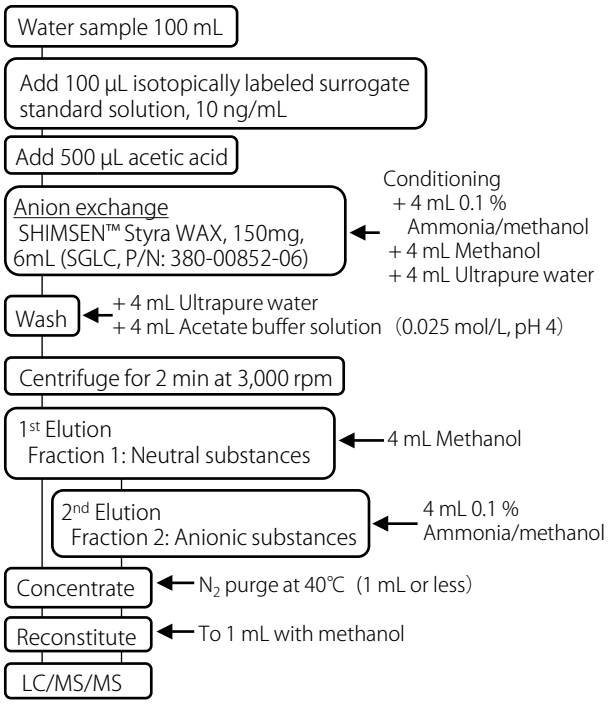

図2　前処理フロー

■分析条件

HPLCおよびMSの分析条件を表2に示します。

PFASは分析システムや移動相などに含有している可能性があるため、定量精度の確保にはシステム由来の影響を最小限に抑える必要があります。今回は、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、移動相にはPFOS・PFOA分析用の試薬を用いました。また、実試料由来の夾雑物の影響などによる分析カラムの劣化を防ぐために、分析カラムの直前にガードカラムを取り付けました。

表 2　分析条件

[HPLC conditions] Nexera™ X3
Analytical Column : Shim-pack Scepter™ C18-120 (100 mm × 2.1 mm I.D., 1.9 µm, P/N: 227-31012-05)
Guard Column*1 : Shim-pack Scepter C18-120 (5 mm × 2.1 mm I.D., 1.9 µm, P/N: 227-31120-01)
Delay Column : Delay column for PFAS (GL Science, P/N: 5020-90005)
Mobile Phases : A) 2 mmol/L Ammonium Acetate in H_2O
B) Methanol
Gradient Program : B conc. 5 %(0 min) → 50 %(2 min) → 100 %(19.0-23.0 min) → 5 %(23.01-28.0 min)
Flow Rate : 0.3 mL/min(0-19.0 min) → 0.6 mL/min(19.01-23.00 min) → 0.3 mL/min(23.01-28.00 min)
Column Temp. : 40 ℃
Injection Volume : 5 µL

[MS conditions] LCMS-8060RX
Ionization : ESI (Negative mode)
Interface Temp. : 250 ℃
Interface Voltage : -1.0 kV
Focus Voltage : -2.0 kV
ESI Probe Position : +3 mm
Nebulizing Gas : 3 L/min
Drying Gas : 5 L/min
Heating Gas : 15 L/min
DL Temp. : 200 ℃
Heat Block Temp. : 300 ℃

*1 Shim-pack™ EXP Guard Column Holder, P/N: 227-32041-01を使用

■標準溶液の測定結果

標準溶液については、PFAS30成分の標準物質（Cat.No. ISO 21675-NSS, Wellington Laboratories）および内部標準物質（Cat.No. ISO 21675-LSS, Wellington Laboratories）をPFOS・PFOA分析用メタノール（P/N: 130-15941, 富士フィルム和光純薬）で希釈し、0.01、0.05、0.2、1、5、10 ng/mLの濃度（内部標準物質は1 ng/mL）に調製しました。調製した標準溶液は、各濃度n=3で測定しました。

0.05 ng/mLのPFAS標準溶液のMRMクロマトグラムを図3に示します。各成分良好なクロマトグラムであることを確認しました。

各PFASの検量線の直線範囲、相関係数R、検量線最下点濃度（6:2FTSAおよび8:2FTSAは0.05 ng/mL、その他は0.01 ng/mL）における面積値再現性を表3に示します。検量線の相関係数R>0.996であり良好な直線性が得られました。さらに、検量線最下点濃度おける面積値%RSD(n=3)<16 %と、良好な再現性が確認できました。

表 3　検量線の直線範囲、相関係数、検量線最下点濃度における再現性

Compound Name	Calibration Range (ng/mL in solution)	Correlation Coefficient R	Area %RSD (%, n=3)
PFBS	0.01 - 10	0.99979	9.8
PFHxS	0.01 - 10	0.99987	15.3
PFHpS	0.01 - 10	0.99996	13.2
PFOS	0.01 - 10	0.99990	11.3
PFDS	0.01 - 10	0.99991	7.0
FOSA	0.01 - 10	0.99958	2.2
N-MeFOSA	0.01 - 10	0.99948	11.0
N-EtFOSA	0.01 - 10	0.99944	0.4
N-MeFOSAA	0.01 - 10	0.99937	6.4
N-EtFOSAA	0.01 - 10	0.99960	6.2
6:2FTSA	0.05 - 5	0.99639	3.9
8:2FTSA	0.05 - 5	0.99639	3.5
9ClPF3ONS	0.01 - 10	0.99996	14.0
PFBA	0.01 - 10	0.99985	6.9
PFPeA	0.01 - 10	0.99971	10.9
PFHxA	0.01 - 10	0.99985	3.0
PFHpA	0.01 - 10	0.99984	15.8
PFOA	0.01 - 10	0.99979	11.7
PFNA	0.01 - 10	0.99976	5.7
PFDA	0.01 - 10	0.99988	12.5
PFUnDA	0.01 - 10	0.99987	3.9
PFDoDA	0.01 - 10	0.99977	9.5
PFTrDA	0.01 - 10	0.99978	3.5
PFTeDA	0.01 - 10	0.99960	6.9
PFHxDA	0.01 - 10	0.99916	7.2
PFOcDA	0.01 - 10	0.99967	4.9
8:2FTUCA	0.01 - 10	0.99960	8.3
8:2diPAP	0.01 - 10	0.99962	1.7
HFPO-DA	0.01 - 10	0.99956	2.6
DONA	0.01 - 10	0.99989	5.4

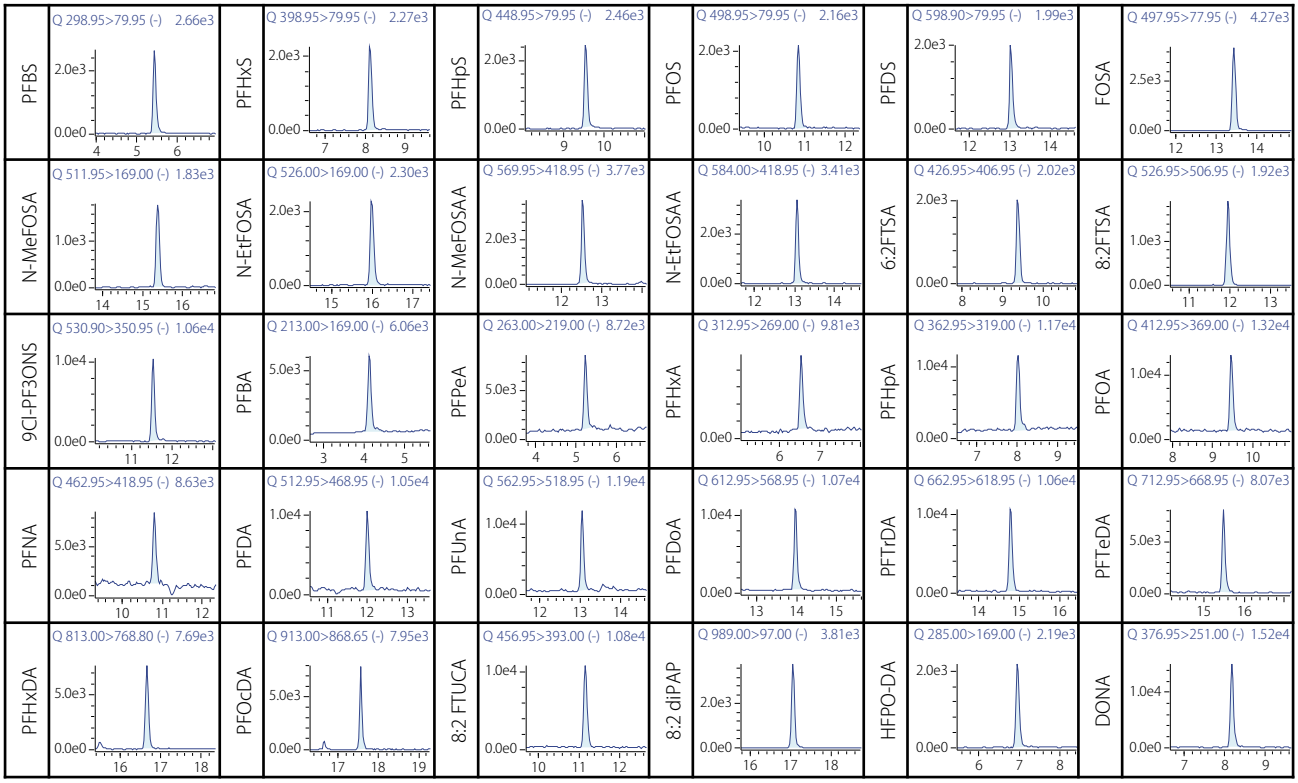

図 3　0.05 ng/mL PFAS標準溶液のMRMクロマトグラム

■超純水を用いた添加回収試験

超純水（P/N: 212-01363, 富士フィルム和光純薬）にLow（検水中濃度 1 ng/L、溶液濃度 0.1 ng/mL）またはHigh（検水中濃度 10 ng/L、溶液濃度 1 ng/mL）の濃度を添加した試料を用いて、図2の手順で前処理を行い、操作ブランクおよび添加回収率の確認を行いました。超純水を用いた添加回収試験の結果を表4に示します。

添加回収率はすべての化合物において、超純水Low試料では80～119 %、超純水High試料においては93～116 %であり、概ね良好な結果を得ることができました。

表 4　超純水を用いた添加回収試験結果

Compound	Concentration (ng/L in ultrapure water)			Recovery Rate*2 (%)	
	Blank	Low	High	Low	High
PFBS	0.03	0.97	10.01	97	100
PFHxS	-	1.09	9.58	109	96
PFHpS	-	0.96	9.83	96	98
PFOS	-	0.99	9.60	99	96
PFDS	-	0.94	9.44	94	94
FOSA	0.01	0.96	10.57	96	106
NMeFOSA	-	0.93	10.07	93	101
NEtFOSA	-	1.00	10.37	100	104
NMeFOSAA	-	0.88	10.17	88	102
NEtFOSAA	-	0.94	10.48	94	105
6:2FTSA	-	0.91	11.23	91	112
8:2FTSA	-	0.80	11.63	80	116
9Cl-PF3ONS	-	0.90	9.50	90	95
PFBA	0.18	1.06	9.90	106	99
PFPeA	0.17	1.12	10.66	112	107
PFHxA	0.15	1.17	9.86	117	99
PFHpA	0.17	1.02	9.37	102	94
PFOA	0.19	1.11	9.78	111	98
PFNA	0.17	1.19	9.90	119	99
PFDA	0.14	1.05	9.82	105	98
PFUnA	0.09	0.90	9.29	90	93
PFDoA	0.09	1.05	10.13	105	101
PFTrDA	0.07	1.02	10.42	102	104
PFTeDA	0.04	0.97	10.17	97	102
PFHxDA	0.03	1.00	10.22	100	102
PFOcDA	-	0.89	9.85	89	99
8:2 FTUCA	-	0.99	9.95	99	100
8:2 diPAP	-	0.93	9.96	93	100
HFPO-DA	-	0.99	10.30	99	103
DONA	-	0.95	9.29	95	93

*2 ISO 21675に従い、回収率は操作ブランクを考慮せずに算出しました。

■工場排水を用いた添加回収試験

工場排水にLow（検水中濃度 1 ng/L、溶液濃度 0.1 ng/mL）またはHigh（検水中濃度 10 ng/L、溶液濃度 1 ng/mL）の濃度を添加した試料を用いて、図2の手順で前処理を行い、マトリックスブランクおよび添加回収率の確認を行いました。工場排水を用いた添加回収試験の結果を表5に示します。

工場排水Low試料における添加回収率は59～170 %であり、ブランクにおいて添加濃度以上検出された化合物は、ブランクの影響を受けて回収率が悪い結果となりました。一方で、工場排水High試料においては81～116 %であり、概ね良好な結果を得ることができました。

表 5　工場排水を用いた添加回収試験結果

Compound	Concentration (ng/L in wastewater)			Recovery Rate*3 (%)	
	Blank	Low	High	Low	High
PFBS	0.78	1.68	10.36	90	96
PFHxS	0.38	1.32	9.95	95	96
PFHpS	-	1.00	9.84	100	98
PFOS	1.65	2.49	11.58	85	99
PFDS	-	0.80	8.49	80	85
FOSA	0.12	1.12	11.15	100	110
NMeFOSA	-	0.96	10.30	96	103
NEtFOSA	-	0.92	10.97	92	110
NMeFOSAA	0.03	0.91	10.65	88	106
NEtFOSAA	0.18	1.06	10.23	88	100
6:2FTSA	3.70	4.30	15.02	59	113
8:2FTSA	-	0.84	11.19	84	112
9Cl-PF3ONS	-	0.92	9.29	92	93
PFBA	16.02	17.29	24.17	127	81
PFPeA	7.97	9.43	19.06	147	111
PFHxA	12.77	13.39	23.08	62	103
PFHpA	6.49	7.19	16.46	69	100
PFOA	9.99	11.50	20.15	151	102
PFNA	9.17	10.86	20.74	170	116
PFDA	5.86	6.63	15.75	77	99
PFUnA	3.38	4.20	12.56	82	92
PFDoA	1.68	2.69	12.08	101	104
PFTrDA	0.50	1.33	8.96	83	85
PFTeDA	0.29	1.23	10.59	93	103
PFHxDA	0.09	0.96	10.23	100	101
PFOcDA	0.02	0.84	9.96	82	99
8:2 FTUCA	0.03	0.96	10.04	93	100
8:2 diPAP	-	0.83	9.81	95	98
HFPO-DA	0.75	1.64	11.44	90	107
DONA	-	0.87	9.82	87	98

*3 工場排水のブランクにおいて、高濃度のPFASが検出されたため、ブランクの濃度を差し引いて回収率を算出しました。

■まとめ

ISO 21675に基づき、LCMS-8060RXを用いて工場排水中ののPFAS分析を行いました。

標準試料の結果から、30種のPFASについて良好なピーク形状であり、定量下限値（溶液濃度 0.01 ng/mLまたは0.05 ng/mL）における再現性および検量線の直線性が良好であること確認しました。

超純水を用いた添加回収試験の結果から、検水中濃度 1 ng/Lおよび10 ng/Lを添加した場合において、良好な回収率で測定することができました。工場排水を用いた添加回収試験では、検水中濃度 1 ng/Lの場合、試料中に高濃度で検出された化合物についてはブランクの影響を受けましたが、検水中濃度 10 ng/Lの場合は、概ね良好な回収率で測定することができました。

＜参考文献＞

1) ISO 21675:2019, Water quality — Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water — Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/ 01-00991-JP 初版発行：2025年 9月

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
トリプル四重極質量分析計

Shim-pack Scepter シリーズ

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