

## Agilent トリプル四重極 LC/MS を用いた水道水中の PFOS、PFOA の分析



### 要旨

令和 2 年 3 月 30 日に示された水質管理目標設定項目に新たに目標 31 としてペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA) が追加されました。目標値は暫定で PFOS、PFOA の量の和が 0.00005 mg/L 以下 (50 ng/L) と定められました。尚、PFOS、PFOA それぞれにおいて目標値の 1/10 の濃度である 5 ng/L 以下を定量下限とし、5 ng/L 付近の変動が 20% 以下となることが規定されています。

本報では水道水中の PFOS、PFOA 分析において、固相抽出後の LC/MS 分析を想定し、標準品の分析を行いました。その結果、定量下限は PFOS、PFOA それぞれにおいて 1 µg/L 以下となり、感度・再現性ともに良好な結果が得られました。固相抽出による 1000 倍濃縮を想定すると、水道水中の定量下限は 1 ng/L 以下となります (測定時は 1 µg/L)。

また PFOS、PFOA の分析には装置由来のフッ素系化合物の溶出や、試薬調製時のコンタミネーションも懸念されるため、試料調製についての詳細な方法も記載しました。

Key Words : 有機フッ素化合物、PFOS、PFOA、LC/MS/MS

### Authors

田中 誠也

澤田 浩和

アジレント・テクノロジー  
株式会社

## 測定システム

1260 Infinity II Prime Pump (G7104C)  
1260 Infinity II Vial Sampler (G7129C)  
Ultivo Triple Quadrupole LC/MS (G6465BA)  
MassHunter Workstation LC/MS Data Acquisition for  
Ultivo LC/TQ Version 1.1

## 試料調製

各標準品はWellington Laboratoriesより購入しました。本分析では通知法記載の前処理（固相抽出）で1000倍濃縮後の測定を想定しているため、測定範囲は1-50 µg/Lとしました。1000倍濃縮時換算では1-50 ng/Lとなります。

標準液をメタノールで1, 2, 5, 10, 20, 50 µg/Lとなるように希釈し、内部標準は一律0.5 µg/Lで調製しました。内部標準の濃度は通知法の例では10 µg/Lと記載されていますが、高額な内部標準の節約のため、ここではその1/20の濃度で測定しました。

試料調製は、あらかじめメタノールやアセトンで丁寧に洗浄したガラス器具およびガラスシリンジを用いました。標準液の希釈容器にはポリプロピレン製マイクロチューブを使用しました。また希釈操作にはマイクロピペット内部からのコンタミネーションを防ぐため活性炭フィルター付きチップを用い、マイクロピペットで調製しました。バイアルキャップにもPTFEを含まない、ポリプロピレンのスナップキャップを用いました。

表1. 分析条件

LC	
移動相	A: 2 mM 酢酸アンモニウム水溶液 B: アセトニトリル
分析カラム	Zorbax Eclipse plus C18 RRHD (2.1 × 100 mm, 1.8 µm, 959758-902)
ディレイカラム	Zorbax Eclipse plus C18 (4.6 × 50 mm, 3.5 µm, 959943-902)
流速	0.3 mL/min
グラジエント	表2に記載
カラム温度	40 °C
注入量	2 µL
サンプル溶媒	メタノール
分析時間	30.0 min
バイアル	1 mL ポリプロピレンバイアル (P/N: 5182-0567) 0.25 mL ポリプロピレンバイアル (P/N: 5188-2788)
バイアルキャップ	透明スナップキャップ (P/N: 5182-0542)
MS	
イオン化	Agilent Jet Stream (AJS-ESI) Negative
測定モード	Dynamic MRM (MRM でも可)
ドライガス設定	250 °C, 10 L/min
ソースガス設定	300 °C, 10 L/min
ネブライザ圧	40 psi
キャピラリー電圧	2500 V
ノズル電圧	0 V

## 分析条件

主な分析条件を表1、グラジエント組成を表2、モニターイオンの設定を表3に記載しました。ここでは質量分析計としてUltivoトリプル四重極LC/MSを用いましたが、同様の条件で6460トリプル四重極LC/MS、6470 トリプル四重極LC/MS、6495トリプル四重極LC/MSで測定可能です。6495トリプル四重極LC/MSの場合はFragmentor電圧が固定になります。

表2. グラジエント設定

Time (min)	%A	%B
0	95	5
0.5	95	5
2	70	30
19	0	100
21	0	100
21.1	95	5
30	95	5

表3. モニターイオン設定

化合物名	RT (min)	定量イオン				定性イオン	
		**1Frag (V)	Precursor	Product	**2CE (eV)	Product	**2CE (eV)
PFOS	11.82	140	499	80	55	99	50
PFOA	9.76	100	413	169	20	369	10
<sup>18</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	11.82	140	507	80	55	99	50
<sup>18</sup> C <sub>8</sub> -PFOA	9.76	100	421	376	10	172	20
( <sup>18</sup> C <sub>4</sub> -PFOS)	11.82	140	503	80	55	99	50
( <sup>18</sup> C <sub>2</sub> -PFOA)	9.76	100	415	370	10	169	20
( <sup>18</sup> C <sub>4</sub> -PFOA)	9.76	100	417	372	10	169	20

※1 Frag・・・Fragmentor

※2 CE・・・Collision Energy

注意) PFOS、PFOAの内部標準はそれぞれ1種類以上必要で、括弧内の内部標準へ適宜変更可能です。

本分析は装置由来のPFOS、PFOAが測定に影響するために、ディレイカラムを用いました(参考資料1-3)。ポンプのデガッサーや溶媒チューブからフッ素系化合物が溶出し、ピークが検出されます。ディレイカラムを用いることで、試料由来のピークの後に装置（主にポンプ）由来のピークを溶出させることができます。ディレイカラムを用いない場合は、LCポンプの溶媒チューブをPEEK素材に変更したり、ポンプデガッサー等をバイパスして装置由来のPFOS、PFOAのコンタミネーションを防ぐ必要があります(参考文献1)。

# 結果

標準品 1 µg/L のクロマトグラムを図1に示しました。なお、本分析では<sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOAと<sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOSを内部標準として使用しました。内部標準として<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFOA、<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOAと<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOSを用いる場合は、モニターイオンを変更するだけで測定可能です。図1のPFOAのクロマトグラムの後方の小さなピーク(RT 11.0 min)は、装置由来のPFOAを示しています。

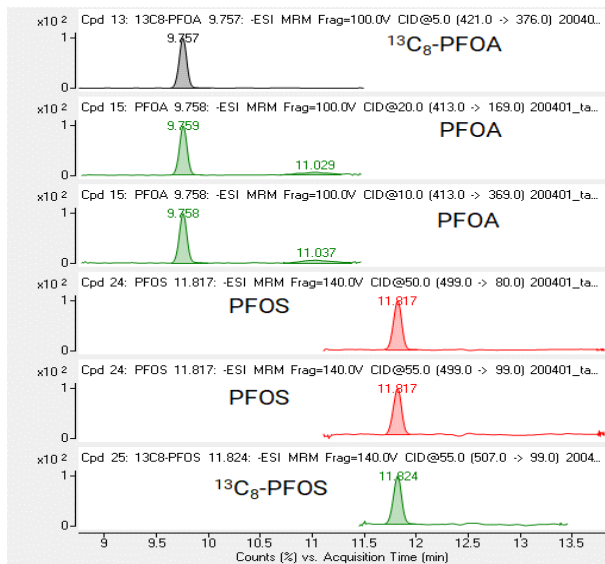


図1. 標準品各1 µg/L におけるMRMクロマトグラム

各標準品の検量線を図2に示しました。決定係数はいずれも0.999以上となりました。また各濃度の3回繰り返しのクロマトグラム一覧を図3に示しました。黒ピークがPFOA(RT 9.76 min)、青ピークがPFOS(RT 11.82)を表します。真度はPFOS、PFOAともに全検量点にて80-120%以内となり、また標準液(n=3)濃度の再現性は5.4%以下でした。

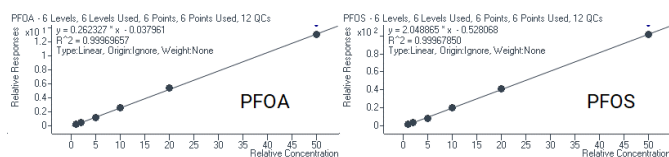


図2. 検量線結果

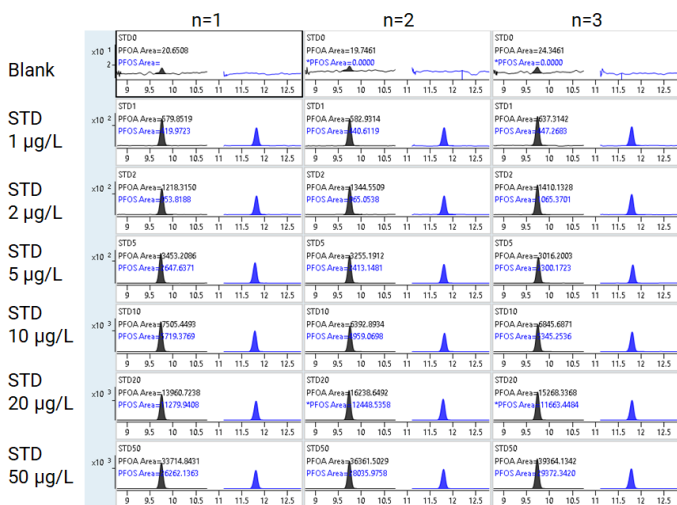


図3. 標準液クロマトグラム一覧

さらに実試料測定例として水道水に0.5 ng/L添加試料を1000倍濃縮して分析した際のクロマトグラムを図4に示しました。水道水中ではPFOS、PFOAの直鎖だけでなく分岐鎖の異性体が存在し、直鎖のピークより早く溶出します。

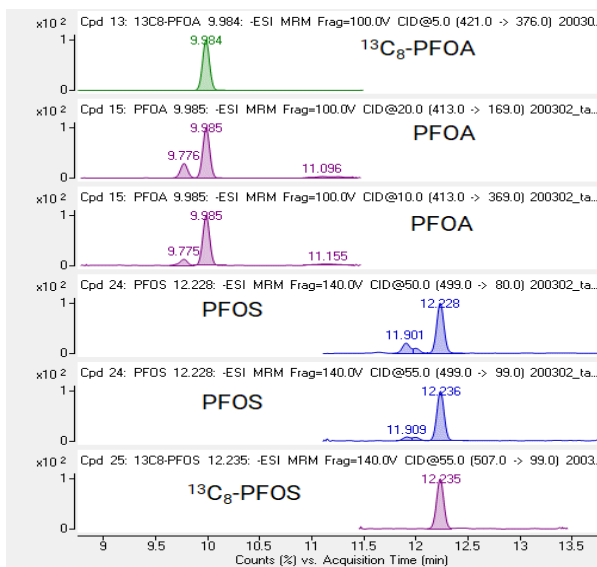


図4. 水道水0.5 ng/L添加試料 (1000倍濃縮後) クロマトグラム

## まとめ

水道水中のPFOSおよびPFOA分析は、通知法で規定されている目標値の1/10である5 ng/L以下を定量下限とする測定が必要ですが、通知法に準拠した固相抽出で試料を1000倍濃縮することで、LC/MS測定時の必要な定量下限は、5 µg/Lとなります。

本分析ではUltivoトリプル四重極LC/MSを用いて、1-50 µg/Lの範囲で検量線を作成しました。その結果、良好な感度、直線性、再現性が得られました。

以上より、本分析法は固相抽出後の水道水中PFOSおよびPFOA分析に適用可能であることが示されました。

## 参考文献

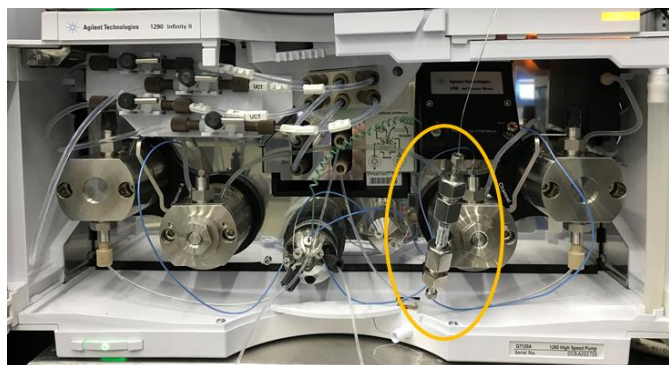
1. Recommended Plumbing Configurations for Reduction in Per/Polyfluoroalkyl Substance Background with Agilent 1260/1290 Infinity (II) LC Systems (5991-7863EN)



参考資料1.  
1260 Infinity II Binary pump (G7112B)にディレイカラム装着時の写真



参考資料2.  
1260 Infinity II Prime pump (G7104C)のディレイカラム装着時の写真



参考資料3.  
1290 Infinity II High-Speed pump (G7120A)のディレイカラム装着時の写真

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンタ

**0120-477-111**

**email\_japan@agilent.com**

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2020

Printed in Japan, April 16, 2020

DE44222.0088541667

LC-MS-202004TA-001