

水道水に含まれる超短鎖・短鎖・長鎖 PFAS の一斉分析法の開発

著者

安田 恭子

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

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）の分析は、現在、主に短鎖（C4～C6）、長鎖（C8以上）、および代替化合物に焦点が当てられています。一方、超短鎖（C1～C3）PFASは、近年、その高い体内蓄積性が明らかとなり、室内環境や人体への影響が懸念されています。本アプリケーションノートでは、汎用的な ODS カラムを使用し、水道水中の超短鎖から長鎖 PFAS までを一斉に分析する手法を紹介します。

はじめに

超短鎖 PFAS とは、炭素数が 1〜3 の PFAS を指し、代表的な化合物として TFMS (C1)、PFEtS (C2)、PFPrS (C3)、TFA (C2)、PFPrA (C3) などが挙げられます (図 1)。これらの化合物は、従来の長鎖 PFAS の代替品として使用されるケースが増加しており、新たな環境汚染物質としての認識が高まっています。健康への影響が懸念され、規制動向も変化していることから、分析対象としての重要性が増しています。また、超短鎖 PFAS はその物理化学的性質上、従来の分析技術では検出が難しいという課題があり、分析技術の進展が求められています。

従来の分析法としては、GC-MS と LC-MS/MS といった異なる分離手法を組み合わせる方法、HILIC やミックスモードなど逆相以外の分離モードを用いる方法が挙げられます。これらの手法は、超短鎖 PFAS の検出において一定の成果を上げてきましたが、いくつかの課題があります。例えば、2 つの分析システムを運用する必要があるためランニングコストが高いことや、前処理が煩雑であることが挙げられます。さらに、注入量を増やすことが難しく、ブレイクスルーや溶媒効果による影響が生じるといった技術的な制約もあります。こうした背景から、よりシンプルで再現性の高い分析法の開発が求められています。そこで、その解決策としてディレイカラム (Delay Column) を活用した一斉分析法の開発に取り組みました。

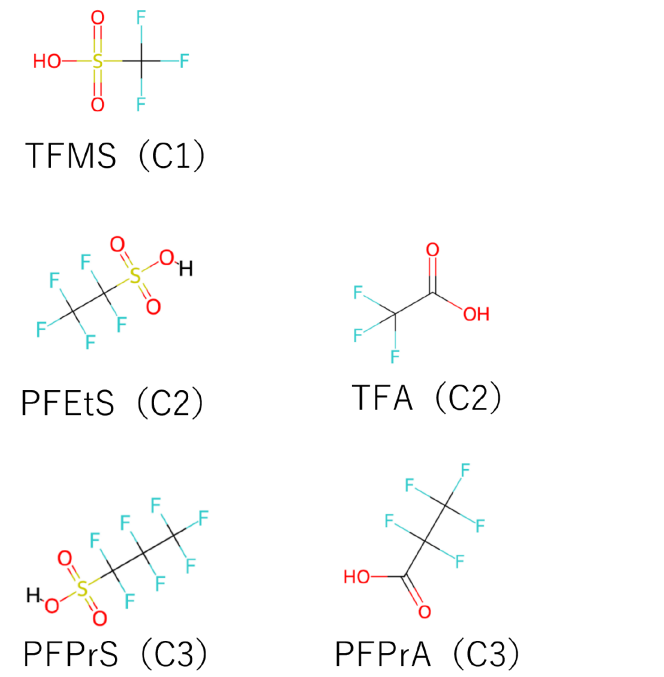


図 1. 超短鎖 PFAS

測定システム

- Agilent 1260 Infinity III Prime LC システム
 - G7104C フレキシブルポンプ
 - G7167A マルチサンプリング
 - G7116B マルチカラムサーモスタット
- Agilent 6475 トリプル四重極 LC/MS

試料調製

測定対象とした PFAS は、US EPA Method 533 のターゲット 25 種に加え、トリフルオロメタンスルホン酸 (TFMS, C1)、トリフルオロ酢酸 (TFA, C2)、ペルフルオロエタンスルホン酸 (PFEtS, C2)、ペルフルオロプロピオン酸 (PFPrA, C3) およびペルフルオロプロパンスルホン酸 (PFPrS, C3) の 5 種を加えた計 30 種としました。TFMS、TFA および PFPrA は東京化成工業より購入しました。PFEtS と PFPrS はウェリントンラボラトリーズから購入しました。そのほかの PFAS はアジレントの PFS-533-IDS を用いました。

標準品 PFAS は 50 % メタノール水溶液で 1 ~ 30,000 ppt の濃度に調製しました。長鎖 PFAS の採水容器への吸着を防ぐ目的で、水道水は採水後直ちにメタノールで 2 倍希釈し冷蔵庫で保管しました。測定の直前に 10,567×G にて 5 分間 4 °C にて遠心分離し、その上清を LC-MS/MS に供しました。

分析条件

分析条件を表 1 に示します。移動相は A 液に 0.1 % 酢酸水溶液を、B 液に 10 mM 酢酸アンモニウムを含む 90 % アセトニトリル水溶液を用いました。MS はエレクトロスプレーイオン化 (ESI) をイオン源に用いた負イオンモードで測定しました。MRM 条件の最適化は、Method Optimizer を用いて効率的に行いました。

表 1. 分析条件

MS メソッド	設定値
イオン源	Agilent Jet Stream ESI (AJS-ESI)
乾燥ガス温度	230 °C
乾燥ガス流量	6 L/min
ネブライザー圧力	25 psi
シースガス温度	375 °C
シースガス流量	12 L/min
キャピラリー電圧	2500 V
ノズル電圧	0 V
極性	Negative

LC メソッド	設定値																																			
分析カラム	Pursuit XRs 3 C18 (4.6×150 mm 3 μm、A6001150X046、Agilent)																																			
カラム温度	40 °C																																			
ディレイカラム	Poroshell 120 CS-C18 (2.1×100 mm、2.7 μm、695775-942、Agilent) PFC Delay column (4.6×30 mm、5062-8100、Agilent)																																			
移動相	A) 0.1 % 酢酸水溶液 B) 10 mM 酢酸アンモニウム in 90 % ACN aq																																			
流量	0.4 mL/min																																			
注入量	30 μL																																			
サイクルタイム	50 min																																			
グラジエント条件	<table><tr><th>時間 [min]</th><th>A [%]</th><th>B [%]</th><th>C [%]</th><th>D [%]</th></tr><tr><td>0.00</td><td>95.00</td><td>5.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td></tr><tr><td>5.00</td><td>95.00</td><td>5.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td></tr><tr><td>20.00</td><td>0.00</td><td>100.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td></tr><tr><td>25.00</td><td>0.00</td><td>100.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td></tr><tr><td>25.10</td><td>95.00</td><td>5.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td></tr><tr><td>50.00</td><td>95.00</td><td>5.00</td><td>0.00</td><td>0.00</td></tr></table>	時間 [min]	A [%]	B [%]	C [%]	D [%]	0.00	95.00	5.00	0.00	0.00	5.00	95.00	5.00	0.00	0.00	20.00	0.00	100.00	0.00	0.00	25.00	0.00	100.00	0.00	0.00	25.10	95.00	5.00	0.00	0.00	50.00	95.00	5.00	0.00	0.00
時間 [min]	A [%]	B [%]	C [%]	D [%]																																
0.00	95.00	5.00	0.00	0.00																																
5.00	95.00	5.00	0.00	0.00																																
20.00	0.00	100.00	0.00	0.00																																
25.00	0.00	100.00	0.00	0.00																																
25.10	95.00	5.00	0.00	0.00																																
50.00	95.00	5.00	0.00	0.00																																
洗浄溶媒	移動相 B																																			

ディレイカラムの効果

PFAS の LC/MS-MS 分析では、システム由来のコンタミネーションを軽減する目的で、ポンプとオートサンプラの間にディレイカラムを設置することが一般的です。これにより、クロマトグラムのバックグラウンドを下げ、高感度分析が実現します。通常のディレイカラムは、ポリフルオロアルキル鎖を吸着させる目的で ODS カラムや活性炭を使用しますが、超短鎖 PFAS はポリフルオロアルキル鎖長が短いため、これらのカラムには保持されないことが予想されます。そこで、超短鎖 PFAS のカルボン酸基とスルホン酸基に注目し、正電荷を有する化学結合相をもつカラムをディレイカラムに用いました。

結果を図 2 に示します。メインピークの後ろに出ているピークが、システム由来のコンタミネーションと考えられます。ディレイカラムには、Poroshell 120 CS-C18 カラムと PFC ディレイカラムの 2 本を連結して使用しました。

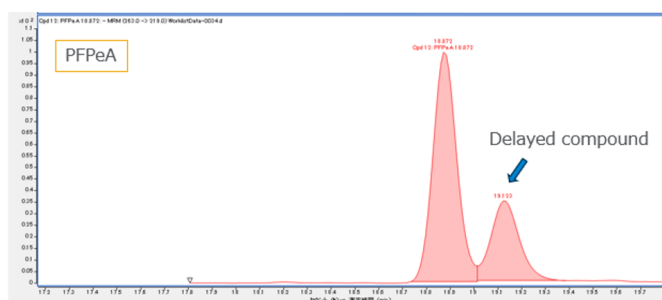


図 2. PFPeA の MRM クロマトグラム

注入量

PFAS の濃縮は弱陰イオン交換 (WAX) カートリッジを用いる場合が多く、最終検液に有機溶媒を多く含む場合があります。超短鎖 PFAS のような高極性化合物を ODS カラムで分析する際、初期移動相組成と希釈溶媒の組成が異なるために、注入時にブレイクスルーが観測されたり、ピーク形状が崩れてしまう可能性があります。そこで、50 % メタノール水溶液に溶解した PFAS 標準物質について、注入量を 5 ~ 70 μL まで変化させて測定しました (図 3)。その結果、注入量が 70 μL でもピーク形状は損なわれず、ピーク高さに注入量依存性があることが確認できました。

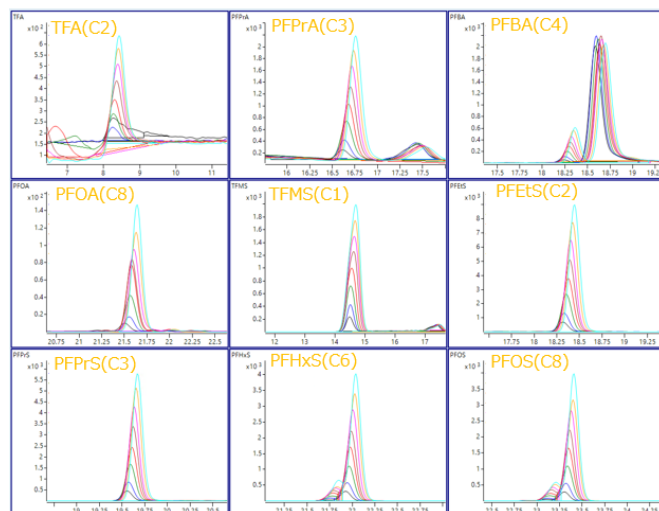


図 3. 注入量を 5 ~ 70 μL まで変化させたときの MRM クロマトグラム (重ね書き)

クロマトグラム・感度・検量線

得られたクロマトグラムを PFAS のグループごとに表示しました (図 4)。ペルフルオロカルボン酸 (PFCA) では C2 ~ C12、ペルフルオロアルカンスルホン酸 (PFSA) では C1 ~ C8 までの化合物が、一度の測定で検出可能であることが示されました。

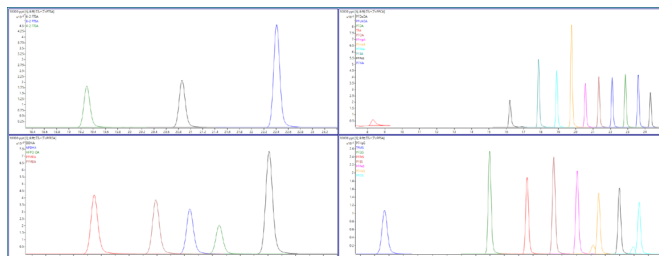


図 4. PFAS のクロマトグラム (10 ppb)

検量線データは図 5 に示しました（抜粋）。その結果、TFA 以外の PFAS は 1 ～ 3 ppt から定量分析できる可能性が示されました。TFA はコンタミネーションを受けやすい化合物であるため、検量線下限を 1 ppb に設定しています。

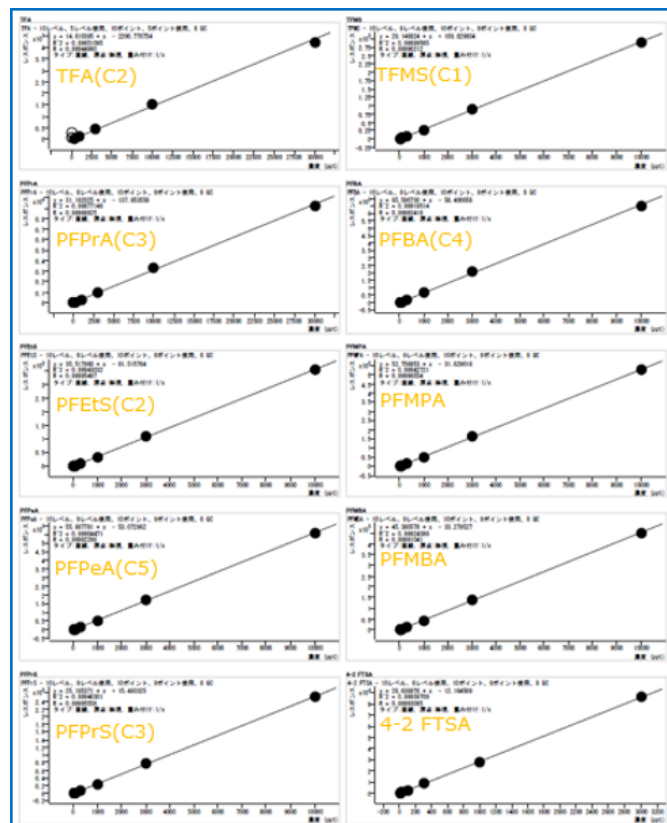


図 5. PFAS の検量線（抜粋）

水道水における添加回収試験

10 ppt および 1000 ppt における添加回収試験結果を図 6 にまとめました。10 ppt における回収率は 95.4 ～ 115.8 %、また、1000 ppt における回収率は 95.0 ～ 117.5 % といずれも良好な結果が得られました。

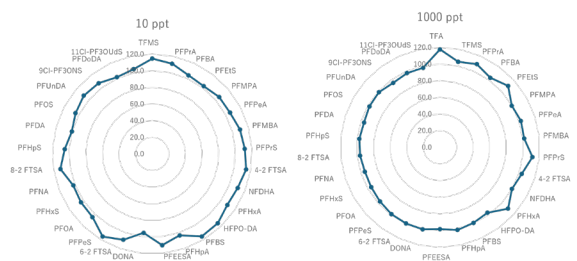


図 6. 水道水における添加回収試験結果

まとめ

Agilent 6475 トリプル四重極 LC/MS を用いて、超短鎖から長鎖 PFAS の一斉分析メソッド開発に取り組みました。その結果、ディレイカラムとして Poroshell 120 CS-C18 カラムと PFC ディレイカラムの 2 本を連結させることで、汎用的な ODS カラムを使用し、C1 (TFMS) から C12 (PFDoDA) までの一斉分析が可能となりました。

ホームページ

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。

DE-010696

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2025

Printed in Japan, November 10, 2025

5994-8823JAJP