

Altura Poroshell 120 PFAS カラムを 用いた大容量直接注入による飲料水中の C1 ~ C18 PFAS の同時分析

著者

Rongjie Fu, Weijun Yao, and
Zhicong Wang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co, Ltd.

Ivan Huang
Agilent Technologies, Inc.

概要

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) は現在、世界各国の飲料水に日常的に確認されています。トリフルオロ酢酸 (TFA)、ペルフルオロプロパン酸 (PFPrA)、および関連種などの超短鎖 (USC) PFAS (C1 ~ C3) は特に困難さが伴います。これらは非常に極性が高く、従来の C18 カラムの溶媒先端の近くに溶出され、LC システムや溶媒からのバックグラウンドコンタミネーションによって隠されてしまう可能性があるからです。

この研究では、新しい Agilent Altura Poroshell 120 PFAS カラムと専用の PFAS ディレイカラムを使用した、飲料水中の C1 ~ C18 PFAS のための単一注入 LC/MS メソッドを開発しました。このメソッドでは酸性化水サンプルの大容量直接注入（最大 100 μ L）を用いて、C1 ~ C18 の全パネルに対して現実的な分析時間を維持しつつ、USC PFAS で優れたリテンションとピーク形状を提供します。標準 C18 カラムでパフォーマンスを比較することで、新しい PFAS カラムとディレイカラムの設計がどのようにシステムバックグラウンドを低減し、ワークフローを効率化し、ルーチンの飲料水分析を促進するかを明らかにします。

概要

PFAS および超短鎖 PFAS

PFAS は、焦げ付き防止コーティング、はつ水剤、工業用流体、その他多数の製品で使用される、幅広い種類があるフッ素化合物です。その高い化学的安定性と熱安定性により（そのため、「永遠に残る化学物質」として知られる）、PFAS は環境中に残留し、現在は飲料水の中に日常的に確認されています。

最も初期の規制は、PFOA や PFOS など、少數の長鎖 PFAS を対象としていました。ただし、製造方法が変化し、モニタリングプログラムが拡大にするにつれ、TFA、PFPrA、短鎖ペルフルオロスルホン酸塩などの超短鎖 PFAS (C1 ~ C3) 種がこれまで以上に浮上してきており、場合によっては、表流水と飲料水中の PFAS プロファイルを占めていることもあります。これらの化合物は極性と水溶性が非常に高く、通常の処理では取り除くのが困難です。従来の逆相カラムでは十分に保持されません。LC の観点からすると、このような性質が組み合わさり、パネルの C1 ~ C3 側を優れた信頼性で測定するのが最も困難となります。

USC PFAS に対する規制の方向

全世界的に、規制は「少数の従来の PFAS」から、より幅広い PFAS グループへと向かっており、報告レベルも低くなりつつあります。以下はその例です。

- **米国**：一連の優先 PFAS に関する国の飲料水規制、および新規の懸念事項として短鎖および USC PFAS を対象とした技術文書^{1,2}
- **EU**：欧州委員会の保健衛生・環境及び新興リスクに関する科学委員会 (SCHEER) は 2025 年のオピニオン^{3,4}、飲料水指令の下で「PFAS total (全 PFAS)」に対する環境品質基準の草案をレビューしています。その中で、TFA が定義に含まれることを確認しており、化合物グループに基づいた EQS 値に対する既存リストの PFAS 24 種に TFA を追加することを推奨しているほか、TFA は別の基準を設けるべきかどうかを検討し、RIVM が提案する 2.2 $\mu\text{g/L}$ の飲料水 QS と、生殖毒性 1B 物質としての分類について言及しています。
- **その他の地域**：水道水、ボトル飲料水、表流水に含まれる USC PFAS を示す幅広いスクリーニング調査で、現地のガイダンスとウォッチリストを促進

USC PFAS が明示的に規制されていない場合でも、規制が厳しくなる中で、すでにラボに対しては、それらの物質を報告したり、簡単に拡大できるメソッドを構築するよう要請されています。これにより、単一のワークフローで C1 から C18 までを処理できる LC カラムとメソッドの必要性が生じています。

分析の課題

クロマトグラフィーの観点から、USC PFAS は 3 つの大きな問題を提示しています。C1 ~ C3 PFAS は標準的な C18 相で、デッドボリュームまたはその付近で溶出します。特に TFA および PFBA などのバックグラウンド PFAS は、溶媒、試薬、LC システムコンポーネントから生じる可能性があります。多くのラボでは SPE を回避することを求め、直接注入を好みます。しかし、大容量の水性サンプルの注入によりピーク形状が悪くなったり、早期溶出物に対して溶媒効果が生じたりすることがあります。

Altura Poroshell 120 PFAS カラムと新しい PFAS ディレイカラムは、これらの問題に対処するために開発されています。このアプリケーションノートでは、メソッド開発からのデータを使用し、この新しいカラムセットがどのように飲料水の単一注入 C1 ~ C18 PFAS 分析を促進するかを明らかにします。

実験

使用装置

分析には、高速ポンプを搭載した Agilent 1290 Infinity II LC と Agilent 6475 トリプル四重極 LC/MS を組み合わせて使用しました。LC は 100 μL 注入ループとマルチサンプラーで構成しました。PFAS 汚染、および溶媒と LC システムによるバックグラウンドを低減するために、PFC フリー LC 変換キットを取り付けました。表 1 は LC パラメータ、表 2 は MS パラメータを示しています。

表 1. 本メソッドに対し最適化された LC パラメータ

パラメータ	設定値	
LC 機器	Agilent 1290 Infinity II、PFAS フリー キット (部品番号 5004-0006) 搭載	
ディレイカラム	Agilent Poroshell 120 PFAS、4.6 × 30 mm、2.7 µm (部品番号 027403-007)	
分析カラム	Agilent Poroshell 120 PFAS、2.1 × 100 mm、2.7 µm (部品番号 227210-007)	
カラム温度	40 °C	
移動相	A) 5 mM 酢酸アンモニウム + 0.05 % 酢酸 / 水 B) 5 mM 酢酸アンモニウム / メタノール	
グラジェント	時間 (分)	%B
	0	10
	1	50
	14	100
	16	100
	16.1	10
	21	10
注入量	100 µL	
流量	0.4 mL/min	

表 2. 本メソッドに対し最適化された MS パラメータ

パラメータ	設定値
MS 機器	Agilent 6475 トリプル四重極 LC/MS
イオン化モード	ネガティブ ESI
キャビラリ電圧	2,500 V
ノズル電圧	0 V
ネブライザ圧力	20 psi
乾燥ガス温度	230 °C
乾燥ガス流量	6.0 L/min
シースガス温度	375 °C
シースガス流量	11.0 L/min
検出器ゲイン係数	5

MS 取り込みメソッド

Agilent MassHunter (データ取り込みのバージョン 12.2) を用いてダイナミック MRM (dMRM) 取り込みを実行しました。MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェア (バージョン 12.0) を用いて、すべてのデータ処理を実施しました。表 3 は、6475 トリプル四重極 LC/MS による、このノートで分析対象のすべての PFAS と同位体の標準に対し、最適化されたトランジションと化合物のパラメータを示しています。

表 3. 化合物取り込みパラメータ (次ページに続く)

化合物名	プリカーサ <i>m/z</i>	プロダクト <i>m/z</i>	RT (分)	RT ウィンドウ (分)	極性
4:2FTS	327	307	9.23	1.36	ネガティブ
4:2FTS	327	80	9.23	1.36	ネガティブ
6:2FTS	427	407	11.07	1.34	ネガティブ
6:2FTS	427	80	11.07	1.34	ネガティブ
8:2FTS	527	507	12.44	1.21	ネガティブ
8:2FTS	527	80	12.44	1.21	ネガティブ
9Cl-PF3ONS	530.9	350.9	11.89	1.31	ネガティブ
9Cl-PF3ONS	530.9	83	11.89	1.31	ネガティブ
11Cl-PF30UDs	630.9	450.9	12.91	1.2	ネガティブ
11Cl-PF30UDs	630.9	83	12.91	1.2	ネガティブ
13C2-PFDoDA	615	570	13.45	1.2	ネガティブ
13C2-PFDoDA	615	269	13.45	1.2	ネガティブ
13C2-PFHxA	315	270	9.49	1.36	ネガティブ
13C2-PFUnDA	565	519.9	13	1.2	ネガティブ
13C3-PFPrA	166	120.9	5.83	1.38	ネガティブ
13C4-PFBA	217	172	7.17	1.36	ネガティブ
13C4-PFOA	417	372	11.19	1.33	ネガティブ
13C4-PFOS	503	99	11.64	1.21	ネガティブ
13C4-PFOS	503	80	11.64	1.21	ネガティブ
13C-TFA	115	70	4.42	1.36	ネガティブ
18O2-PFHxS	402.9	103	10.17	1.34	ネガティブ
18O2-PFHxS	402.9	83.9	10.17	1.34	ネガティブ
ADONA	377	251	10.37	1.21	ネガティブ
ADONA	377	85	10.37	1.21	ネガティブ
DFA	95	51.1	3.43	1.5	ネガティブ
HFPO-DA	285	185	9.61	1.36	ネガティブ
HFPO-DA	285	169	9.61	1.36	ネガティブ
NFDHA	201	135	9.22	1.37	ネガティブ
NFDHA	201	85	9.22	1.37	ネガティブ
PFBA	213	169	7.17	1.38	ネガティブ
PFBS	298.9	99	8.27	1.33	ネガティブ
PFBS	298.9	80	8.27	1.33	ネガティブ
PFDA	513	469	12.48	1.21	ネガティブ
PFDA	513	269	12.48	1.21	ネガティブ
PFDoA	613	569	13.45	1.2	ネガティブ
PFDoA	613	269	13.45	1.2	ネガティブ
PFEESA	314.9	135	8.66	1.36	ネガティブ
PFEESA	314.9	69	8.66	1.36	ネガティブ
PFEtS	199	79.8	5.89	1.32	ネガティブ
PFHpA	363	319	10.41	1.21	ネガティブ
PFHpA	363	169	10.41	1.21	ネガティブ
PFHpS	448.9	99	10.96	1.21	ネガティブ
PFHpS	448.9	80	10.96	1.21	ネガティブ

化合物名	プリカーサ <i>m/z</i>	プロダクト <i>m/z</i>	RT (分)	RT ウィンドウ (分)	極性
PFHxA	313	269	9.5	1.39	ネガティブ
PFHxA	313	119	9.5	1.39	ネガティブ
PFHxDA	812.9	769	14.77	1.2	ネガティブ
PFHxDA	812.9	269	14.77	1.2	ネガティブ
PFHxS	398.9	99	10.17	1.26	ネガティブ
PFHxS	398.9	80	10.17	1.26	ネガティブ
PFMBA	279	235	8.72	1.36	ネガティブ
PFMBA	279	85	8.72	1.36	ネガティブ
PFMeS	149	79.9	4.68	1.35	ネガティブ
PFMOAA	179	135	6.29	1.35	ネガティブ
PFMOAA	179	84.8	6.29	1.35	ネガティブ
PFMPA	229	85	7.59	1.33	ネガティブ
PFNA	463	419	11.89	1.21	ネガティブ
PFNA	463	169	11.89	1.21	ネガティブ
PFOA	413	369	11.19	1.31	ネガティブ
PFOA	413	169	11.19	1.31	ネガティブ
PFODA	912.9	868.9	15.24	1.2	ネガティブ
PFODA	912.9	169	15.24	1.2	ネガティブ
PFOS	498.9	99	11.64	1.2	ネガティブ
PFOS	498.9	80	11.64	1.2	ネガティブ
PFPeA	263	219	8.43	1.38	ネガティブ
PFPeS	348.9	99	9.29	1.34	ネガティブ
PFPeS	348.9	80	9.29	1.34	ネガティブ
PFPrA	163	118.9	5.82	1.35	ネガティブ
PFPrS	248.9	79.8	7.13	1.2	ネガティブ
PFTeDA	712.9	669	14.19	1.2	ネガティブ
PFTeDA	712.9	169	14.19	1.2	ネガティブ
PFTrDA	663	619	13.84	1.31	ネガティブ
PFTrDA	663	169	13.84	1.31	ネガティブ
PFUnA	563	319	13	1.2	ネガティブ
PFUnA	563	269	13	1.2	ネガティブ
TFA	113	68.9	4.42	1.2	ネガティブ

サンプル調製

この研究では、水試料の前処理として共溶媒を用いた調製法を採用しました。50 mL の飲料水サンプルセットを 0.2 μm 再生セルロース (RC) メンブレンを用いてろ過しました。10 mL のろ過水を正確に秤量し、適量の氷酢酸を添加して、均等に攪拌して最終濃度 0.1 % 酢酸の水サンプル水溶液を作成し、5 分間放置して平衡状態にしました。上記の酸性化水サンプル 0.5 mL をポリプロピレンサンプルバイアルに正確に秤量し、10 μL の内部標準 (5 $\mu\text{g/L}$ メタノール溶液) を添加してから、0.5 mL のメタノールを添加し、ボルテックスで 1 分間攪拌して十分に混和し、LC/MS 分析のために保管しました。標準混合物を水道水サンプルにスパイクして 20 ng/L および 100 ng/L の濃度にし、回収サンプルを調製しました。

標準液の調製

適切に標準原液を希釈し、次の各濃度のキャリブレーション溶液を作製しました。1000、500、200、100、50、20、10、5、2、1 ng/L。それぞれ、0.1 % 酢酸水溶液を使用してメタノール/水 (50:50) で調製しました。それぞれ、10 μL の内部標準溶液をスパイクしました。内部標準溶液は、同位体標識サルゲート標準物質をメタノールに溶解して濃度 5 $\mu\text{g/L}$ することで調製しました。

メソッドの検証

確立されたメソッドは、直線性、回収率、精度を検証しました。直線性は、ピーク面積と濃度の関係で検量線をプロットして評価しました。メソッド全体の回収率と精度は、水道水サンプルに既知の濃度で全成分をスパイクすることにより評価しました。この研究では、水サンプルの高濃度汚染により、TFA は ^{13}C -TFA に置き換えました。

結果と考察

USC PFAS のリテンションおよびピーク形状

最初に、TFA、PFMeS、PFPrA、PFBA、関連化合物など、早期溶出 PFAS を使用して、 2.1×50 mm Agilent InfinityLab Altura Poroshell 120 PFAS カラムを 2 本の従来型 C18 カラム (Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 および

Agilent InfinityLab Poroshell 120 EC-C18) と比較しました。図 1 に、比較のクロマトグラムを示しています。従来の C18 固定相では、TFA および最小分子サイズのスルホン酸はデッドタイム (t_0) の近くで溶出しました。特に TFA と PFBA で、一部の C2 ~ C4 分析対象物に対してピークの広がりや若干の歪み、システムバックグラウンドによる干渉が確認されました。新しい Altura Poroshell PFAS カラムを用いることで

C1 ~ C3 PFAS に対して明らかにリテンションが向上し、ボイドおよび溶媒ピークから十分に分離されるようになりました。また、USC PFAS 全体でよりシャープで対称性の高いピークが得られ、PFBA とその近接のバックグラウンドとの分離も改善され、ピーク積分がより容易になりました。

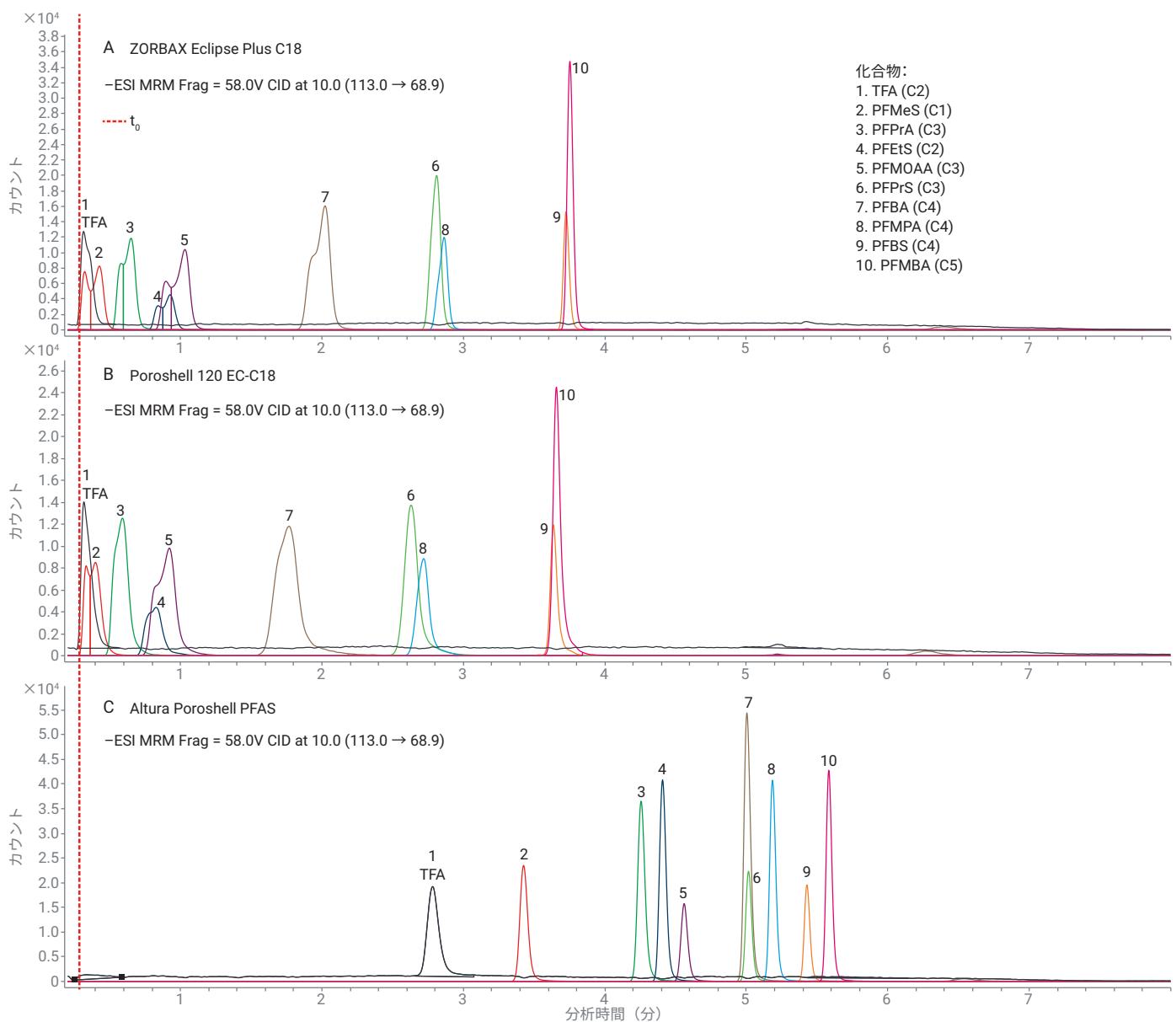


図 1. 従来の C18 と Agilent Altura Poroshell PFAS カラムとのクロマトグラムの比較。この比較で使用したカラムは 2.1×50 mm です。

これにより、新しいAltura Poroshell PFAS 固定相とハードウェアの組み合わせが保持時間の短い PFAS に対しても最適化されていることが示されました。同時に、カラム分離の効率と背圧に関しても、最新の Poroshell カラムと同様に機能することが確認されました。

新しい PFAS ディレイカラムの性能

特に TFA や PFBA など、システム由来の PFAS は、PFAS ワークフローにおける問題として知られています。ディレイカラムの使用/不使用で、構成を比較しました。TFA の場合、ディレイカラムなしで、強いシステムバックグラウンドがターゲットのリテンションウィンドウをオーバーラップしました。新しいディレイカラムを用いることで、大部分のシステム TFA コンタミネーションが取り除かれ、図 2 に示す分析対象物に対しクリーンなベースラインが得られました。

PFBA の場合、同様のパターンが観察されました。新しいディレイカラムを用いて、図 3 に示すようにサンプル PFBA とシステムバックグラウンドとの間で最高の分離が得られました。

全般的に、新しいディレイカラムはよりクリーンなベースラインを提供し、特に新しい分析カラムと組み合わせた場合に、低濃度の USC のピークをより容易に解釈できるようにします。

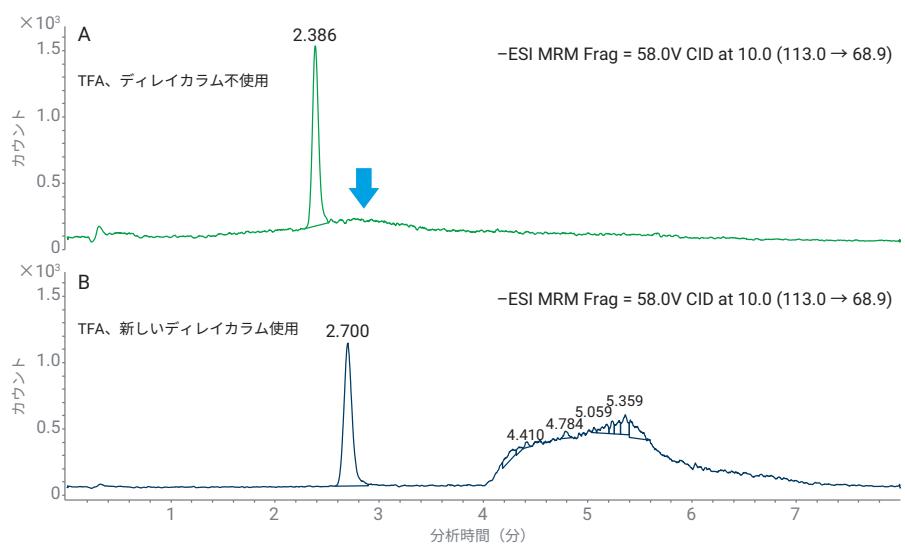


図 2. TFA に対する新しい PFAS ディレイカラム使用/不使用のクロマトグラム

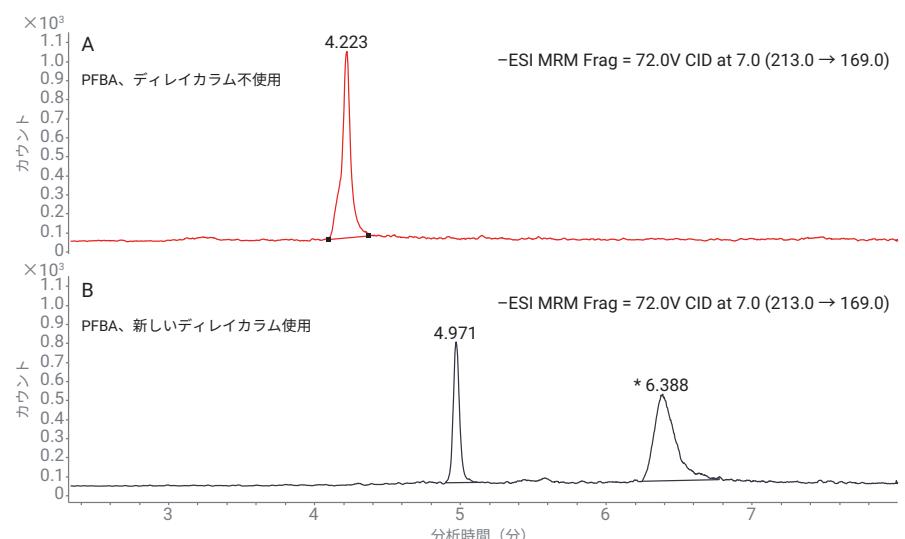


図 3. PFBA に対する新しい PFAS ディレイカラム使用/不使用のクロマトグラム

溶媒効果と大容量注入に対する酢酸の効果

メソッド開発の過程にて、酸を加えずに水/メタノール (50:50) で調製した大容量注入 (最大 100 μ L) の試験を行いました。これらの条件下において、TFA や PFPrA などのUSC PFAS は、特により多い容量で、顕著な溶媒効果 (ピークの広がりや割れ) を示しました (図 4A 参照)。

サンプル希釈液と標準に 0.1 % 酢酸を添加することでこの問題は解消されました。USC PFAS のピーク形状は狭く対称的になりました (図 4B 参照)。100 μ L においても、基本的に溶媒効果は消滅しました。このような変更は簡単に実施でき、背圧の問題をもたらしませんでした。このように調整することは、ルーチンラボにおける大容量の直接注入の実用性を高めるために重要です。

100 mm カラムを用いた単一注入 C1 ~ C18 分析

次に 2.1 × 100 mm Altura Poroshell 120 PFAS カラムを用いて、100 μ L の注入量により単一注入 C1 ~ C18 の性能を評価しました (図 5)。

主な観察所見

2.1 × 100 mm Altura Poroshell 120 PFAS カラムを用いて、1 回の分析で C1 ~ C18 すべてをカバーすることができました。DFA、TFA、その他の USC PFAS は保持され、きれいに分離された一方、長鎖 PFAS は優れた分離能でグラジエントの後期に溶出しました。USC および長鎖 PFAS のリテンションはどちらも複数回の注入にわたり安定的で、日常的

な使用に対応し、100 mm カラムは移動相中の水組成が高い条件下であっても、標準的な 1290 Infinity II システムの限度に十分取まる背圧で機能しました。

この構成は、SPE を追加することなく大容量注入に最高の感度を求めるラボに最適です。

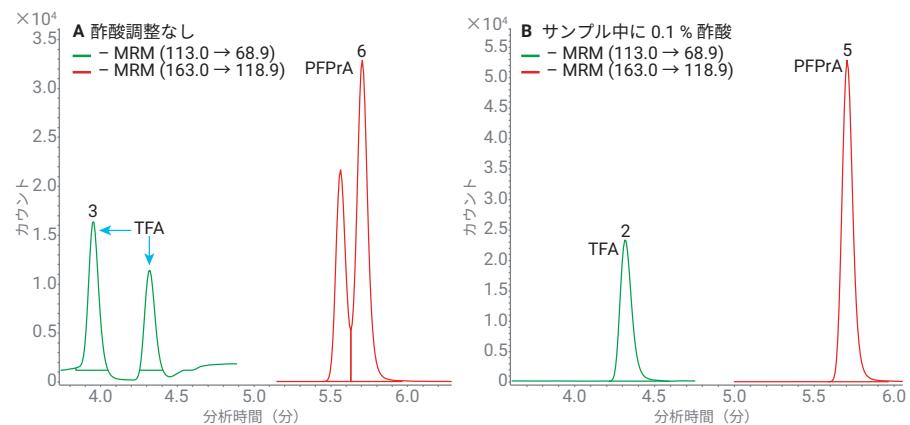


図 4. (A) TFA および PFPrA に対する酢酸なしサンプル溶液の 100 μ L 注入、(B) TFA および PFPrA に対する 0.1 % 酢酸サンプル溶液の 100 μ L 注入

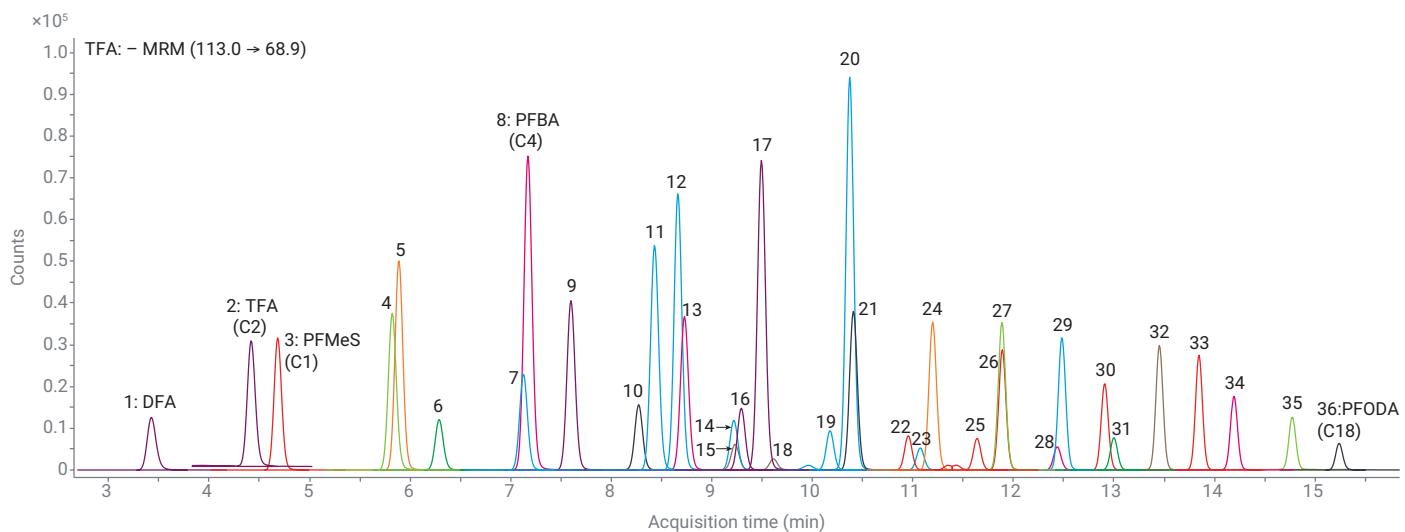


図 5. クロマトグラムの化合物 : 1.DFA; 2.TFA; 3.PFMeS; 4.PFPrA; 5.PFMOAA; 6.PFPrS; 7.PFBA; 8.PFMPA; 9.PFBS; 10.PFPeA; 11.PFEESA; 12.PFMBAs; 13.PFMOA; 14.NFDHA; 15.4:2 TFS; 16.PFPeS; 17.PFHxA; 18.HFPO-DA; 19.PFHxS; 20.ADONA; 21.PFHpA; 22.PFHpS; 23.6:2FTS; 24.PFOA; 25.PFOS; 26.9Cl-PF3ONS; 27.PFNA; 28.8:2FTS; 29.PFDA; 30.11Cl-PF3OuDs; 31.PFUnA; 32.PFDoA; 33.PFTeDA; 34.PFTeDA; 35.PFHxDA; 36.PFODA (C18)

直線性

検量線は、重み付け $1/x$ の線形適合法と、70 % ~ 130 % の精度許容範囲を使用して生成しました。今回の実験では、各化合物に使用したキャリブレーション標準液で最低 5 つのポイントを使用し、すべての成分 (PFODA を除く。おそらくバイアルに対する非特異的な吸収による) に対して R^2 は 0.995 を上回り、良好な直線性が得られました。より詳細な研究では、優れた直線性と回収率を得るために、長鎖 PFAS に対し 80 % のより高いメタノール濃度を使用することもできます。結果を表 4 に示します。50 % メタノールで可溶性の問題が知られている、少数の疎水性のきわめて高い化合物 (PFODA や PAHxDA など) の場合、低濃度での測定性能が限定的でした。これはそれらの物理特性と一貫しており、このカラム固有の問題ではありません。

表 4. 検量線の結果

化合物	ISTD	直線性範囲 (ng/L)	R^2
DFA	^{13}C -TFA	1~1000	0.999
^{13}C -TFA*	—	1~1000	0.998
PFMeS	^{13}C -TFA	1~1000	0.999
PFPrA	$^{13}\text{C}_3$ -PFPrA	1~1000	0.999
PFEtS	$^{13}\text{C}_3$ -PFPrA	1~1000	0.999
PFMOAA	$^{13}\text{C}_3$ -PFPrA	1~1000	0.999
PFPrS	$^{13}\text{C}_4$ -PFBA	1~1000	0.998
PFBA**	$^{13}\text{C}_4$ -PFBA	10~1000	0.997
PFMPA	$^{13}\text{C}_4$ -PFBA	1~1000	0.999
PFBS	$^{13}\text{C}_4$ -PFBA	1~1000	0.999
PFPeA	$^{13}\text{C}_4$ -PFBA	1~1000	0.999
PFEESA	$^{13}\text{C}_4$ -PFBA	1~1000	0.999
PFMBA	$^{13}\text{C}_4$ -PFBA	1~1000	0.999
NFDHA	$^{13}\text{C}_2$ -PFHxA	1~1000	0.999
4:2FTS	$^{13}\text{C}_2$ -PFHxA	1~1000	0.999
PFPeS	$^{13}\text{C}_2$ -PFHxA	1~1000	0.999
PFHxA	$^{13}\text{C}_2$ -PFHxA	1~1000	0.999
HFPO-DA	$^{13}\text{C}_2$ -PFHxA	5~1000	0.997
PFHxS	$^{18}\text{O}_2$ -PFHxS	1~1000	0.999
ADONA	$^{18}\text{O}_2$ -PFHxS	1~1000	0.999
PFHpA	$^{18}\text{O}_2$ -PFHxS	2~1000	0.999
PFHpS	$^{18}\text{O}_2$ -PFHxS	1~1000	0.999
6:2FTS	$^{18}\text{O}_2$ -PFHxS	1~1000	0.999
PFOA	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	5~1000	0.998
PFOS	$^{13}\text{C}_4$ -PFOS	1~1000	0.999
9Cl-PF3ONS	$^{13}\text{C}_4$ -PFOS	1~1000	0.999
PFNA	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	10~1000	0.999
8:2FTS	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	1~1000	0.998
PFDA	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	10~1000	0.998
11Cl-PF30UDS	$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	2~1000	0.997
PFUnA	$^{13}\text{C}_2$ -PFUnDA	1~1000	0.999
PFDoA	$^{13}\text{C}_2$ -PFDoDA	1~1000	0.999
PFTrDA	$^{13}\text{C}_2$ -PFDoDA	10~1000	0.997
PFTeDA	$^{13}\text{C}_2$ -PFDoDA	5~1000	0.999
PFHxDA***	$^{13}\text{C}_2$ -PFDoDA	50~1000	0.998
PFODA***	$^{13}\text{C}_2$ -PFDoDA	—	—

*TFA がサンプル調製に使用した試薬水、メタノール、その他の試薬を汚染する可能性があるため、検量線のために ^{13}C -TFA で置き換えました。

**サンプル調製中に PFBA が試薬水やその他の材料を汚染し、それにより低濃度の物質の測定が妨げられました。

***低濃度での一貫性がなく不良なレスポンスのため、PFODA の直線性は報告されていません。これは、容器やバイアル表面に対する非特異的な吸収が原因である可能性が高いと考えられます。同様の挙動が PFHxDA5 に対しても観察されました。

回収率および精度

メソッド全体の回収率と精度は、5 mL の水道水サンプルに既知の濃度で全成分をスパイクすることにより評価しました。6 つの水道水サンプルは、表 5 に記載のすべての分析対象物がそれぞれ 20 ng/L および 100 ng/L の濃度になるようにスパイクしました。平均回収率と相対標準偏差 (RSD) を表 5 に示します。DFA を除き、回収率は 80 % ~ 120 % の範囲に十分に収まりました。このアプリケーションノートで調査したすべての分析対象物に対し、水道水のすべてのケースで RSD は 10 % 未満でした。

すべてのターゲット化合物のうち、DFA は低い回収率でした。この研究では、塩素系反応停止剤に使用した酢酸アンモニウムと硫酸ナトリウムについて調べましたが、どちらも DFA の回収率には寄与しませんでした。DFA の低い回収率は水道水のマトリックス効果によるものだと思われるため、水道水中の DFA 測定に対しては同位体標識 DFA 内部標準が推奨されます。

表 5. 標準添加水道水の回収率と精度

分析対象物	20 ng/L 添加水道水		100 ng/L 添加水道水	
	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
DFA	46 %	3.2	46 %	1.2
¹³ C-TFA*	86 %	1.3	86 %	0.6
PFMeS	88 %	1.2	106 %	0.5
PFPrA	94 %	1.3	100 %	0.7
PFEtS	94 %	1.8	97 %	0.5
PFMOAA	94 %	1.5	101 %	1.3
PFPrS	95 %	1.9	96 %	0.6
PFBA	74 %	4.6	114 %	1.0
PFMPA	96 %	0.7	99 %	0.3
PFBS	91 %	2.3	93 %	0.9
PFPeA	96 %	1.2	96 %	0.7
PFEEA	91 %	0.9	93 %	0.4
PFMBA	95 %	1.4	96 %	0.3
NFDHA	96 %	3.7	99 %	1.6
4:2FTS	103 %	5.9	105 %	2.9
PFPeS	94 %	2.4	93 %	1.5
PFHxA	96 %	1.0	99 %	0.7
HFPO-DA	109 %	5.0	106 %	4.2
PFHxS	101 %	3.8	102 %	0.9
ADONA	101 %	2.7	104 %	0.7
PFHpA	104 %	2.5	103 %	1.7
PFHpS	101 %	4.5	100 %	1.0
6:2FTS	108 %	4.7	111 %	2.3
PFOA	96 %	1.7	97 %	1.5
PFOS	99 %	3.2	97 %	0.7
9Cl-PF3ONS	93 %	2.9	95 %	1.6
PFNA	107 %	2.4	104 %	1.3
8:2FTS	97 %	8.6	101 %	4.1
PFDA	109 %	2.3	103 %	1.7
11Cl-PF30UDS	86 %	3.6	93 %	1.2
PFUnA	98 %	5.9	99 %	3.5
PFDoA	93 %	2.8	97 %	1.0
PFTrDA	94 %	2.9	81 %	2.7
PFTeDA	91 %	4.8	94 %	1.3
PFHxDA**	—	—	122 %	6.2
PFODA**	—	—	—	—

*TFA がサンプル調製に使用した試薬水、メタノール、その他の試薬を汚染する可能性があるため、検量線のために ¹³C-TFA で置き換えました。

**PFBA はまた、サンプル調製中に試薬水やその他の材料を汚染し、それにより低濃度の物質の測定が妨げられた可能性があります。

***低濃度での一貫性がなく不良なレスポンスのため、PFODA の直線性は報告されていません。これは、容器やバイアル表面に対する非特異的な吸収が原因である可能性が高いと考えられます。同様の挙動が PFHxDA に対しても観察されました。

実際の水サンプル

最後に、このメソッドをボトル飲料水、水道水、表流水など、複数の水サンプルに適用しました。一連のサンプルを通じて PFAS が検出され、USC PFAS が全般的な PFAS プロファイルに大きく関与していました。結果を表 6 に示します。

Altura Poroshell 120 PFAS 分析カラム、新しい PFAS ディレイカラム、酸性化サンプルの大容量直接注入を組み合わせることで、サンプル濃縮ステップなしで、USC および長鎖 PFAS に対してクリーンなクロマトグラムと信頼性の高い定量が実現されました。

表 6. 飲料水実サンプルの含量結果

化合物名	ボトル飲料水 (ng/L)	表流水 #1 (ng/L)	表流水 #2 (ng/L)	水道水 (ng/L)
DFA	< 1.0	22.3	66.9	23.7
TFA	-	-	-	-
PFMeS	< 1.0	209.9	377.4	106.6
PFPrA	< 1.0	25.1	49.8	29.7
PFEtS	< 1.0	< 1.0	10.6	< 1.0
PFMOAA	< 1.0	11.8	28.9	11.1
PFPrS	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
PFBA	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0
PFMPA	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
PFBS	< 1.0	12.0	18.7	4.1
PFPeA	< 1.0	2.7	< 1.0	< 1.0
PFMBA	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
PFEESA	< 1.0	< 1.0	1.1	< 1.0
NFDHA	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
4:2FTS	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
PFHxA	< 1.0	17.7	15.3	10.2
PFPeS	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
HFPO-DA	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
PFHxS	< 1.0	< 1.0	1.2	< 1.0
PFHpA	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
ADONA	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
6:2FTS	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
PFHpS	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
PFOA	< 5.0	10.8	22.5	< 5.0
PFNA	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0
9Cl-PF3ONS	< 1.0	1.4	< 1.0	< 1.0
PFOS	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
8:2FTS	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
PFDA	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0
11Cl-PF30UdS	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
PFUnA	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
PFDoA	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
PFTrDA	< 10.0	< 10.0	< 10.0	< 10.0
PFTeDA	< 5.0	< 5.0	< 5.0	< 5.0
PFHxDA	< 50.0	< 50.0	< 50.0	< 50.0
PFODA	-	-	-	-

結論

新しい Agilent Altura Poroshell 120 PFAS カラムと PFAS ディレイカラムは、飲料水中の C1 ~ C18 PFAS のためのシンプルな単一注入 LC/MS/MS メソッドに対応します。C1 ~ C3 USC PFAS に対して標準の C18 カラムよりも優れたリテンションとピーク形状を提供する一方、ディレイカラムが分析対象物から TFA/PFBA システムピークを良好に分離してバックグラウンドを低減します。このメソッドは、深刻な溶媒効果やピークの歪みなく堅牢な大容量直接注入 (0.1 % 酢酸で最大 100 μ L) を促進するとともに、通常の LC/MS セットアップに対応する分析時間と圧力によりパネル全体で優れた直線性、回収率、精度を提供します。規制とお客様の期待がより幅広い PFAS パネルへと移行し、USC PFAS への関心が高まる中、このカラムセットを用いることで、單一メソッドで従来のパネルから C1 ~ C18 全ての範囲に対応できるよう、ラボ性能を簡単に拡大できます。

参考文献

1. PFAS National Primary Drinking Water Regulation.(2024, April 26). Federal Register.
2. D8421-25: Standard Test Method for Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous Matrices by Co-solvation followed by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS).(n.d.).<https://store.astm.org/d8421-25.html>
3. EUR-LEX - 52024XC04910 - EN - EUR-LEX.(n.d.).<https://eur-lex.europa.eu/eli/C/2024/4910/oj/eng>
4. SCHEER (Scientific Committee on Health, Environmental and Emerging Risks).- Scientific Opinion on "Draft Environmental Quality Standards for PFAS Total under the Water Framework Directive".European Commission, 6 March 2025.PUBLIC Health
5. Zenobio, J. E.; Salawu, O. A.; Han, Z.; Adeleye, A. S. Adsorption of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) to Containers, *Journal of Hazardous Materials Advances* **2022**, 7, 100130.ISSN 2772-4166, <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100130>

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カストマーコンタクトセンタ

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おりません。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-011781

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2026

Printed in Japan, January 6, 2026

5994-8895JAJP