

# Agilent Ultivo トリプル四重極 LC/MS を 用いた PFAS 30 成分の高感度一斉分析

## 著者

城代 航

アジレント・テクノロジー  
株式会社

## 要旨

ペル/ポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) は難分解性と環境および生体への蓄積性を示すことから環境汚染物質として注目が高まっています。既にストックホルム条約で規制対象となっているペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) およびペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) の他にも、代替物質として利用されていたヘキサフルオロプロピレンオキシドダイマー酸 (HFPO-DA) などの新規物質についても環境中モニタリングの必要性について議論が進められています。

このアプリケーションノートでは、Agilent Ultivo トリプル四重極 LC/MS を用い PFAS 30 成分の一斉分析を行った際の結果について説明します。主要な PFAS については標準品 1 ng/L からピーク検出することが可能だったほか、検量線の直線性も良好な結果となりました。

## 測定システム

Agilent 1260 Infinity II LC システム  
 G7104C フレキシブルポンプ  
 G7167B マルチサンプラー  
 JetWeaver Mixer 100 µL  
 G7116B マルチカラムサーモスタット  
 Agilent Ultivo トリプル四重極 LC/MS

## 試料調製

今回測定対象とした化合物は ISO 21675:2019<sup>(1)</sup> にて規定されている PFAS 30 成分とし、標準物質混合溶液は Wellington Laboratories 社より購入しました。表 1 に対象化合物のリストを示します。検量線作成のため、混合溶液をメタノールで希釈し、1、3、10、30、100 ng/L の溶液を調製しました。コンタミネーションを防ぐため、バイアルはポリプロピレン製のものを用いました。希釈の際、器具およびバイアルなどの容器はあらかじめ PFAS 汚染が無いことを確認したメタノールで洗浄し、乾燥させてから用いました。

表 1. 測定対象化合物

| 化合物名   | 化合物名          |
|--------|---------------|
| PFBA   | PFHpS         |
| PFPeA  | PFOS          |
| PFHxA  | PFDS          |
| PFHpA  | HFPO-DA(GenX) |
| PFOA   | DONA          |
| PFNA   | 6-2 FTSA      |
| PFDA   | 8-2 FTSA      |
| PFUnA  | 9Cl-PF3ONS    |
| PFDoA  | 8-2 FTUCA     |
| PFTra  | 8-2 diPAP     |
| PFTeA  | FOSA          |
| PFHxDA | N-MeFOSA      |
| PFODA  | N-EtFOSA      |
| PFBS   | N-MeFOSAA     |
| PFHxS  | N-EtFOSAA     |

## 分析条件

主な分析条件を表 2 に示します。高感度分析では実験室環境や移動相、装置由来の PFAS コンタミネーションが測定結果に大きく影響するため、移動相ボトルの洗浄および測定前の LC/MS 装置の洗浄（メタノール、イソプロパノール等の終夜通液）、ディレイカラムの使用を強く推奨します。

表 2. 分析条件

| LC 測定条件 |   |
|---------|---|
| 流速      | 0.3 mL/min  |
| 分析カラム   | ZORBAX EclipsePlus C18 RRHD (2.1 x 100 mm, 1.8 µm, 959758-902)                                  |
| ディレイカラム | PFC Delay Column (4.6 x 30 mm, 5062-8100)   |
| 移動相     | (A) 2 mM 酢酸アンモニウム水溶液<br>(B) メタノール   |
| グラジエント  | 1 %B (0 min) - 1 %B (1 min) - 50 %B (2 min) - 95 %B (10 min) - 95 %B (15 min) - 1 %B (15.1 min) |
| カラム温度   | 40 °C   |
| 注入量     | 20 µL   |

| MS 測定条件  |                  |
|----------|------------------|
| イオン源     | AJS-ESI          |
| 測定モード    | dMRM             |
| キャピラリー電圧 | 3000 V           |
| ネブライザ    | 20 psi           |
| ドライガス設定  | 400 °C, 10 L/min |
| シースガス設定  | 230 °C, 6 L/min  |

## 結果

標準品 1 ng/L のクロマトグラムを図 1 および図 2 に示します。いずれの成分もピークの検出を確認できました。

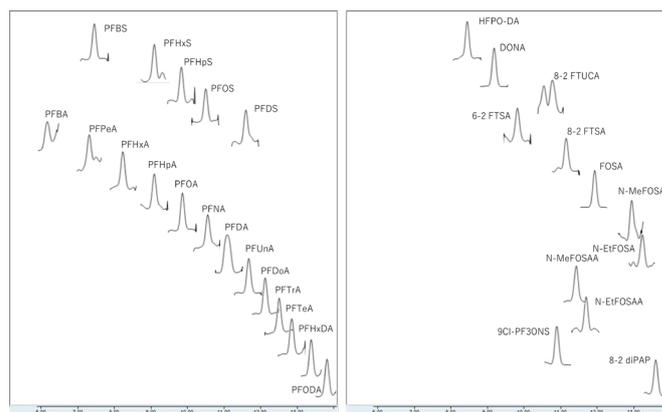


図 1. 標準品 1 ng/L MRM クロマトグラム

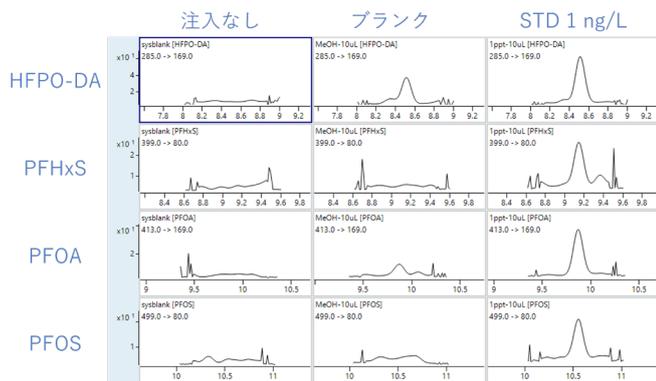


図 2. 主要な PFAS 4 成分の MRM クロマトグラム。HFPO-DA はブランクでピークが検出されていますが、注入なしでは検出されていないため、試料溶媒へのコンタミネーションと考えられます。

作成した検量線のうち、PFOA、PFHxS、PFOS、HFPO-DA の 4 成分を図 3 に示します。いずれの成分も決定係数  $R^2$  は 0.999 以上でした。その他の成分については表 3 に示します。6-2 FTSA、8-2 FTSA 以外の成分は  $R^2$  が 0.998 以上となり、良好な直線性を示しました。

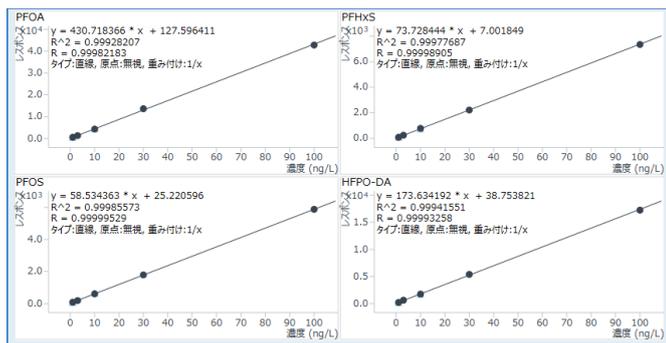


図 3. 測定対象 PFAS のうち 4 成分の検量線結果。(左上) PFOA、(右上) PFHxS、(左下) PFOS、(右下) HFPO-DA。検量線範囲：1 ng/L ~ 100 ng/L。

表 3. 各化合物の検量線決定係数。検量線範囲：1 ng/L ~ 100 ng/L。

| 化合物名    | 検量線 $R^2$ | 化合物名       | 検量線 $R^2$ |
|---------|-----------|------------|-----------|
| PFBA    | 0.9998    | PFHpS      | 0.9986    |
| PFPeA   | 0.9996    | PFOS       | 0.9999    |
| PFHxA   | 0.9999    | PFDS       | 0.9988    |
| PFHpA   | 0.9997    | HFPO-DA    | 0.9994    |
| PFOA    | 0.9993    | DONA       | 0.9998    |
| PFNA    | 0.999     | 6-2 FTSA   | 0.9936    |
| PFDA    | 0.9992    | 8-2 FTSA   | 0.9958    |
| PFUnDA  | 0.9999    | 8-2 FTUCA  | 0.9988    |
| PFDoDA  | 0.9993    | FOSA       | 0.9996    |
| PFTTrDA | 0.9994    | N-MeFOSA   | 0.9991    |
| PFTeDA  | 0.9995    | N-EtFOSA   | 0.9988    |
| PFHxDA  | 0.9998    | N-MeFOSAA  | 0.9982    |
| PFoCDA  | 0.9988    | N-EtFOSAA  | 0.9984    |
| PFBS    | 0.9993    | 9Cl-PF3ONS | 0.9987    |
| PFHxS   | 0.9998    | 8-2 diPAP  | 0.9984    |

標準品 1 ng/L 溶液を繰り返し測定し、装置検出限界 (IDL) を算出した結果を表 4 に示します。併行測定 ( $n=5$ ) の結果から、99 % 信頼性の student t 分布の t 値を用い下記の計算式で算出しました。注入量次第で変化しますが、今回の測定条件で高感度に PFAS の分析が可能であることが分かりました。

$$IDL = \text{Area RSD} \times \text{注入量} \times 1 \text{ ng/L} \times t_{(n-1, \alpha=0.01)}$$

Area RSD： $n=5$  の 1 ng/L 測定時の面積値 RSD

注入量：サンプル注入量

t 値 ( $n-1, \alpha=0.01$ )：自由度  $n-1$ 、危険率  $\alpha=0.01$  の Student t 分布の片側検定における t 値

表 4. 各化合物の IDL

| 化合物名    | IDL (fg) | 化合物名       | IDL (fg) |
|---------|----------|------------|----------|
| PFBA    | 10.07    | PFHpS      | 8.79     |
| PFPeA   | 6.72     | PFOS       | 5.27     |
| PFHxA   | 12.38    | PFDS       | 7.05     |
| PFHpA   | 2.37     | HFPO-DA    | 2.19     |
| PFOA    | 4.94     | 6-2 FTSA   | 5.14     |
| PFNA    | 6.51     | 8-2 FTSA   | 19.29    |
| PFDA    | 6.97     | 8-2 FTUCA  | 15.49    |
| PFUnDA  | 11.77    | DONA       | 1.57     |
| PFDoDA  | 3.98     | FOSA       | 11.15    |
| PFTTrDA | 4.33     | 9Cl-PF3ONS | 6.03     |
| PFTeDA  | 4.17     | N-MeFOSAA  | 9.57     |
| PFHxDA  | 4.91     | N-EtFOSAA  | 16.4     |
| PFoCDA  | 6.32     | N-MeFOSA   | 8.94     |
| PFBS    | 6.93     | N-EtFOSA   | 22.23    |
| PFHxS   | 12.09    | 8-2 diPAP  | 6.86     |

## まとめ

本アプリケーションノートでは Ultivo トリプル四重極 LC/MS を用いた PFAS の高感度直接分析結果を紹介しました。主要な PFAS について、濃度 1 ng/L においてもピークの検出を確認することができ、検量線の直線性も良好でした。PFAS の直接分析を行う際は、装置のメソッドだけでなく、システムのバックグラウンド低減、コンタミネーション対策に注意が必要です。これらのリスクを低減するために、LC ポンプの溶媒チューブをフッ素フリー素材に変更したり、ポンプデガッサ等をバイパスして装置由来のコンタミをさらに低減することもできます<sup>(2)</sup>。アジレントでは分析に最適な消耗品のリストや、試験法ごとの分析用メソッドを用意しており<sup>(3)</sup>、PFAS 分析に取り組もうとしているラボのトータルサポートが可能です。

## 参考文献

- 1) International Organization for Standardization. (2019). Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water. (ISO 21675:2019).
- 2) アジレント・テクノロジー . Agilent PFC フリー HPLC 変換キットによる PFAS バックグラウンドの低減.  
<https://www.chem-agilent.com/appnote/applinote.php?pubno=5994-2291JAJP>
- 3) アジレント・テクノロジー . 消耗品ガイド：  
環境中のペル/ポリフルオロアルキル化合物（PFAS）の分析  
<https://www.chem-agilent.com/pdf/brochure-PFAS-consumables-5994-2357ja-jp-agilent.pdf>

補表1. 各化合物のMRMトランジション

| 化合物グループ | 化合物名   | プリカーサー (m/z) | プロダクト (m/z) | フラグメンタ (V) | CE (V) | 極性       |
|---------|--------|--------------|-------------|------------|--------|----------|
| PFSA    | PFBS   | 299          | 80          | 100        | 40     | Negative |
| PFSA    | PFBS   | 299          | 99          | 100        | 34     | Negative |
| PFSA    | PFHxS  | 399          | 80          | 100        | 53     | Negative |
| PFSA    | PFHxS  | 399          | 99          | 100        | 45     | Negative |
| PFSA    | PFHpS  | 449          | 80          | 160        | 55     | Negative |
| PFSA    | PFHpS  | 449          | 99          | 160        | 51     | Negative |
| PFSA    | PFOS   | 499          | 80          | 160        | 60     | Negative |
| PFSA    | PFOS   | 499          | 99          | 160        | 55     | Negative |
| PFSA    | PFDS   | 599          | 80          | 160        | 65     | Negative |
| PFSA    | PFDS   | 599          | 99          | 160        | 60     | Negative |
| PFCA    | PFBA   | 213          | 169         | 60         | 6      | Negative |
| PFCA    | PFPeA  | 263          | 69          | 60         | 35     | Negative |
| PFCA    | PFPeA  | 263          | 219         | 60         | 6      | Negative |
| PFCA    | PFHxA  | 313          | 119         | 60         | 22     | Negative |
| PFCA    | PFHxA  | 313          | 269         | 60         | 6      | Negative |
| PFCA    | PFHpA  | 363          | 169         | 60         | 18     | Negative |
| PFCA    | PFHpA  | 363          | 319         | 60         | 6      | Negative |
| PFCA    | PFOA   | 413          | 169         | 60         | 15     | Negative |
| PFCA    | PFOA   | 413          | 369         | 60         | 10     | Negative |
| PFCA    | PFNA   | 463          | 219         | 60         | 18     | Negative |
| PFCA    | PFNA   | 463          | 419         | 60         | 10     | Negative |
| PFCA    | PFDA   | 513          | 219         | 60         | 20     | Negative |
| PFCA    | PFDA   | 513          | 469         | 60         | 6      | Negative |
| PFCA    | PFUnDA | 563          | 269         | 60         | 16     | Negative |
| PFCA    | PFUnDA | 563          | 519         | 60         | 7      | Negative |
| PFCA    | PFDoDA | 613          | 269         | 80         | 22     | Negative |
| PFCA    | PFDoDA | 613          | 569         | 80         | 8      | Negative |
| PFCA    | PFTrDA | 663          | 269         | 100        | 25     | Negative |
| PFCA    | PFTrDA | 663          | 619         | 100        | 10     | Negative |
| PFCA    | PFTeDA | 713          | 369         | 100        | 25     | Negative |
| PFCA    | PFTeDA | 713          | 669         | 100        | 10     | Negative |
| PFCA    | PFHxDA | 812.9        | 369         | 100        | 27     | Negative |
| PFCA    | PFHxDA | 812.9        | 769         | 100        | 12     | Negative |
| PFCA    | PF0cDA | 913          | 369         | 120        | 30     | Negative |
| PFCA    | PF0cDA | 913          | 869         | 120        | 16     | Negative |

|       |            |     |     |     |    |          |
|-------|------------|-----|-----|-----|----|----------|
| FOSA  | FOSA       | 498 | 78  | 140 | 75 | Negative |
| FOSA  | FOSA       | 498 | 169 | 140 | 30 | Negative |
| FOSA  | N-MeFOSA   | 512 | 169 | 120 | 27 | Negative |
| FOSA  | N-MeFOSA   | 512 | 219 | 120 | 23 | Negative |
| FOSA  | N-EtFOSA   | 526 | 169 | 120 | 27 | Negative |
| FOSA  | N-EtFOSA   | 526 | 219 | 120 | 23 | Negative |
| FOSAA | N-MeFOSAA  | 570 | 419 | 100 | 20 | Negative |
| FOSAA | N-MeFOSAA  | 570 | 512 | 100 | 20 | Negative |
| FOSAA | N-EtFOSAA  | 584 | 419 | 100 | 20 | Negative |
| FOSAA | N-EtFOSAA  | 584 | 526 | 100 | 20 | Negative |
| FTSA  | 6-2 FTSA   | 427 | 81  | 100 | 44 | Negative |
| FTSA  | 6-2 FTSA   | 427 | 407 | 100 | 23 | Negative |
| FTSA  | 8-2 FTSA   | 527 | 81  | 140 | 55 | Negative |
| FTSA  | 8-2 FTSA   | 527 | 507 | 140 | 28 | Negative |
| FTUCA | 8-2 FTUCA  | 457 | 343 | 60  | 44 | Negative |
| FTUCA | 8-2 FTUCA  | 457 | 393 | 60  | 12 | Negative |
| PFECA | HFPO-DA    | 285 | 169 | 60  | 4  | Negative |
| PFECA | HFPO-DA    | 285 | 185 | 60  | 16 | Negative |
| PFESA | 9Cl-PF3ONS | 531 | 83  | 120 | 32 | Negative |
| PFESA | 9Cl-PF3ONS | 531 | 351 | 120 | 28 | Negative |
| PFECA | DONA       | 377 | 85  | 60  | 40 | Negative |
| PFECA | DONA       | 377 | 251 | 60  | 8  | Negative |
| diPAP | 8-2 diPAP  | 989 | 97  | 160 | 50 | Negative |
| diPAP | 8-2 diPAP  | 989 | 543 | 160 | 23 | Negative |

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ー

0120-477-111

[email\\_japan@agilent.com](mailto: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。

DE20739188

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, February 15, 2024

5994-7164JAJP