

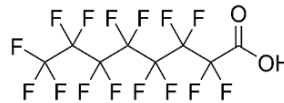
# オンラインSPE-LC/MSシステムを用いた 河川水中のPFOA分析

## はじめに

ペルフルオロオクタン酸（PFOA）はフッ素樹脂の加工助剤、塗料、撥水剤、乳化剤などに使用されています。この物質は不揮発性で難分解性のため環境に長く残留することが懸念されています。そのため、環境汚染や人体暴露リスク評価として調査されており、環境省では水環境に係る暫定的な目標値として低濃度の50 ng/Lを設定しています。従来の河川水中のPFOA分析法では試料採取量が多く、前処理が煩雑で長時間を要していました。また、前処理に使用する器具などからの汚染にも注意を払う必要があります。本アプリケーションでは、自動で固相抽出からLC注入し測定までを密閉系で行うオンラインSPE-LC/MSシステムを使用して、「試料の少量化／窒素ガスパーズ濃縮の省略／前処理の短時間化かつ自動化」を目的とした、河川水中のPFOAの分析をご紹介します。

## 対象化合物

PFOA : PerFluoroOctanoic Acid



MW: 414.1  
 沸点: 189℃  
 LogPow = 6.3  
 水溶解度: 3400 mg/L



**SPL-W100**  
for SPE-LC system

## Sample



## Information

第30回  
環境化学討論会

「オンラインSPE-LC/MSシステムを用いた河川水中のPFOA分析法の開発」

佐々野僚<sup>1,3</sup>, 浅井智紀<sup>1</sup>, 渡辺淳<sup>2</sup>, 伊藤里恵<sup>3</sup>, 穂山浩<sup>3</sup>

<sup>1</sup>株式会社アイスティサイエンス、<sup>2</sup>株式会社島津製作所、<sup>3</sup>星薬科大学

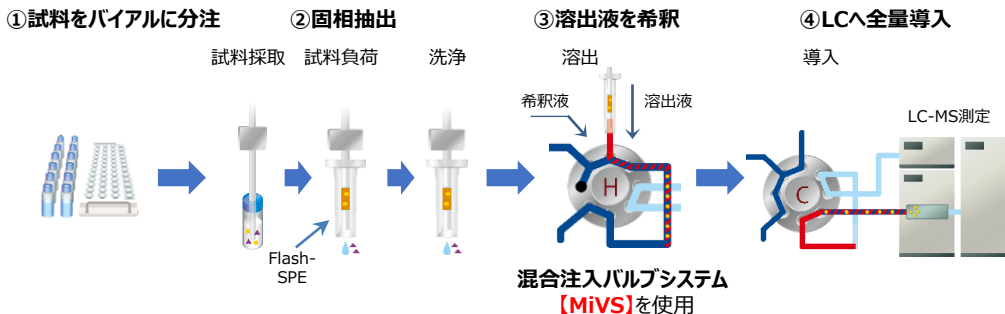
## Key Word

固相抽出  
オンラインSPE-LC/  
MS/MS

## オンラインSPE-LC/MSシステムの概要

### 前処理から測定まで全自動

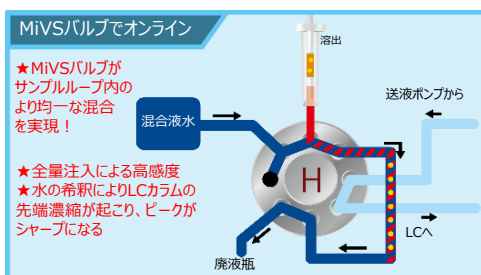
前処理時間: 約6分



- ①試料をバイアルに入れSPL-W100にセットします。手作業はこれのみです。
  - ②オンラインSPEシステム専用固相カートリッジFlash-SPEを用いて固相抽出をします。
  - ③固相からの溶出液を混合注入バルブシステムMiVSに導入し、希釈液と混合します。
  - ④バルブを切り替えて③の溶液をLCへ全量導入します。
- ※2検体目以降は固相抽出と測定はオーバーラップするため実質LCの測定時間で1検体を処理することができます。

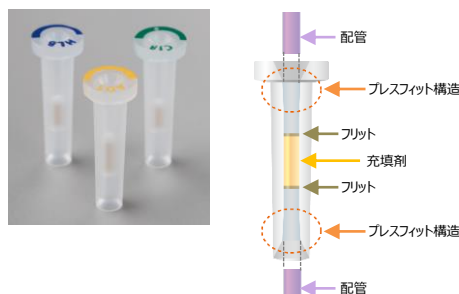
## 混合注入バルブシステム[MiVS](特許出願中)

八方バルブの流路を工夫したバルブです。固相からの溶出液をバルブ内で希釈液(水等)と混合し、その後バルブを切替えへLCカラムへ導入します。例えば逆相モード分析では、溶出液を水で希釈してLCに導入することで注入量が多くても良好なピーク形状が得られます。バルブ内での混合機能は、試料のpH調整や誘導体化への応用も可能です。



## Flash-SPE(特許取得)

充填量が数mgとごく少量なので固相抽出の小スケール化が実現し、溶媒削減にも効果があります。



## AiSTI SCIENCE

### Product

SPL-W100  
Flash-SPE C18

株式会社アイスティサイエンス  
[www.aisti.co.jp](http://www.aisti.co.jp)  
 お問い合わせ先  
 TEL. 073-475-0033  
 E-Mail; as@aisti.co.jp

実験方法



測定条件

【装置】

SPL-W100(アイステイサイエンス)  
LCMS-8045(島津製作所)



【LC条件】

分析カラム : Inertsil ODS-3, 3 μm, 2.1 mmID × 75 mm  
移動相 A液 : 10mM 酢酸アンモニウム-水  
B液 : アセトニトリル  
流速 : 0.3 mL/min  
グラジエント : B.Conc. 20 % (0-1 min) → 98 % (9-12 min)  
カラム温度 : 40 °C

【MS条件】

イオン化モード : ESI Negative  
MRM : 412.9 > 169.1

結果

(1) 検量線

精製水に標準溶液を添加し、試料中濃度が1-50 ng/Lになるように調製した試料を測定し作成した検量線を図1に示します。  
R<sup>2</sup>=0.9993の、良好な直線性が得られました。

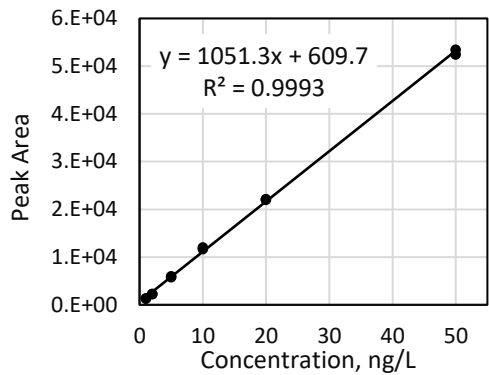


図1 本システムによる検量線  
濃度 : 1,2,5,10,20,50 ng/L

(2) 添加回収率と再現性

採取した河川水に試料中濃度が5 ng/L増加するように標準溶液を添加して本システムで得られたピーク面積値と、河川水をそのまま本システムで得られたピーク面積値と、STDを直接LCへ注入して得られたピーク面積値(基準)及び、それらの面積値から得られた回収率と連続測定(n=6)の再現性を表1に示します。回収率81%、連続測定RSD=3.9%の良好な結果が得られました。

今回用いた河川水から直鎖体のPFOAが検出され、その濃度を図1の検量線から算出した結果5.6 ng/Lでした。また、分岐異性体のPFOAも検出されました(図2-D)。

図2に精製水に暫定的な目標値である50 ng/Lの1/10の5 ng/Lとなるように標準溶液を添加した(A)とさらにその1/5の1 ng/L(B)を示します。いずれも良好なピーク形状を得ており、1 ng/Lにおいても十分な感度を得ていることが分かりました。一方、操作ブランク(C)では0.25 ng/Lを検出しました。

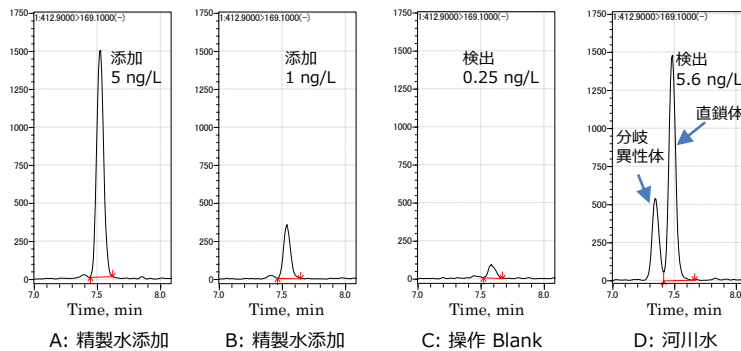


図2 本システムで得られた各MRMイオンクロマトグラム

表1 添加回収試験結果と再現性

Sample	No.	Peak Area
STD, 500 ng/L 直接LC注入5 μL 試料中濃度 : 5 ng/L 相当	S-1	6,700
	S-2	6,643
	S-3	6,674
	Ave.	6,672
河川水 SPE-LC, 0.5 mL	U-1	6,523
	U-2	6,465
	Ave.	6,494
河川水添加 濃度 : 5 ng/L SPE-LC, 0.5 mL	A-1	12,709
	A-2	11,361
	A-3	11,964
	A-4	11,994
	A-5	11,545
	A-6	11,988
	Ave.	11,927
	RSD, %	3.9
	(A-U) / S × 100 REC, %	81

まとめ

本システムを使用することで、河川水をバイアルに入れ、セットするだけで、河川水中PFOAの前処理から測定までの完全な自動かつ迅速な分析が可能となりました。今後、PFOSも含めて検討していく予定です。