オンラインSPE-LC/MSシステムを用いた河川水中のPFAS分析

はじめに

ペルフルオロオクタン酸（PFOA）、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）はフッ素樹脂の加工助剤、塗料、撥水剤、乳化剤、消火剤、フライパンなど日常生活で広範囲に使用されています。これらの物質（総称"PFAS"）は不揮発性で難分解性のため環境に長く残留することによる環境汚染や人体への様々な毒性の懸念が報告されています。

本アプリケーションでは、固相抽出から測定までを全自動分析が可能なオンラインSPE-LC/MSシステムを使用して、「試料の少量」、「窒素ガスパージ濃縮の省略」、「前処理時間の短縮」かつ「自動化」を目的とした河川水中のPFASの分析法を紹介します。

対象化合物

PFOS
PerFluoroOctaneSulfonic acid
MW: 500.1
Logpow = 5（計算値）

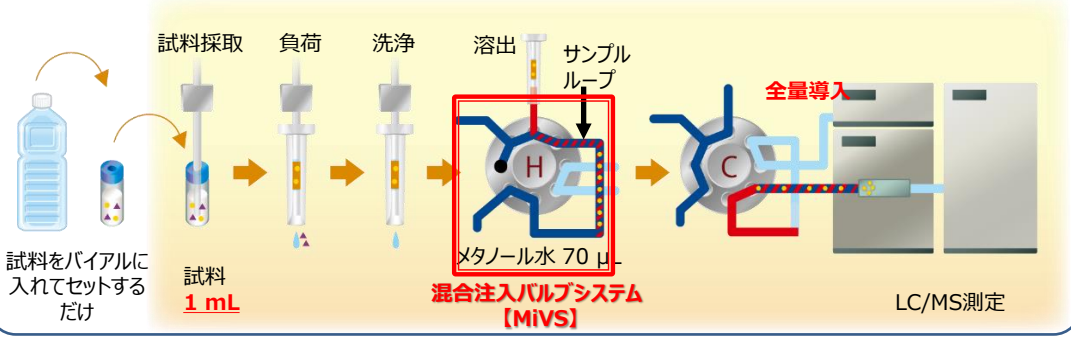
PFOA
PerFluoroOctanoic Acid
MW: 414.1
Logpow = 6.3.　4.9（計算値）

PFHxS
PerFluoroHexaneSulfonic acid
MW: 400.1
Logpow = 3.7（計算値）

オンラインSPE-LC/MSシステムの概要

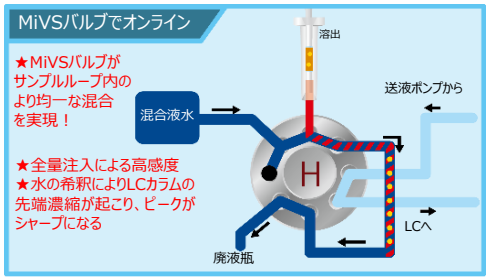
前処理から測定まで全自動

前処理時間：12 分



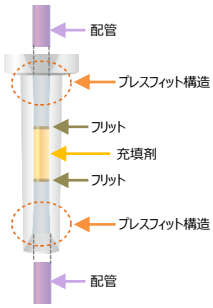
混合注入バルブシステム【MiVS】(特許出願中)

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。



SPL-W100
for SPE-LC system

Sample

Information

参考資料
"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"
佐々野僚一，浅井智紀，渡辺淳，伊藤里恵，穐山浩
第30回環境化学討論会講演要旨集2022年
p.658-659

Key Word

固相抽出
オンラインSPE-LC/MS/MS

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
お問い合わせ先
TEL.　073-475-0033
E-Mail; as@aisti.co.jp

AiSTI Application Note

実験方法

【標準溶液】

3種有機ふっ素化合物混合標準液（富士フィルム和光純薬株式会社製）

試料を1.5mLバイアルに分注

↓

SPL-W100にセット

SPL-W100

Flash-SPE C18-5 mg：保持

コンディショニング
メタノール-水（95/5）
メタノール-水（1/9）

負荷[保持] **試験溶液** 1 mL

洗浄 メタノール-水(1/9) 250μL

溶出 メタノール-水(95/5) 70μL

溶出液

添加 水 70 μL ※MiVS内で混合

溶出量全量をLC/MSへ導入

測定条件

【装置】

SPL-W100(アイスティサイエンス)

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：2mM 酢酸アンモニウム-水

B液：2mM 酢酸アンモニウム_MeOH-アセトニトリル(1/1)

流速：　0.3 mL/min

グラジエント：B.Conc. 40 %(0-1 min)→100 %(7-9 min)

カラム温度：40 ℃

【MS条件】

イオン化モード：ESI Negative

MRM：　PFOA　412.9>169, 412.9>368.9

PFOS　499>79.8, 499>98.9

PFHxS　399>79.8, 399>98.9

結果

(1)検量線

超純水に混合標準液を添加し、試料中濃度が0.5-10 ng/Lになるように調製した試料を本システムで測定し作成した検量線を図1に示します。相関係数は３成分とも0.999以上の良好な直線性が得られました。

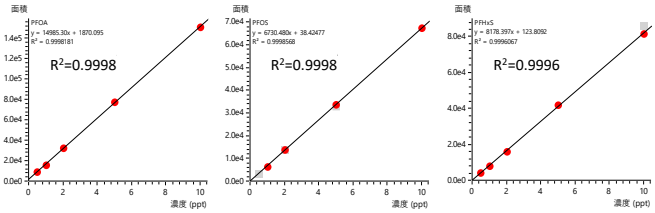


図1　本システムによる検量線（濃度：0.5,1,2,5,10 ng/L）

(2) 添加回収率と再現性

河川水をそのまま本システムで測定して得られた定量値と河川水に試料中濃度が5 ng/L増加するように標準液を添加して得られた定量値から得られた回収率及びその再現性を表1に示します。各成分とも良好な回収率と再現性が得られました。尚、本試験で河川水からPFOAが5.4 ng/L、PFOSが2.9 ng/L(定量下限以下)検出されました。

暫定指針値50 ng/Lの1/10の濃度である5 ng/Lの超純水への添加試料(A)、河川水(B)及び超純水(操作Blank)(C)の本システムで得られたMRM定量イオンクロマトグラムを図 2に示します。いずれも良好なピーク形状で、5 ng/Lにおいても十分な感度を得ていることが示されました。一方操作ブランク(C)ではPFOAが0.17 ng/L検出されました。

表1　添加回収試験結果と再現性

サンプル	No.	PFOA	PFOS	PFHxS
超純水 STD添加 5 ppt	K-5_1	77,273	28,352	41,675
	K-5_2	77,681	27,862	42,590
	Ave.	*77,477*	*28,107*	*42,133*
超純水（操作Blank）	BL-1	2,521	N.D.	N.D.
	BL-2	2,690	N.D.	N.D.
	Ave.	*2,606*	—	—
河川水	U-1	80,161	20,301	N.D.
	U-2	79,352	19,069	N.D.
	U-3	82,535	18,829	N.D.
	U-4	84,666	19,297	N.D.
	U-5	81,819	18,982	N.D.
	U-6	85,596	20,667	N.D
	Ave.	*82,355*	*19,825*	—
	RSD	***2.2***	***4.2***	**—**
河川水 STD添加 5 ppt	A-1	148,032	39,325	36,903
	A-2	150,598	36,747	36,387
	A-3	159,889	44,448	38,284
	A-4	154,056	46,589	37,170
	A-5	153,394	43,601	36,956
	A-6	154,785	43,632	36,729
	Ave.	*153,459*	*42,390*	*37,072*
	RSD,%	***2.6***	***8.6***	***1.8***
(A-U)/(K-BL)	**回収率,%**	**95**	**80**	**88**

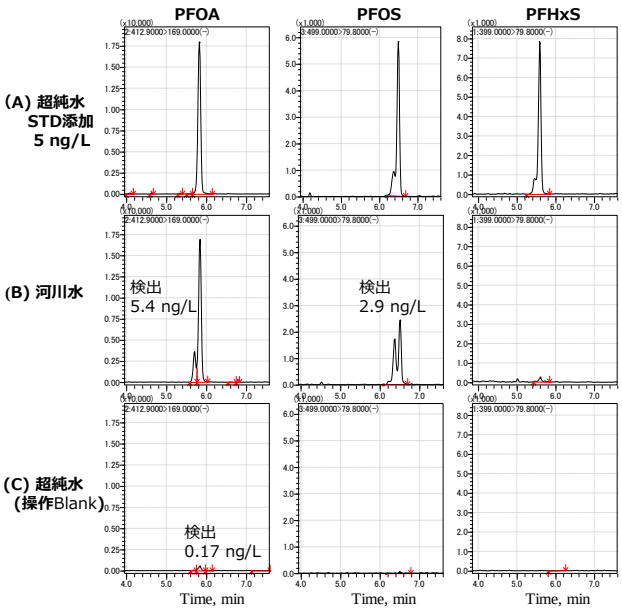


図2　本システムで得られた各MRMイオンクロマトグラム

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PFASの前処理から測定までの完全な自動化かつ迅速な分析が可能となりました。これにより現場で試料を固相に負荷して持ち帰って分析するオンサイトSPEサンプリング法も可能になります。今後は本システムを用いて、PFOA・PFOS・PFHxSに加えてPFASの多成分一斉分析法を確立していく予定です。