

オンラインSPE-LC/MSシステムを用いた 河川水中のPFAS多成分一斉分析

はじめに

ペルフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物(総称“PFAS”)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が、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。

現在は水質や土壌において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)が検査の対象となっていますが、今後は規制の対象となる物質が増加することが考えられます。

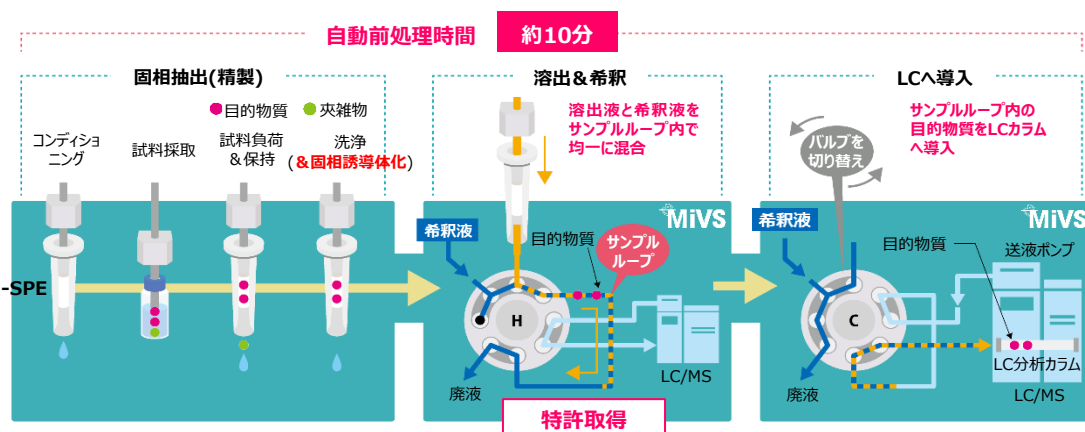
本アプリケーションでは、試料をセットするだけで固相抽出から測定までを全自動で行うオンラインSPE-LC/MSシステムSPL-W100を用いた河川水中のPFASの多成分一斉分析法を紹介します。

オンラインSPE-LC/MSシステムの概要

本システムは専用固相カートリッジFlash-SPEや混合注入バルブシステム【MiVS】を使用することで「試料の少量化」、「前処理時間の短縮」及び「オンライン化」を実現しました。また前処理(固相抽出)と機器測定をオーバーラップすることでより効率的に分析を行うことができます。

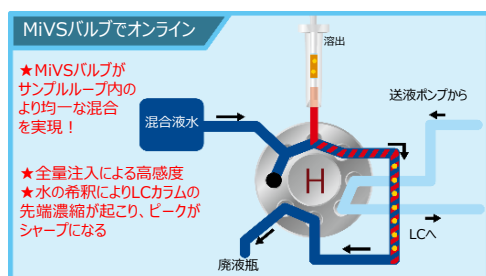


オンラインSPE-LC/MSシステム
SPL-W100



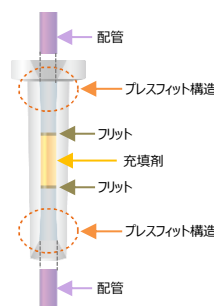
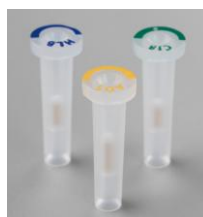
混合注入バルブシステム【MiVS】(特許取得)

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、水と混合して溶媒比を下げたり、溶出液のpH調整や誘導体化への応用も可能です。



専用固相カートリッジ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

本アプリケーションは埼玉県環境科学国際センター(竹峰様、高沢様)との共同研究によるものです。

Key Word

PFAS
固相抽出
オンラインSPE-LC/
MS/MS

AiSTI SCIENCE

Product

SPL-W100
Flash-SPE WAXs



株式会社アイスティサイエンス

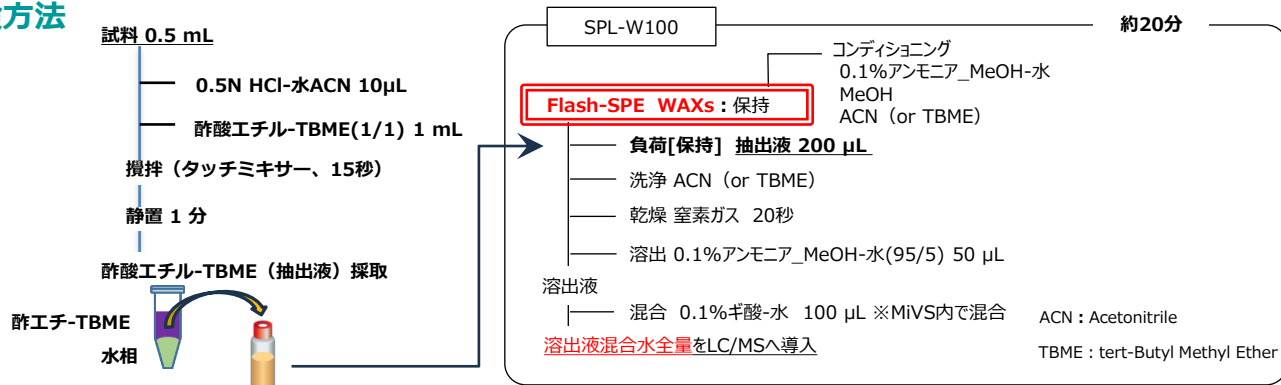
www.aisti.co.jp

お問い合わせ先

TEL. 073-475-0033

E-Mail; as@aisti.co.jp

実験方法



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】

Delayカラム : Inertsil ODS-3, 3 μ m, 3.0 mmID $\times$ 33 mm(UP)

分析カラム : Inertsil ODS-3, 3 μ m, 2.1 mmID $\times$ 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. 20%(0 min)→30 %(1-2.5 min)→40 %(3-3.5 min)→100 %(11-15 min)→20 %(16 min)

カラム温度 : 40 °C

【MS条件】

イオン化モード : ESI Negative

測定モード : MRM



結果

水道水、ミネラルウォーター、河川水を用いた添加回収試験を行いました。回収率は精製水に添加した試料を絶対検量線(1点)として以下の式から算出しました。PFOSA、NMePFOSA、NEtPFOSAの3成分については陰イオン性を持っていないのでWAXでの保持が弱い、また疎水性の有機溶媒で負荷するためWAXに保持できていないと考えらるため回収が得られませんでした。その他の成分についてはいずれの試料でも良好な回収率と再現性が得られました。

$$\text{回収率(\%)} = (\text{添加面積値} - \text{ブランク面積値}) / (\text{精製水添加面積値} - \text{ブランク面積値}) \times 100$$

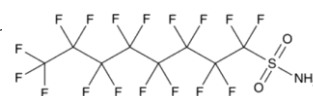
表 各試料におけるPFASの回収率及び再現性

サンプル		水道水		ミネラルウォーター (硬水)		河川水 (紀ノ川-河口付近)	
		添加 20 ppt n=5		添加 20 ppt n=5		添加 20 ppt n=5	
No.	成分名	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
1	PFBA	101	4.0	96	2.4	96	4.2
2	PFMPA	92	3.4	92	2.7	85	2.9
3	PFPeA	92	3.7	89	2.6	91	5.9
4	PFMBA	88	5.5	81	1.8	75	3.8
5	PFBS	99	3.3	103	4.5	99	6.0
6	4:2 FTS	99	5.3	94	4.9	84	7.9
7	PFHxA	96	3.5	96	2.7	97	3.4
8	PFEESA	97	3.0	99	4.0	96	3.7
9	HFPO-DA	99	6.6	103	2.1	103	4.2
10	PFPeS	99	6.0	101	2.8	102	4.2
11	PFHpA	97	2.6	95	2.2	97	0.9
12	PFHxS	99	3.9	103	4.2	103	3.1
13	6:2FTSA	96	3.4	97	4.5	99	2.7
14	PFOA	91	6.5	100	3.0	100	3.3
15	PFHpS	100	6.2	102	6.8	105	5.0
16	8:2 FTUCA	99	3.8	102	2.8	104	1.6
17	PFNA	90	3.4	93	2.7	94	2.6
18	PFOS	101	6.8	101	2.9	104	7.2
19	8:2FTSA	94	3.0	98	4.3	98	1.5
20	PFDA	90	3.9	97	3.2	93	2.4
21	FOSA	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—
22	NMeFOSAA	104	7.2	108	4.2	108	6.5
23	NEtFOSAA	101	5.2	106	3.3	108	3.9
24	PFUnA	89	2.2	97	2.2	100	2.6
25	PFDS	101	7.4	102	2.4	109	5.5
26	PFDoA	86	1.9	103	2.7	104	5.3
27	NMeFOSA	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—
28	NEtFOSA	N.D.	—	N.D.	—	N.D.	—
29	PFTrDA	92	2.7	116	1.6	117	3.0
30	PFTeDA	92	5.3	118	1.0	121	4.3
31	PFHxDAP	83	2.8	103	1.5	106	7.3
32	8:2 diPAP	96	4.3	113	2.6	118	2.4
33	PFoCDA	80	6.7	91	5.2	89	3.1

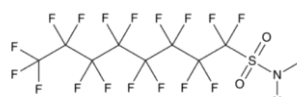
※安定同位体などによる補正は行わず、絶対面積値にて計算しています。

【 回収されなかった成分 】

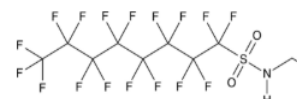
FOSA



NMeFOSA



NETFOSA



まとめ

本システムを用いて約30成分のPFASを分析することができました。本システムは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であるためモニタリング分析としても有用な手法と考えられます。