

LC/MS による PFOS 代替有機フッ素化合物の分析

Analysis of Alternative Perfluorinated Compounds of PFOS by LC/MS

有機フッ素化合物(PFCs)は、界面活性剤、表面処理剤、撥水剤等の用途で広く使用されてきましたが、生物に対する残留性と有害性及び環境中での難分解性の問題により、ストックホルム条約(POPs 条約)の規制対象となっています。PFOS 及び PFOA に代表されるアルキル長鎖 PFCs の代替物質に関する検討が進められ、生物残留性の低い PFCs として、アルキル短鎖の他、アルキルエーテルや環状構造等を有する PFCs についての物性及び実態調査が行われています。今回、その構造に特徴を有する PFOS 代替物質をモデル物質とし、LC/MS を用いた分析法の確立及び環境水試料をマトリックスとした前処理法の検討を行った結果を紹介します。

アルキル鎖の炭素数 3~10、ジスルホン酸、アルキルエーテル構造、ジスルホニルイミド構造、環状構造、塩素含有の各特徴を有する 7 物質を分析種としました。分析条件を表 1 に示します。他の PFOS 関連物質との同時分析を想定し、分析カラムには充填剤の粒子径が小さく高理論段数が得

られる TSKgel ODS-120H を使用しました。移動相には、ジブチルアンモニウム酢酸塩を添加剤として使用し、水/メタノールのグラジエント溶離により分離しました。検出器には、TripleTOF®5600+ (SCIEX) を使用し、ESI(ネガティブ)でイオン化、MS/MS モードで検出しました。

標準試料のクロマトグラムを図 1 に、本法の定量性を確認した結果を表 2 に示します。0.02~50 µg/L 及び 0.01~10 µg/L の 3 オーダーの濃度範囲において、0.994 以上の相関係数を有する直線関係が得られました。10σ 法によって求めた各分析種の装置定量下限濃度は、3.1~12.3 ng/L の結果が得られ、その濃度における再現性も RSD3.0 %以下と良好でした。この定量下限濃度は、今回検討した 1000 倍濃縮前処理を行った場合の原水中の濃度として 0.003~0.012 ng/L に相当します。この結果は、実態調査¹⁾によって得られた河川水中の PFCs の検出濃度(0.1 未満~76.8 ng/L) が十分に定量可能であることを示しています。

表 1 分析条件

Column : TSKgel ODS-120H (2.0 mmI.D. × 10 cm, 1.9 µm)
Eluent : A; 3 mmol/L di- <i>n</i> -butylammonium acetate in water
B; 3 mmol/L di- <i>n</i> -butylammonium acetate in methanol
Gradient : B conc.(0 min) 20 % →(7-9 min) 100 % →(9.1-15 min) 20 %
Flow rate : 0.2 mL/min
Column temp. : 50 °C
Injection vol. : 2 µL
Instrument : TripleTOF 5600+ (SCIEX)
Ionization : ESI
Polarity : Negative
<i>m/z</i> : HFPDS; 154.9>79.9
9Cl-PF3ONS; 530.9>350.9
CHFPbSI; 291.9>227.9
11Cl-9F3OUdS; 630.9>450.9
BNFBSI; 579.9>296.9
PFECHS; 460.9>380.9
NaDONA; 376.9>250.9

表 2 検量線の濃度範囲、装置定量下限及び再現性

Analytes	R.T. (min)	Calibration curve		IQL (ng/L)	RSD(% , n=6) (IQL)
		(µg/L)	r ²		
HFPDS	4.3	0.02-50	0.998	9.2	2.8
CHFPbSI	6.6	0.02-50	0.999	12.3	2.1
BNFBSI	8.1	0.01-10	0.996	9.8	1.5
NaDONA	7.6	0.01-10	0.999	5.1	1.9
9Cl-PF3ONS	8.3	0.01-10	0.995	4.2	2.3
11Cl-9F3OUdS	8.8	0.02-50	0.995	10.6	1.4
PFECHS	7.8	0.01-10	0.994	3.1	1.9

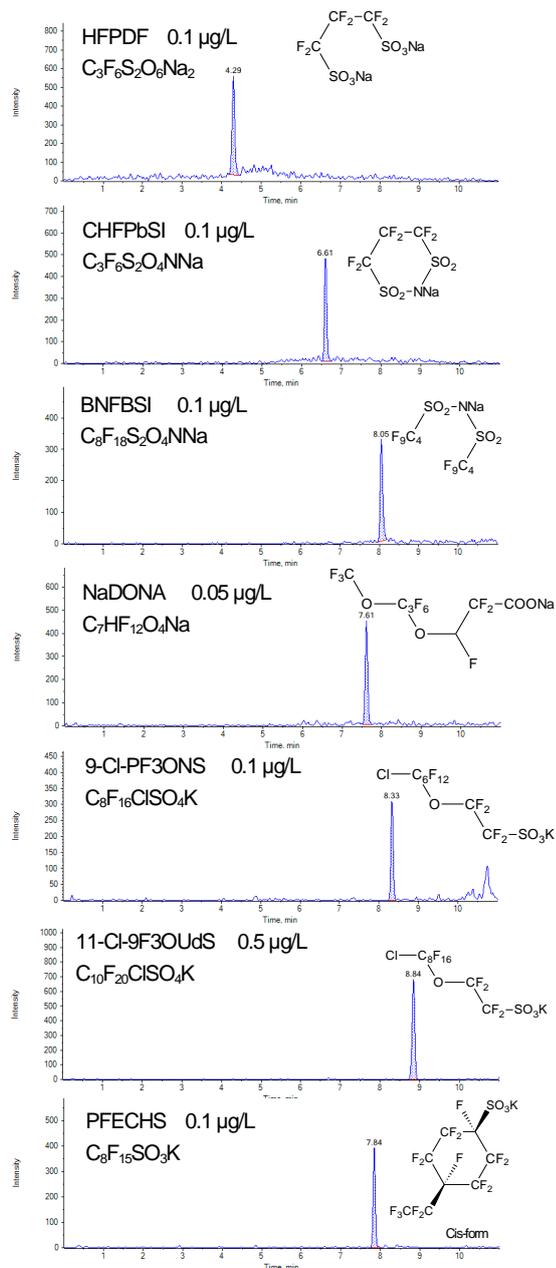


図1 標準試料のクロマトグラム

弱陰イオン交換固相カラム Oasis WAX 150 mg (Waters)

コンディショニング: 25% アンモニア水/メタノール=0.5/99.5 4 mL
 メタノール 4 mL
 水 4 mL
 負荷: 水試料(pH 3-7に調整) 1000 mL
 洗浄: 水 4 mL
 乾燥: 窒素パージ
 溶出: 25% アンモニア水/メタノール=5/995 4 mL

濃縮(窒素パージ, 1 mL 以下)

定容(50% メタノールで 1 mL に定容)

分析

図2 水試料の前処理手順

表3 河川水への添加回収試験結果

Analytes	0.02 ng/L spiked		0.2 ng/L spiked	
	Recovery (%)	RSD (% (n=5))	Recovery (%)	RSD (% (n=5))
HFPDS	102.4	5.0	98.2	2.1
CHFpBSI	87.5	5.8	97.1	2.6
BNFBFSI	92.4	2.4	103.2	1.8
NaDONA	97.1	3.1	96.4	2.0
9Cl-PF3ONS	105.6	4.1	92.1	2.4
11Cl-9F3OUdS	108.1	4.5	102.7	2.9
PFECHS	96.5	3.2	98.4	1.7

河川水試料をマトリックスとして、固相カラムを用いた前処理(1000倍濃縮)を行いました。前処理の手順を図2に、添加回収試験結果を表3に示します。いずれの分析種においても、回収率 87~109%、変動係数 6.0%以下の結果が得られました。

【参考文献】

1) 千葉市環境保健研究所年報 第26号, 65-69 (2019).

品番	品名	粒子径	カラムサイズ
0023393	TSKgel ODS-120H	1.9 μm	2.0 mm I.D. × 10 cm



※ "TSKgel"は日本における東ソー株式会社の登録商標です。
 ※ "TripleTOF"は AB Sciex Pte. Ltd. の登録商標です。
 ※ 掲載のデータ等はその数値を保証するものではありません。お客様の使用環境・条件・判断基準に合わせてご確認ください。