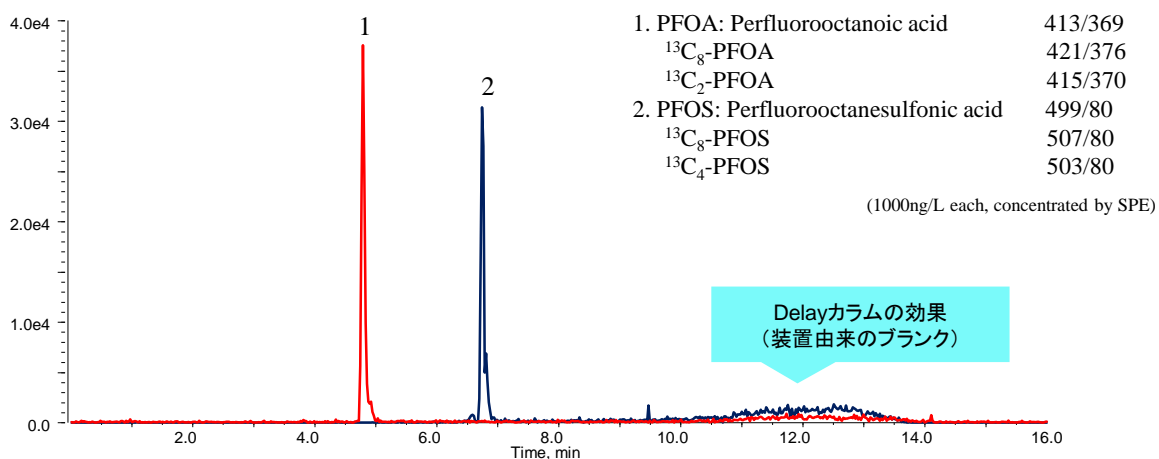


固相抽出ー液体クロマトグラフ質量分析計を用いた 有機フッ素化合物（PFAS）の分析

有機フッ素化合物(PFAS, Per- and Polyfluoroalkyl substances)は、各国及び国際機関において毒性評価や目標値の設定が行われています。日本においては、2020年4月1日からパーフルオロオクタン酸(PFOA)及びパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)が、水質管理目標設定項目と位置付けられ、暫定目標値が0.00005 mg/L (50 ng/L) (合算)となりました。また、その検査方法として、別添4(目標31)に、固相抽出ー液体クロマトグラフ質量分析法が追加されています。この分析では、器具や装置に使用されているPTFE由来のブランクがバックグラウンドとなり、微量分析において、その精度に影響を及ぼすことがあります。今回は、LCシステム由来のブランクを低減するために、アクティブカーボンを充填したDelayカラムを用いてPFOS、PFOA及びその他のPFASを分析したのでご紹介します。

■クロマトグラム



* ¹³Cのクロマトグラムは便宜上記載しておりません。

HPLC条件

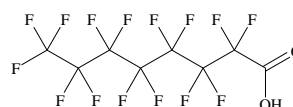
システム : Nexera UFLC(Shimadzu)
 カラム : InertSustain C18 (3 µmHP, 150 x 2.1 mm I.D.)
 Delay カラム : Delay column for PFAS (30 x 3.0 mm I.D.)
 移動相 : A) 10 mM Ammonium acetate
 B) CH₃CN

流量 : 0.3 mL/min
 カラム温度 : 40 °C
 注入量 : 1 µL

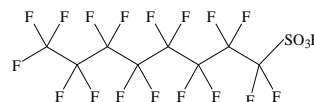
Time	A%	B%
0.0	60	40
1.5	60	40
10.0	0	100
12.0	0	100
12.1	60	40
16.0	60	40

構造式

PFOA



PFOS

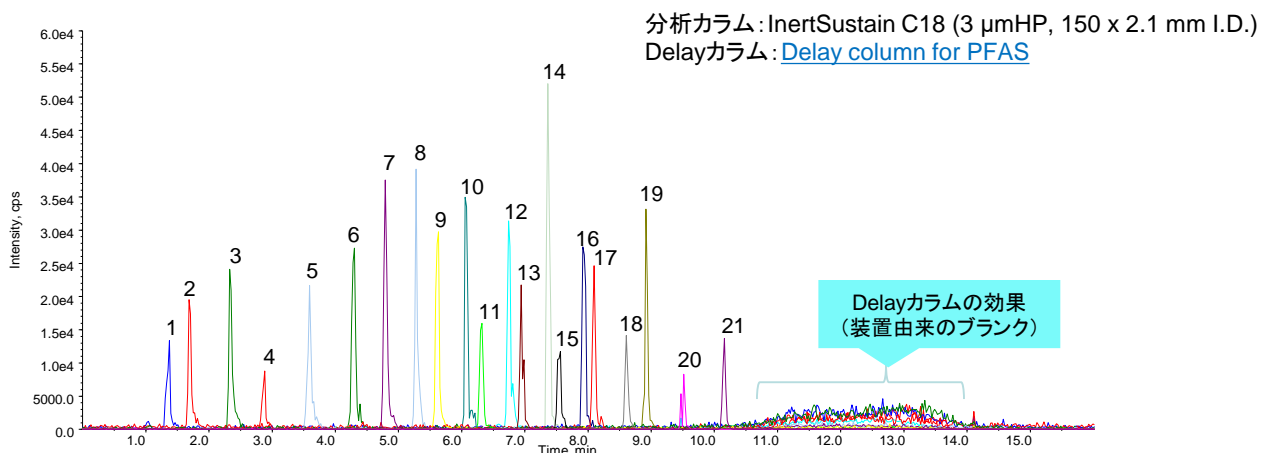


MSMS条件

システム : 4000 QTRAP(ESI, Negative, SRM)
 CUR CAD IS TEM GS1 GS2 ihe
 20 12 -3700 400 30 30 on

■ Delayカラムの効果

Delayカラムを使用することで、PFOS、PFOA以外のPFASについても、効果が得られています。



- | | | | | | |
|-------------------------------------|-------|--------------------------------------|--------|--|---------|
| 1. C4 Perfluorobutanoic acid | PFBA | 8. C6 Perfluorohexanesulfonic acid | PFHxS | 15. C12 Perfluorododecanoic acid | PFDoDA |
| 2. C5 Perfluoropentanoic acid | PFPeA | 9. C9 Perfluorononanoic acid | PFNA | 16. C10 Perfluorodecanesulfonic acid | PFDS |
| 3. C6 Perfluorohexanoic acid | PFHxA | 10. C7 Perfluoroheptanesulfonic acid | PFHpS | 17. C13 Perfluorotridecanoic acid | PFTriDA |
| 4. C4 Perfluorobutanesulfonic acid | PFBS | 11. C10 Perfluorodecanoic acid | PFDA | 18. C14 Perfluorotetradecanoic acid | PFTeDA |
| 5. C7 Perfluoroheptanoic acid | PFHpA | 12. C8 Perfluorooctanesulfonic acid | PFOS | 19. C12 Perfluorododecanesulfonic acid | PFDoS |
| 6. C5 Perfluoropentanesulfonic acid | PFPeS | 13. C11 Perfluoroundecanoic acid | PFUnDA | 20. C16 Perfluorohexadecanoic acid | PFHxDA |
| 7. C8 Perfluorooctanoic acid | PFOA | 14. C9 Perfluoronanonesulfonic acid | PFNS | 21. C18 Perfluorooctadecanoic acid | PFOcDA |

分析カラム

InertSustain C18 3 μmHP, 150 × 2.1 mm I.D.
Cat.No. 5020-14415

InertSustain AQ-C18 3 μmHP, 150 × 2.1 mm I.D.
Cat.No. 5020-89924

Delayカラム

Delay column for PFAS 30 × 3.0 mm I.D. Cat.No. 5020-90005

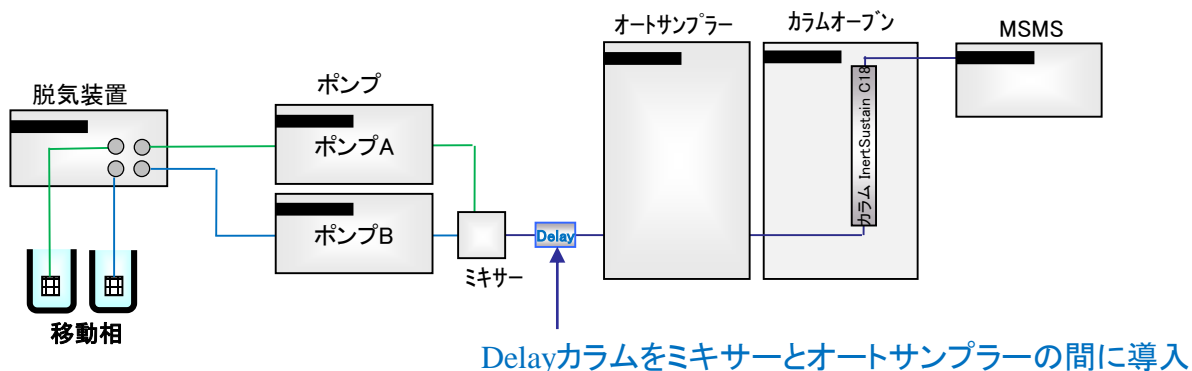
※接続ジョイント形式はUP(パーカー)型です。

※装置と本カラムを接続する配管は付属していません。

※PEEKチューブや、ピークタフオシネ、一体型配管のMavelXACT(IDEX製)などを用意しています。お問い合わせください。

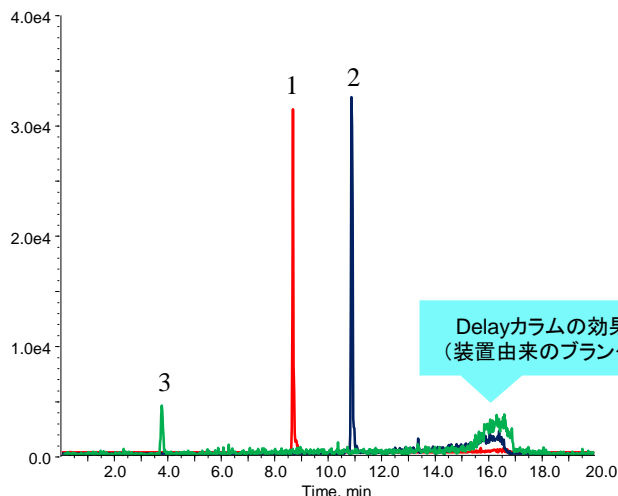
Delayカラムの設置

HPLCシステムには脱気装置や配管にPTFE等のフッ素系樹脂が使用されており、微量のPFASが溶出する場合があります。オートサンプラーの手前にDelayカラムを導入することで、装置から溶出するブランクをトラップし、デレイする(遅らせる)ことで、ブランクのピークをPFASのピークと分離します。



移動相アセトニトリル初期濃度の変更

前項では移動相のアセトニトリル初期濃度は40%ですが、PFBAなどのPFOAよりも保持が弱い成分を分析する場合、移動相のアセトニトリル初期組成を低く設定することで分離が向上します。アセトニトリルの初期組成を20%に設定した場合の分析例を以下に示します。



HPLC条件

システム : Nexera UFLC (Shimadzu)
 カラム : InertSustain C18 (3 μmHP, 150 x 2.1 mm I.D.)
 Delay カラム : Delay column for PFAS (30 x 3.0 mm I.D.)
 移動相 : A) 10 mM Ammonium acetate
 B) CH₃CN
 流量 : 0.3 mL/min
 カラム温度 : 40 °C
 注入量 : 1 μL

Time	A%	B%
0.0	80	20
2.0	80	20
15.0	0	100
15.1	80	20
20.0	80	20

MSMS条件

システム : 4000Q TRAP (SCIEX) ESI, Negative, SRM
 CUR 20 CAD 12 IS -3700 TEM 400 GS1 30 GS2 30 ihe on

- PFOA: Perfluorooctanoic acid 413/369
¹³C₈-PFOA 421/376
¹³C₂-PFOA 415/370
- PFOS: Perfluorooctanesulfonic acid 499/80
¹³C₈-PFOS 507/80
¹³C₄-PFOS 503/80
- PFBA: Perfluorobutanoic acid 213/169
¹³C₄-PFBA 217/172
¹³C₃-PFBA 216/172

(1000ng/L each, concentrated by SPE)

* ¹³Cのクロマトグラムは便宜上記載しておりません。

移動相の初期組成の違い

アセトニトリル初期濃度	20%	40%
移動相・装置由来のブランクピーク	多い (Delayカラムで影響低減可)	20%開始条件より少ない (Delayカラムで影響低減可)
PFBAの保持	40%開始条件より強い (約3.8分)	弱い (約1.4分)
分析時間	20分程度	16分程度
適用例	・ 保持の弱いPFBAを含む分析 ・ PFAS以外の夾雑が多い分析	・ PFOA,PFOSのみ分析

Delayカラム選択のポイント

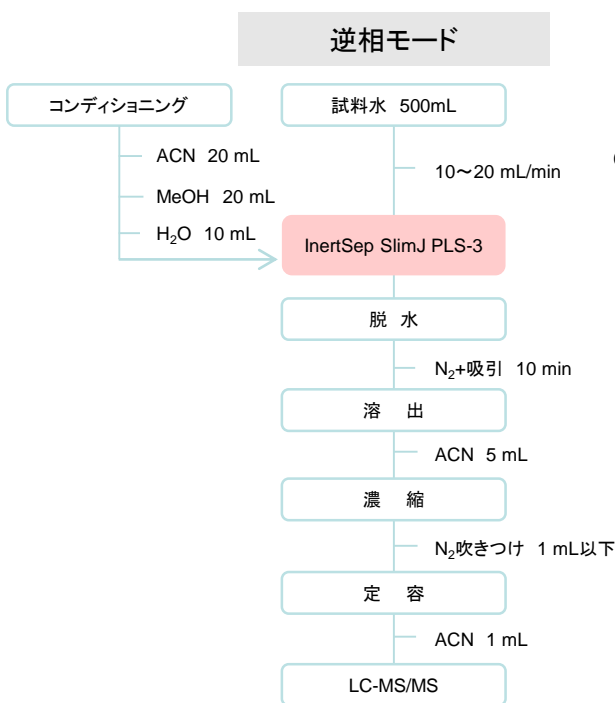
Delayカラムは、一般的に以下のようなカラムを選択することがありますが、それぞれにデメリットがあります。

- ・分析カラム(ODS等)を使用する → (デメリット)Delayカラム自体に圧力がかかる
- ・長いカラムの使用 → (デメリット)カラム圧力が上がる
- ・内径の太いカラムの使用 → (デメリット)カラム平衡化時間が長くなる
- ・グラジエント勾配を緩やかに設定 → (デメリット)分析時間が長くなる

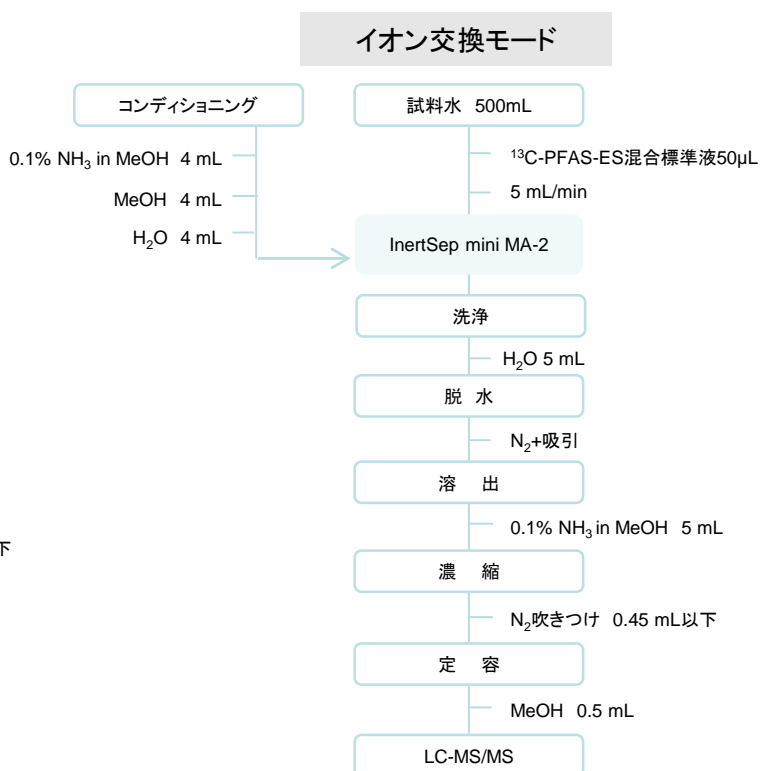


低圧力で強い保持力に設計されたDelay column for PFASがお勧め

固相抽出前処理例



参考: 上水試験方法2011年版 IV.有機物編



参考: 水質管理目標設定項目に係る標準的な検査方法別添4(目標31)

固相抽出自動装置

固相抽出送液装置 アクアローダー AL898は、PTFEに接触しない通液方式のオプションを用意しています。



固相カラム

InertSep SlimJ PLS-3 230 mg 50 本入り
InertSep mini MA-2 280 mg 50本入り

Cat. No. 5010-25200
Cat. No. 5010-27235

オートサンプラーバイアル

ポリプロピレンバイアル 1.5 mL 100本入
高純度ポリプロピレンバイアル 0.3 mL 100 本入り

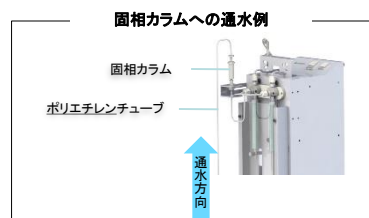
Cat.No.1030-51019
Cat.No.1030-14000

キャップ

アルミディスク(厚さ:0.06 mm), 100 個入り
セプタムレス, 100 個入り

Cat. No. 1030-45370
Cat. No. 1030-51323

※固相カラムやバイアルは大口向けもあります。お問い合わせください。



ジーエルサイエンス株式会社
GL Sciences

〒163-1130 東京都新宿区西新宿 6-22-1 新宿スクエアタワー 30F
TEL.03-5323-6611 FAX.03-5323-6622

※各試験法は、変更される場合がありますので、分析の前に確認されることをお勧めします。

データに起因し、直接的または間接的に生じたいかなる損害に対しても、当社が責任をおうものではありません。また、記載事項につきましては、予告無しに改訂する場合がありますので、あらかじめご了承ください。

カスタマーサポートセンターでは、ノウハウのご提供と分析に関するフォローを行なっております。お困り際には、カスタマーサポートセンターまでお気軽にお問い合わせください。

カスタマーサポートセンター (土・日・祝除く9:00-17:00)

☎ 04-2934-1100 ✉ info@gl.s.co.jp



【アプリケーションの検索はこちら】

https://www.gl.s.co.jp/technique/app/app_search.html