

水中PFAS分析の全自動固相抽出装置を用いた分析評価

Evaluation of PFAS analysis in water using a fully automated solid phase extraction system

○坂井拓斗¹、高原玲華¹、陳杏玲¹、石井一行¹、高柳学¹、太田茂徳¹
 (¹ジーエルサイエンス株式会社)



はじめに

有機フッ素化合物であるPFAS (Per- and PolyFluoroAlkyl Substances)は、環境汚染物質として注目されている。日本では、水道水においてペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) やペルフルオロオクタン酸 (PFOA) の目標値を50 ng/L (PFOS及びPFOAの合算値)と設定しており、非常に低濃度での定性・定量が求められる。このため大容量の試料水を固相抽出法によって濃縮する手法が一般的に用いられている。しかし、PFASの前処理は煩雑であり、処理に多くの時間を要することが課題である。このような背景から、作業の操作性及び効率化の解決策として、全自動固相抽出装置を用いたPFASの固相抽出操作を検討することとした。PFOS、PFOAを含む10成分のPFASについて、水道水への添加回収試験を行い、良好な結果が得られたので報告する。

方法

測定対象としたPFAS成分は、PFBS、PFHxS、PFOS、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、およびHFPO-DA(Gen-X)の10成分で、Wellington Laboratories社製の標準試薬を使用した。

LC-MS/MSのクロマトグラムはFig.1に、分析条件及び対象成分はTable 1、Table 2に示した。

前処理には、全自動固相抽出装置のAquaTrace ASPE899 (GL Sciences Inc.)を使用した。PFASブランクを低減する対策として、サンプルラインをPEEKに、シリンジをUHMWPE (超高分子量ポリエチレン)に変更した。固相抽出カラムには、InertSep mini MA-2 (GL Sciences Inc.)を用いた。

Table 1 LC-MS/MS Conditions

HPLC System		ExionLC (SCIEX)						MS/MS System		QTRAP 5500+ (SCIEX)	
Column	InertSustain AQ-C18 (GL Sciences Inc.) 3 µm, 2.1 mm I.D. × 150 mm						Ion Source	ESI			
Delay Column	Delay Column for PFAS 3.0 × 30 mm (GL Sciences Inc.)						Mode	SMRM			
Mobile Phase (A)	10 mmol/L ammonium acetate aqueous solution						Polarity	Negative			
Mobile Phase (B)	Acetonitrile						Temp.	400 °C			
Gradient	Time (min)	0	2.0	15.0	17.0	17.1	23.0	CUR	35		
	A %	80	95	0	0	80	80	CAD	12		
	B %	20	20	100	100	20	20	IS	-4500		
Flow Rate	0.3 mL/min						Column Temp.	40°C			
Injection Volume	2 µL						Sample Cooler	10°C			
							Ion Source gas1	40			
							Ion Source gas2	70			

Table 2 MRM Transition for 10 PFAS Compounds

No.	Compound	Transition 1			Transition 2			No.	Compound	Transition		
		Q1	Q3	CE	Q1	Q3	CE			Q1	Q3	CE
1	PFBA	213	169	-14				ES1	MPFBA	217	172	-14
2	PFPeA	263	219	-11				ES2	M5PFPeA	268	223	-12
3	PFBS	299	80	-59	299	99	-44	ES3	M3PFBS	302	80	-64
4	PFHxA	313	269	-15	313	119	-30	ES4	M5PFHxA	318	273	-14
5	HFPO-DA	329	169	-16	329	285	-8	ES5	M3HFPO-DA	287	185	-32
6	PFHpA	363	319	-14	363	169	-26	ES6	M4PFHpA	363	322	-14
7	PFHxS	399	80	-80	399	99	-80	ES7	M3PFHxS	402	80	-84
8	PFOA	413	369	-14	413	169	-26	ES8	M8PFOA	421	376	-14
9	PFNA	463	419	-16	463	219	-26	ES9	M9PFNA	472	427	-16
10	PFOS	499	80	-97	499	99	-77	ES10	M8PFOS	507	80	-86

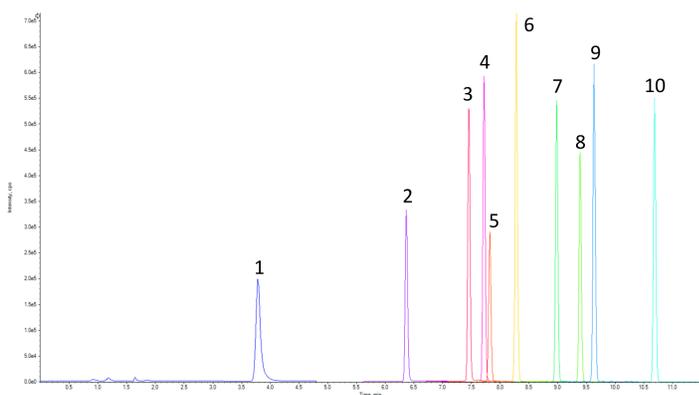


Fig.1 MRM Chromatogram of PFAS 10 Compounds

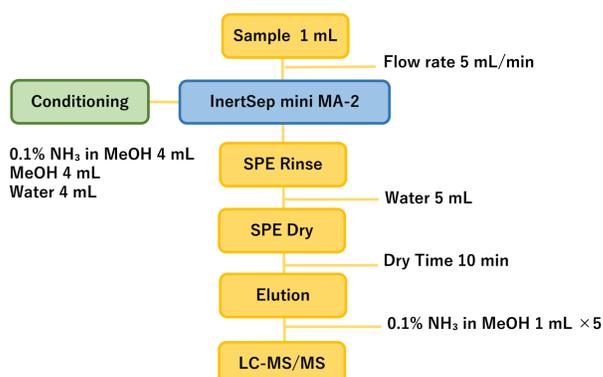


Fig.2 Solid Phase Extraction Procedure for Fractionated Elution Evaluation of PFAS

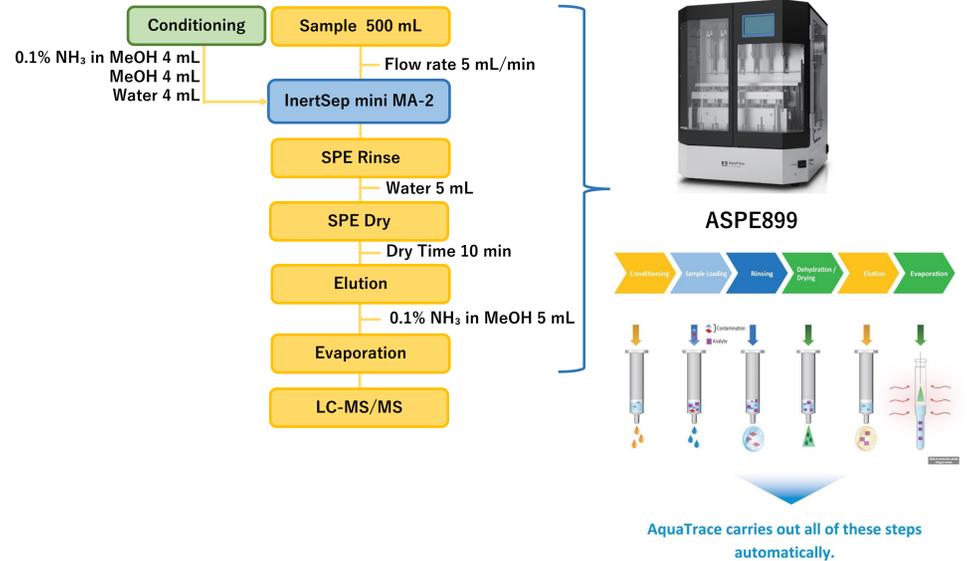


Fig.3 Solid Phase Extraction Procedure for PFAS Recovery Test in Tap Water

検討内容及び結果

本検討を進めるにあたり、以下の①、②の検討を実施した。

検討①：保持・溶出挙動の確認 (溶出分画評価)

一連の手順をFig.2に示した。まず、コンディショニング操作を行い、標準試料を添加した精製水 1 mLを固相抽出カラムに負荷し、10分間脱水した。その後、0.1%アンモニア含有メタノール5 mLを順方向に流し、溶出液を1mLずつ試験管に分取し、得られた各分画をLC-MS/MSで分析した。

InertSep mini MA-2の溶出結果をTable 3へ示す。いずれの成分も問題なくInertSep mini MA-2に保持され、溶出されたことが確認された。

Table 3 Solid Phase Extraction Fractionation Results

No	Compound	Recovery rate(%)					Total
		Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Fraction 4,5		
1	PFBA	55.1	25.2	0.0	0.0	80.2	
2	PFPeA	60.1	21.0	0.0	0.0	81.1	
3	PFBS	38.8	32.4	4.4	0.0	75.5	
4	PFHxA	69.9	20.2	0.0	0.0	90.1	
5	HFPO-DA(Gen-X)	67.2	16.0	0.0	0.0	83.2	
6	PFHpA	63.0	19.1	0.0	0.0	82.1	
7	PFHxS	51.2	30.2	1.8	0.0	83.3	
8	PFOA	64.3	16.3	0.0	0.0	80.6	
9	PFNA	70.5	17.6	5.1	0.0	93.3	
10	PFOS	62.4	24.2	1.7	0.0	88.4	

検討②：水道水中PFASの回収検証 (添加回収試験)

水道水500 mLを入れた試料瓶を6本用意し、アスコルビン酸ナトリウムを各10 mg 加え攪拌し、脱塩素処理を行った。1本はブランク試料とし、メタノール25 µLおよび内部標準液 (各100 µg/L) 25 µLを添加した。残りの5本は添加回収試験用試料とし、PFAS標準液 (各100 µg/L) を25 µL、および内部標準液 (各100 µg/L) 25 µLを添加して作製した。

それぞれFig.3に示す手順で操作を行い、メタノールで0.5 mLにメスアップしたものを (1000倍濃縮) をLC-MS/MSで分析した。

標準添加試料の測定結果からブランク試料の値を差し引き、内部標準により補正した回収率をTable 4に示す。PFAS 10成分において、InertSep mini MA-2にて80~120%の回収率が得られた。

また、ASPE899による処理の併行精度は10%以下であった。

Table 4 Recovery Rate and RSD of 10 PFAS Compounds InertSep mini MA-2(n=5)

No	Compound	Recovery rate(%)	RSD(%)
1	PFBA	84.7	1.4
2	PFPeA	97.1	0.7
3	PFBS	94.7	2.3
4	PFHxA	104.4	0.7
5	HFPO-DA(Gen-X)	97.5	5.1
6	PFHpA	98.8	2.6
7	PFHxS	98.0	1.1
8	PFOA	99.8	2.3
9	PFNA	100.8	2.3
10	PFOS	98.6	2.7

結論

別添4 水質管理目標設定項目に係る標準的な検査方法 目標31の方法で自動固相抽出装置を用いて添加回収試験を行い、良好な結果が得られた。煩雑な前処理操作を自動化することで、その時間を他の作業に充てられることから、作業の効率化が向上することが示された。

今後はさらに多成分のPFASで同様のメソッドが適用できるかについて調べていく予定である。