

UPLC/MS/MS を用いたリテンションギャップ法による PFOSs 分析と PFOS 異性体分離

○津田葉子, 佐藤信武, 加藤紀子, 小西泰二, 江崎達哉, 中野武*

(日本ウォーターズ株式会社、*兵庫県環境研究センター)

Development of PFCs and PFOS analysis method applied retention gap technique with UPLC/MS/MS

Yoko Tsuda, Nobutake Sato, Noriko Kato, Taiji Konishi, Tatsuya Ezaki and Takeshi Nakano*

Nihon Waters K.K., * Hyogo Pref. Inst. of Env. Sci.

【はじめに】

ストックホルム(POPs)条約では、環境中での残留性、生物蓄積性、人や生物への毒性、長距離移動性が懸念される PCB、DDT 等の残留性有機汚染物質(POPs: Persistent Organic Pollutants)の製造及び使用の廃絶、排出の削減、対象物質含有の廃棄物等を適正に処理することを締約国が協調して実施していくことが規定されており、その中で、多くの分野に有用である PFOS 及び PFOS 類縁化合物は、平成 19 年 11 月の第 3 回会合において、その危険の管理に関する評価に関して PFOSF を含めて採択されている。しかしながら、適用除外の必要な用途(エッセンシャルユース)を確定できていないとの意見から、付属書 A 又は B に追加すると結論を変更しない前提で、用途に関する追加情報を、必要に応じて収集することとされております。今回、PFCs として、PFOS、PFOA における鎖長違いの化合物に関する一斉分析法を確立するとともに、リテンションギャップ法を活用することで移動相ブランクなどの影響で高感度分析が困難であった PFBA (Perfluorobutanoic acid)についても同時分析を PFCs の分析に適していなかったグラジエント条件であっても、ブランクの影響を受けず、正確な定量が可能となる。

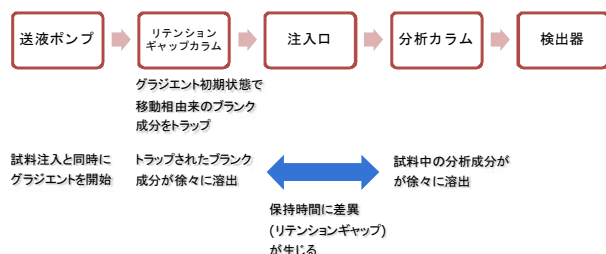


Fig.1 Retention gap method

【実験と結果】

分析装置は汎用の LC/MS/MS よりも迅速・高感度な UltraPerformance LC/MS/MS システムを用い、分離及び

リテンションギャップ用カラムには高耐圧な ACQUITY UPLC BEH C18 カラムを、標準品には、CF₃(CF₂)_nCOOH(n=3~13)及び、CF₃(CF₂)_nSO₃Na (n=4,6,7,8,10)の混合標準品を用いた。

リテンションギャップ法は、注入口手前にカラムを設定することで、移動相由来のブランク成分の溶出を遅延させることで、試料中の成分を正確に分離定量する手法である。

はじめにリテンションギャップカラムの長さを 50mm と 100mm で比較を行った。PFBA を移動相ブランク成分と分離分析するには、100mm カラムの方が適していた(Fig.2)。100mm のリテンションギャップカラムを用い、PFCs 一斉分析を検討した。その結果として、選択イオンクロマトグラムを Fig.3 に示す。

また、工業材料として分岐異性体を含む PFOS の分離条件についても検討を実施した。最も、よい分離が得られた ACQUITY UPLC BEH Shield RP18カラムでのクロマトグラムを Fig.4 に示す。

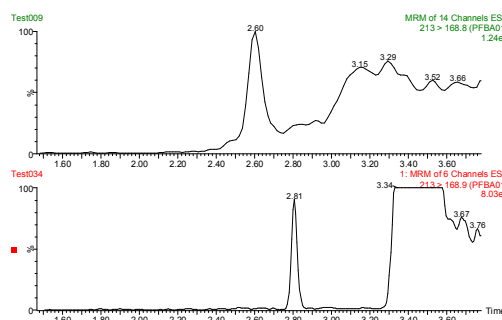


Fig.2 MRM chromatogram of PFBA

(A) Retention gap : ACQUITY UPLC BEH C18 50mm

Analytical : ACQUITY UPLC BEH C18 50mm

(B) Retention gap : ACQUITY UPLC BEH C18 100mm

Analytical : ACQUITY UPLC BEH C18 50mm

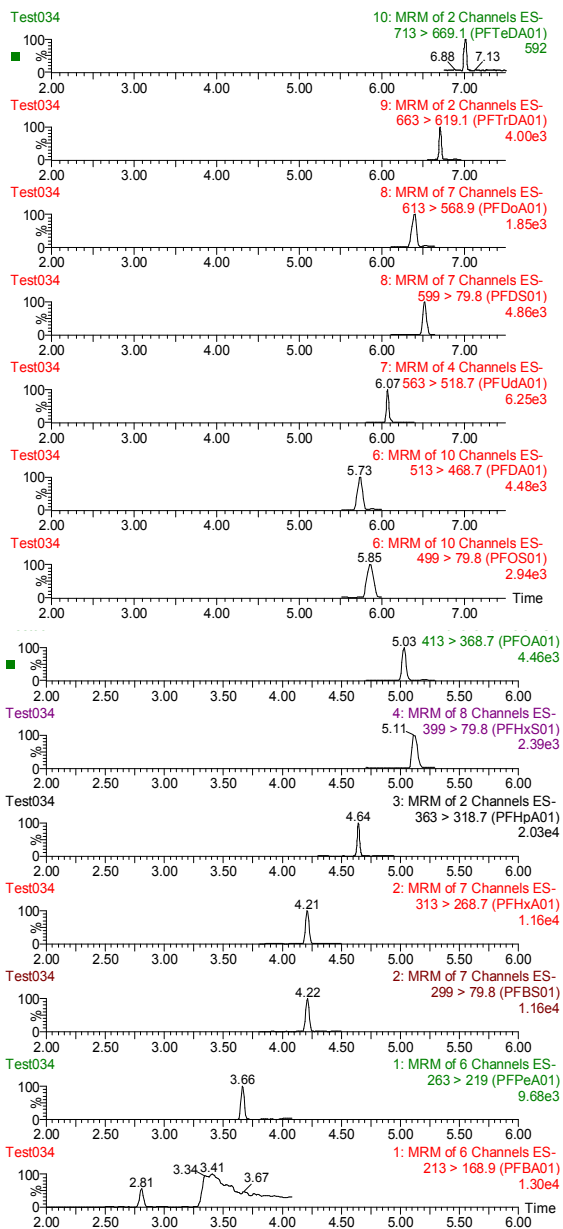


Fig.3.各 PFCs の選択イオンクロマトグラム

【まとめ】

以上の検討結果から、PFCsとして、PFOS、PFOAにおける鎖長違いの化合物に関する一斉分析法を確立するとともに、リテンションギャップ法を活用することで移動相ブランクなどの影響で高感度分析が困難であった PFBA (Perfluorobutanoic acid)についても同時分析を PFCs の分析に適していなかったグラジエント条件であっても、ブランクの影響を受けず、正確な定量が可能となった。

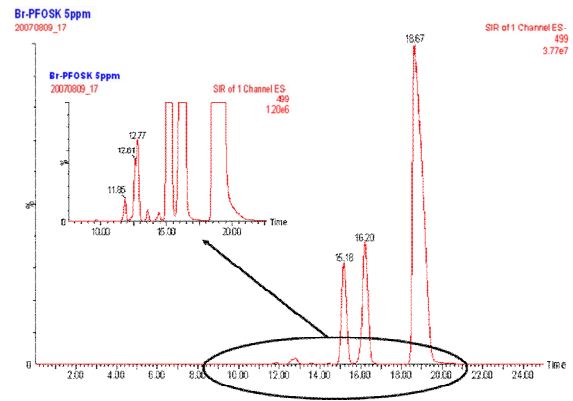


Fig.4.PFOS 分岐異性体の選択イオンクロマトグラム

[UPLC Gradient Table]

Time (min)	Flow (mL/min)	%A	%B	Curve
Initial	0.300	99.0	1.0	
8.00	0.300	5.0	95.0	6
8.10	0.300	99.0	1.0	11

移動相A : 2mM 酢酸アンモニウム水溶液
 移動相B : アセトニトリル

[MS method]

キャピラリー電圧 : 0.5 kV
 イオン源温度 : 150°C
 脱溶媒温度 : 450°C
 脱溶媒ガス量 : 1000 L/h