

# 液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計 (LC-MS/MS) を用いたペルフルオロアルキル化合物 (PFAS) の分析



佐藤 信武

## 1 はじめに

フッ素原子は、その原子の大きさや高い電気陰性度から化合物にユニークな特性を与える元素である。ペンタフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) やペンタフルオロオクタノ酸 (PFOA) は代表的なペルフルオロアルキル化合物 (PFAS) であり、高い撥水性<sup>はっすい</sup>、撥油性、界面活性、耐熱性や耐薬品性など優れた性能を有する化合物であるため、調理器具のコーティング材料、消泡剤、半導体などの電子材料と様々な用途で使用されてきた。一方、PFAS の分子構造は図 1 に示すとおり、非常に安定な C-F 結合を分子内に多く含み、生分解をほとんど受けずに環境中へ長く滞在し、生物蓄積性や長距離移動性もあるため、国際的に規制の強化が進められている。「PFOS とその塩」については、2009 年に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の附属書 B (制限) の対象物質に指定され、2010 年に化審法第一種特定化学物質に指定されたことを受けて、一部の用途を除く製造、輸入、使用が禁止となり、2018 年には全面的に禁止された。「PFOA とその塩及び PFOA 関連物質」はストックホルム条約の付属書 A (廃絶) の対象物質に指定されており、「PFOA 又はその塩」も化審法の第一種特定化学物質に指定され 2021 年 10 月より施行となる。

しかし、炭素鎖長の変更や分岐構造などの代替品や製

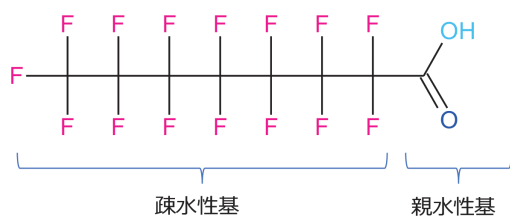


図 1 PFOA の構造

Analysis of perfluoroalkyl substances (PFAS) using liquid chromatograph-tandem mass spectrometer (LC-MS/MS).

造過程で生成する類縁物質が多く存在する。このような背景から、規制対応やフッ素フリーを証明するために、類縁化合物を含む化合物群の液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計 (LC-MS/MS) を用いた定量分析が多くなされている。本稿では、PFAS の LC-MS/MS 分析における留意点について、本来の濃度よりも分析値が低い値を示す「過小評価値」、本来の濃度より高い分析値を示す「過大評価値」について、その対処法を含め紹介する。

## 2 過小評価値

真の値より分析値が低い値を示す過小評価値の原因は、機器分析ではなく主に前処理や溶液調製時に発生する。これは前処理などで使用する溶媒に対して PFAS の溶解度が不十分なため、溶解せずに容器壁面などに吸着して回収されないことに起因する。例として、水質試料中の PFAS を分析する際の固相抽出操作を考えてみる。水質試料中では溶解度を超える PFAS は、溶解せず固体として存在し、水質試料中の浮遊物質 (SS) や容器壁面に吸着している。この試料水を固相抽出で濃縮した場合、SS に付着した分は固相に導入されるが、容器壁面に付着した分は固相に回収されない。固相からの溶出には一般的にメタノールが使用されるが、全量を回収するためには、直接固相にアプライするのではなく、容器壁面を洗い込んだ後のメタノールを固相にアプライする必要がある。

また、PFAS の抽出やサンプル溶解液にメタノールが多く使用される理由は、同じ有機溶媒のアセトニトリルよりアルコール類の方が PFAS への親和性が高く、高い溶解度を示すからである。溶解度は PFAS の炭素鎖長の長さによっても異なり、炭素鎖長が長い程 (疎水性が高い程) 溶解度は低くなる。表 1 に異なるメタノール濃度の溶液に対する、PFAS の容器への吸着性テストの結果を示す。実験は、精製水に 5 ng/L となるように標準溶液を添加した後、メタノールを加え固相で濃縮し、試料容器壁面をメタノールで洗い込まずに、固相で回収された量のみを LC-MS/MS で測定した。同じメタノール濃度の条件では、炭素鎖長が長い PFAS は疎水性が高いため、回収率は低く、C<sub>10</sub> の場合は溶液中のメタノール濃度が 5% 以下だと 15% 程度しか固相で回収されず、残りの 85% は容器壁面に付着している状態となる。

表 1 ペルフルオロアルカンスルホン酸の吸着性テストの結果

メタノール濃度	固相での回収率 (%)				
	PFBS (C <sub>4</sub> )	PFHx (C <sub>6</sub> )	PFHp (C <sub>7</sub> )	PFOS (C <sub>8</sub> )	PFDS (C <sub>10</sub> )
4.8%	95	81	68	39	15
20.0%	106	101	85	69	22
28.6%	102	104	88	91	42

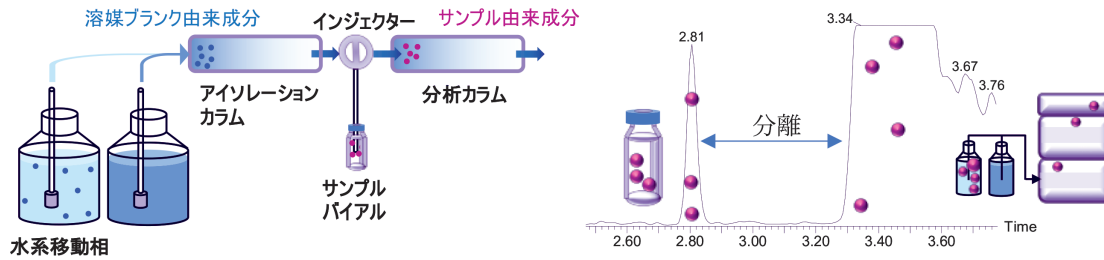


図2 リテンションギャップ法を用いたPFBAの分離

### 3 過大評価値

真の値より分析値が高い値を示す過大評価値の原因は、試料前処理と機器分析中のコンタミネーションである。特にPFOAはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の製造時に乳化剤として使用される化合物であるため、PTFEを使用した分析装置・機器からも溶出する。PTFE素材が使用されているLCを使用する際は、あらかじめメタノールで循環洗浄をし、素材から十分にPFASを溶出させる必要がある。逆に分析時は、装置からのPFASの溶出によるクロマトグラムのバックグラウンド上昇を抑えるため、また、LC分離の観点からも、移動相はPFASとの親和性が高いメタノールではなくアセトニトリルを使用することが望ましい。

コンタミネーションは分析機器だけでなく、機器分析に使用する移動相にも由来する。これらの移動相由来のPFASは主に水系移動相に存在する。このため、グラジエント分析を行った際には、カラム平衡化中に水系移動相由来の汚染物質が分析カラムに蓄積し、サンプル注入後グラジエントが開始されると、サンプル由来のPFCsとともに移動してカラムから溶出する。このため、分析値は常に汚染物質を含む値として検出され、本来のサンプル中の含有量より高い値を示すことになる。ブランク値を差し引くことによりサンプル中の含有量は算出できるが、バッチにより水系移動相中の汚染物質の量が異なることや、汚染物質の量がサンプルよりもはるかに大きい場合があるために、分析精度や汚染物質のコントロールの観点から分析技術による対処法は以下の二つの方法が考えられる。

一つ目は、分析の初期移動相条件を汚染物質がカラムに蓄積しない程度の有機溶媒組成にすることである。これにより、汚染物質のピークは検出されないが、常に汚染物質が溶出しベースラインが高くなるため、高い濃度やそれほど感度が要求されない分析にしか適用できない。

二つ目は、リテンションギャップ法で、分析カラムとは別にポンプ出口とサンプル注入口の間にカラム平衡化時の汚染物質をトラップするアイソレーションカラムを

用いる方法である。この方法を用いると、カラム平衡化中の汚染物質はアイソレーションカラムに蓄積し、注入後はサンプル由来のPFASとは保持時間の差をもって溶出するため、同一の化合物でも由来が異なるものを保持時間で分離することができる(図2)。このため、移動相のバッチ間差や汚染物質のコントロールが不要で、低いベースラインを常に維持できるため、より安定的な高感度分析が可能となる。この方法を行うには、超高速高分離液体クロマトグラフ(UPLC)のような平衡化時間を短くできる低システム容量や高耐圧のシステムが必要になるが、炭素鎖が短く、アイソレーションカラムにトラップされにくいC<sub>4</sub>のペンタフルオロブタン酸(PFBA)でも十分な保持時間差をもって分析することが可能となる。

### 4 おわりに

近年、ストックホルム条約や国内化審法の対象物質に指定されたPFOSやPFOA等のみならず、構造が似通った類縁物質の分析ニーズや生物毒性の研究も盛んに行われている。今後は、より多様なPFASをより低濃度で測定するという要求が高まると予想される。本稿で紹介した分析法で今後増加が見込まれるPFASをどこまで網羅できるかは検討の余地があるが、多種多様なPFASの重要な分析法の一つとなることが期待される。

### 文 献

- 1) R. Ghisi, T. Vamerali, S. Manzetti : *Environ Res.*, **169**, (2019).
- 2) H. Yoo, JW. Washington, TM. Jenkins, JJ. Ellington : *Environ Sci Technol.*, **45** (19), (2011).
- 3) M. Zhao, Y. Yu, Z. Han, H. Li : *Polymers* (Basel), **9** (11), (2017).



佐藤信武 (Nobutake SATO)

日本ウォーターズ株式会社 (〒140-0001 東京都品川区北品川1-3-12 第5小池ビル。工学院大学大学院工学研究科修士課程修了。

E-mail : Nobutake\_sato@waters.com