

アプリケーションノート

環境水サンプル中のパーフルオロアルキル化合物（PFAS）の分析のための ASTM 7979-17 に準拠した大容量ダイレクト注入法

Kari Lynn Organtini, Gareth E. Cleland, Kenneth Rosnack

日本ウォーターズ株式会社



要約

本アプリケーションノートでは、最近開発された ASTM 7979-17 分析法（EPA Region 5、Lawrence B. Zintek 博士）を用いて、環境水中の対象の PFAS を分析する方法について説明します。これらの PFAS には、米国の規制に記載されている化合物だけでなく、他の文献に記載されている新規化合物（ADONA、9Cl-PF3ONS、11Cl-PF3OUdS）も含まれています。

アプリケーションのメリット

Hevo TQ-XS で ASTM 7979-17 分析法を実行すると、以下が可能になります。

- 小さなサンプル容量の限られたサンプル前処理で分析時間を短縮し、サンプルスループットが向上
- 規制要件を満たす ng/L の低濃度範囲での PFAS 化合物の高感度分析
- 非飲料水マトリックス中に存在する PFAS 化合物モニタリングのための堅牢で信頼性の高いソリューション

はじめに

パーフルオロアルキル化合物（PFAS）は、その化学的特性により、さまざまな消費財および工業プロセスに見られる人為起源化合物の一種です。一般的な用途には、泡消火剤、殺虫剤、耐水性コーティング、床磨き、食品との接触が承認されている紙製品の耐油性コーティングなどがあります。PFAS は広く使用され、その後に材料から漏出することにより、広く拡散して環境中に頻繁に検出されるため、2009 年にストックホルム条約で残留性有機汚染物質（POP）に指定されました¹。難分解性、遍在性および潜在的な毒性により、世界中のほとんどの規制当局は、従来の一般的な PFAS および新しい短鎖 PFAS の代替物質の使用、発生、影響を綿密にモニターしています。

モニタリングおよび研究の目的のため、ng/L または part-per-trillion (ppt) レベルの PFAS の検出が必要になる場合がよくあります。米国国内の飲料水は安全飲料水法（Safe Drinking Water Act）で規制されており、その他の環境水は水質浄化法（Clean Water Act）で規制されています。飲料水に関する 3 番目の未規制汚染物質モニタリング規則（UCMR3）² で、米国環境保護庁（EPA）は 6 種類の PFAS 化合物をモニターすることを要求しており、各化合物の最小報告レベルは 30~200 ng/L です。EPA は、PFAS の影響に関する利用可能な最良の査読済み研究に基づいて、急性毒性レベルを 70 ng/L とする健康勧告³を発表しました。EU 内では、飲料水は飲料水指令（Drinking Water Directive）98/83/EC に基づいて規制されており、その他の環境水は EC 水枠組指令（Water Framework Directive、WFD）2013/39/EU に基づいて規制されています⁴。WFD では、PFOS は「優先有害物質」として特定されています。

本アプリケーションノートでは、最近開発された ASTM 7979-17 分析法（EPA Region 5、Lawrence B. Zintek 博士）⁵を用いて、環境水中の対象の PFAS を分析する方法について説明します。これらの PFAS には、米国の規制に記載されている化合物だけでなく、他の文献に記載されている新規化合物（ADONA、9Cl-PF3ONS、11Cl-PF3OUdS）も含まれています。多くの国が米国 EPA および他の機関にガイダンスを求めているため、できる限り多くの妥当な検出レベルの化合物を 1 回の分析で検出することが定められました。

実験方法

現在、ASTM 7979-17 には 21 種の PFAS 化合物の分析が収録されており、分析法の付録に 10 種の化合物が追加検討中として記載されています。この分析では、さらに 8 種類の化合物を分析法に追加して、PFAS 分析種の総数を 39 としました。分析法に追加した 3 つの化合物は、ADONA、9Cl-PF3ONS (F-53B の主成分)、11Cl-PF3OUdS (F-53B の微量成分) などの新たに出現した PFAS 化合物です。表 1 に、この分析法に含まれるすべての PFAS 化合物の情報を示しています。すべての標準試料は、Wellington Laboratories 社 (オンタリオ州の Guelph 市) から入手しました。

表 1. 本分析法で分析した PFAS 化合物

名前	略語	CAS 番号	PFAS クラス	ASTM 7979-17 化合物	サロゲート
ペルフルオロブタン酸	PFBA	375-22-4	カルボン酸塩	x	¹³ C-PFBA
ペルフルオロペンタン酸	PFPeA	2706-90-3	カルボン酸塩	x	¹³ C ₅ -PFPeA
ペルフルオロヘキサ酸	PFHxA	307-24-4	カルボン酸塩	x	¹³ C ₆ -PFHxA
ペルフルオロヘプタン酸	PFHpA	375-85-9	カルボン酸塩	x	¹³ C ₇ -PFHpA
ペルフルオロオクタン酸	PFOA	335-67-1	カルボン酸塩	x	¹³ C ₈ -PFOA
ペルフルオロノナン酸	PFNA	375-95-1	カルボン酸塩	x	¹³ C ₉ -PFNA
ペルフルオロデカン酸	PFDA	335-76-2	カルボン酸塩	x	¹³ C ₁₀ -PFDA
ペルフルオロウンデカン酸	PFUnDA	2058-94-8	カルボン酸塩	x	¹³ C ₁₁ -PFUnDA
ペルフルオロドodeカン酸	PFDoDA	307-55-1	カルボン酸塩	x	¹³ C-PFDoDA
ペルフルオロトリデカン酸	PFTriDA	72629-94-8	カルボン酸塩	x	-
ペルフルオロテトラデカン酸	PFTreDA	376-06-7	カルボン酸塩	x	¹³ C ₂ -PFTreDA
ペルフルオロヘキサデカン酸	PFHxDA	67905-19-5	カルボン酸塩	x	¹³ C ₂ -PFHxDA
ペルフルオロオクタデカン酸	PFOcDA	16517-11-6	カルボン酸塩	-	-
ペルフルオロブチルスルホン酸	PFBS	29420-49-3	スルホン酸	x	¹³ C ₃ -PFBS
ペルフルオロペンタンスルホン酸	PFPeS	2706-91-4	スルホン酸	追加	-
ペルフルオロヘキサンスルホン酸	PFHxS	3871-99-6	スルホン酸	x	¹³ C ₃ -PFHxS
ペルフルオロヘプタンスルホン酸	PFHpS	375-92-8	スルホン酸	追加	-
ペルフルオロオクタンスルホン酸	PFOS	1763-23-1	スルホン酸	x	¹³ C ₈ -PFOS
ペルフルオロノナンスルホン酸	PFNS	N/A	スルホン酸	追加	-
ペルフルオロデカンスルホン酸	PFDS	335-77-3	スルホン酸	追加	-
ペルフルオロ-1-オクタンスルホンアミド	FOSA	754-91-6	スルホンアミド	追加	¹³ C ₈ -FOSA
N-エチルペルフルオロ-1-オクタンスルホンアミド酢酸	N-EtFOSAA	2991-50-6	スルホンアミド酢酸	追加	D ₅ -N-EtFOSAA
N-メチルペルフルオロ-1-オクタンスルホンアミド酢酸	N-MeFOSAA	2355-31-9	スルホンアミド酢酸	追加	D ₃ -N-MeFOSAA
N-メチルペルフルオロオクタンスルホンアミド	N-MeFOSA	31506-32-8	スルホンアミド	-	D-N-MeFOSA
N-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミド	N-EtFOSA	4151-50-2	スルホンアミド	-	D-N-EtFOSA
6 : 2 フルオロテロマー-不飽和カルボン酸 (n-2H-パーフルオロ-2-オクテン酸)	FHUEA	70887-88-6	不飽和テロマー酸	x	-
8 : 2 フルオロテロマー-不飽和カルボン酸 (2H-パーフルオロ-2-デセン酸)	FOUEA	70887-84-2	不飽和テロマー酸	x	¹³ C-FOUEA
8 : 2 フルオロテロマーリン酸ジエステル	8:2 diPAP	678-41-1	リン酸エステル	-	¹³ C ₄ -8:2 diPAP
4 : 2 フルオロテロマー-スルホン酸	4:2 FTS	757124-72-4	テロマー-スルホン酸	追加	¹³ C ₂ -4:2 FTS
6 : 2 フルオロテロマー-スルホン酸	6:2 FTS	29420-49-3	テロマー-スルホン酸	追加	¹³ C ₂ -6:2 FTS
8 : 2 フルオロテロマー-スルホン酸	8:2 FTS	39108-34-4	テロマー-スルホン酸	追加	¹³ C ₂ -8:2 FTS
n-デカフルオロ-4- (ベンタフルオロエチル) シクロヘキサンスルホン酸	PFecHS	67584-42-3	サイクリック	x	-
n-2-ペルフルオロヘキシルエタン酸	FHEA	53826-12-3	テロマー酸	x	¹³ C-FHEA
n-2-ペルフルオロオクチルエタン酸	FOEA	27854-31-5	テロマー酸	x	¹³ C-FOEA
n-2-ペルフルオロデシルエタン酸	FDEA	53826-13-4	テロマー酸	x	¹³ C-FDEA
n-3-ペルフルオロヘプチルプロパン酸	FHpPA	812-70-4	その他	x	-
ドデカフルオロ-3H-4,8-ジオキサノエート	ADONA	958445-44-8	その他	-	-
9-クロロヘキサデカフルオロ-3-オキサノ-1-スルホン酸	9Cl-PF3ONS	73606-19-6	その他	-	-
11-クロロエイコサフルオロ-3-オキサノデカン-1-スルホン酸	11Cl-PF3OUdS	73606-19-6	その他	-	-

地下水および表層水の分析に使用される ERA (コロラド州の Golden 市) 製の認証済み QC 標準試料 (カタログ番号 731) を、この分析全体における装置の QC 評価に使用しました。標準試料には、12 種の PFAS 化合物が含まれています。混合液内の各化合物に対する認定値および QC 性能許容限界が、標準試料とともに提供されており、迅

速かつ簡単に装置の QC 評価を実施できます。

要求される検出限界は ng/L の低濃度範囲にあり、また PFAS が広く使用されているため、サンプルの採取、前処理、そして分析における固有の課題に対処する必要があります。現場およびラボには、多くの一般的な PFAS 汚染源があります。採取現場では、テフロンを含む素材の衣服（耐水性衣服/上着）、プラスチック製のクリップボード、耐水性ノート PC、および化学薬品製アイスパックを使用しないように注意してください。ラボでは、いくつかの例を挙げると、付箋紙、特定のガラス製使い捨てピペット、アルミホイル、テフロンシール付きバイアルキャップ、LDPE 容器の使用を避ける必要があります。実際には、使用前にすべてのラボ備品を PFAS 汚染についてチェックすることを推奨します。クロマトグラフィーシステムからの汚染は避けることができません。そのため、システムからの影響を最小限に抑えるという目的で、UPLC システム用 Waters PFC 分析キット（製品番号：176001744）を使用しました。このキットは PFAS を含まない部品（従来のテフロンコート溶媒ラインに替わる PEEK チューブなど）および、共溶出による分析ピークへの残留バックグラウンド干渉を遅らせることのできる PFC アイソレーターカラムで構成されています。PFC 分析キットの使用は簡単で迅速です⁶。

サンプルの前処理

サンプルは、米国 EPA Region 5 により、共同研究開発契約 (EPA CRADA #884-16) に従って提供されました。提供されたサンプルには、試薬水、表層（河川）水、地下水、流入廃水および流出廃水が含まれています。各水サンプルには、ラボに送る前に低濃度および高濃度の PFAS 化合物（各濃度について 3 回繰り返し）をスパイクしました。各サンプルについてブランクも 2 つ受け取りました。

化合物の損失を避けるため、各水サンプルの全体（5 mL）を用いました。各サンプルに 160 ng/L の同位体標識サロゲート物質をスパイクしました（表 1 参照）。分析法の回収率を決定するために、サロゲート物質は前処理の前にサンプルに添加しています。次に 5 mL のメタノールを各水サンプルに添加し、2 分間ボルテックス混合しました。ポリプロピレン製 GHP フィルター（直径 25 mm、孔径 0.2 μm）の上にガラスフィルター（直径 25 mm、孔径 1.0 μm）を重ねた使い捨てポリプロピレンシリンジを用いて、10 mL のサンプル全体をろ過しました。ろ過後、酢酸 10 μL を各サンプルに添加しました。各サンプルのアリコートポリプロピレン製オートサンプラーバイアルに移し、ポリエチレン製キャップ（製品番号 186005230）で密閉しました。

LC 条件

LC システム:	ACQUITY UPLC I-Class (PFC キット取り付け)
カラム:	ACQUITY UPLC CSH Phenyl Hexyl 1.7 μm、2.1 × 100 mm
カラム温度:	35 °C

サンプル温度: 10 °C

注入量: 30 µL

移動相 A: 95: 5 水: メタノール + 2 mM
酢酸アンモニウム

移動相 B: メタノール + 2 mM 酢酸アンモニウム

グラジエント:

時間 (分)	流速 (mL/分)	%A	%B
0	0.3	100	0
1	0.3	80	20
6	0.3	55	45
13	0.3	20	80
14	0.4	5	95
17	0.4	5	95
18	0.3	100	0
22	0.3	100	0

MS 条件

MS システム: Xevo TQ-XS

イオン化モード: ESI-

キャピラリー: 1.0 kV

電圧:

脱溶媒温度: 500 °C

脱溶媒ガス流量: 1100 L/時間

コーンガス流量: 150 L/時間

ソース温度: 120 °C

メソッドのイベント: 15分から21分まで廃液

QuanOptimize を使用した分析法の最適化

各化合物のすべての MRM パラメーターを、MassLynx の QuanOptimize ツールを使用して最適化しました。

QuanOptimize により、注入において個々の化合物に必要な親イオン、フラグメントイオン、コーン電圧、コリジョンエネルギーが自動的に決定されます。この分析法について QuanOptimize から生成された MRM の詳細は、付録表 A に記載されています。MassLynx サンプルリストに質量式または化学式を指定すると、QuanOptimize は QuanOptimize メソッドで指定されたコーン電圧とコリジョンエネルギーをステップスルーします。次にソフトウェアが結果を自動的に解析し、MRM トランジションおよび対応するコーン電圧、コリジョンエネルギーを含むレポートを作成します (図 1)。このツールにより、将来分析法に追加する必要がある新規化合物の MRM メソッドのパラメーターを、迅速かつ簡単に最適化することができます。

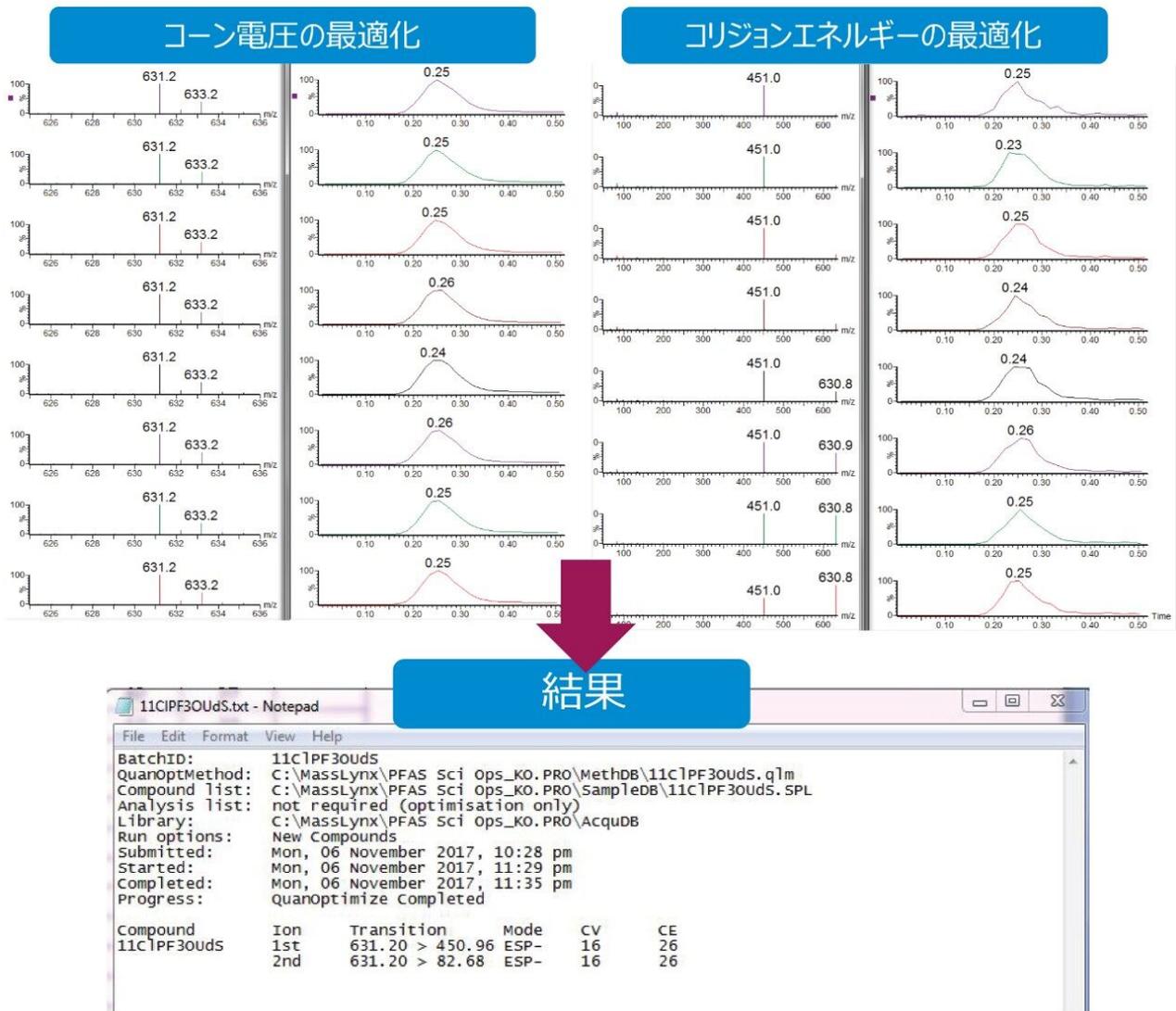


図 1. MassLynx QuanOptimize ツールによるコロン電圧およびコリジョンエネルギーの最適化プロセスと化合物最適化の結果

結果および考察

サンプル分析は ASTM 7979-17 に記載されているとおりに行いました。移動相の組成はわずかに変更しました。この分析では、アセトニトリルの代わりにメタノールを使用しました。また、両移動相に添加する酢酸アンモニウムの濃度は、公定分析法の 20 mM から 2 mM に減らしました。どちらの変更も、アセトニトリルへの酢酸アンモニウムの溶解度が懸念されるためです。これらの変更により、ピーク分離度やレスポンスなど、分析法の性能に悪影響を与えることなく、LC 分析法の頑健性が高まりました。すべてのネイティブな化合物および同位体サロゲート

物質のクロマトグラムの重ね書きを図2に示しています。

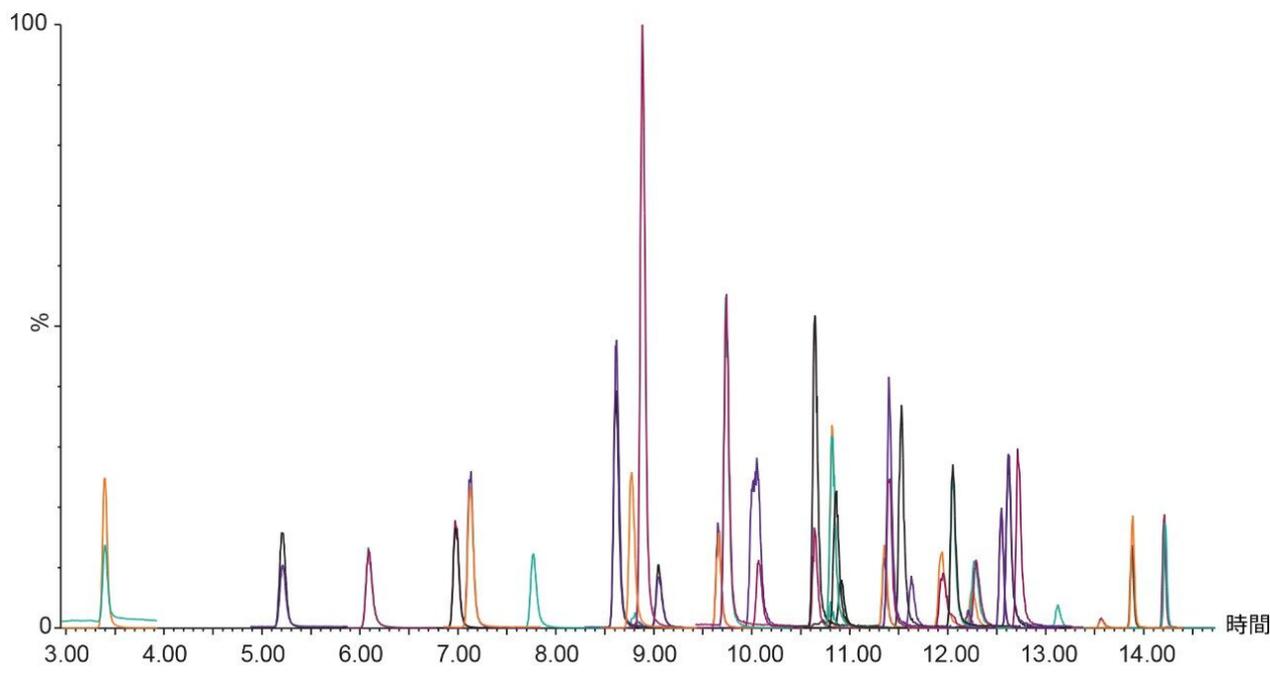


図2.本分析法で分析したPFAS化合物すべての重ね書きクロマトグラム

分析法の検出限界

サンプル分析法の感度を評価するために、分析法の検出限界（MDL）の分析を実施しました。さまざまな濃度のPFAS分析種（表2）と80 ng/Lのサロゲート標準溶液を試薬水にスパイクして、9つのサンプルを繰り返し調製しました。すべてのサンプルは、分析前に前処理を行いました。MDL値は以下の式を用いて計算しました。

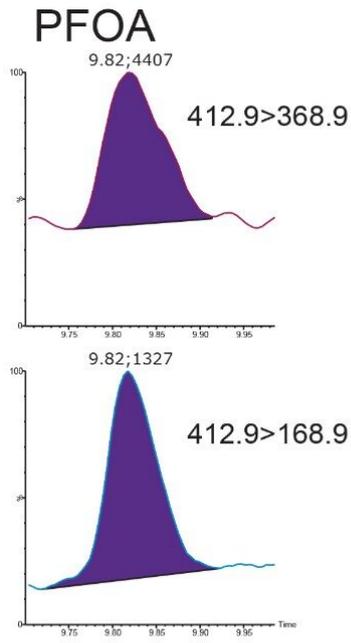
$MDL = SD \times t_{n-1}$ 、ここで $SD = n$ 回の繰り返しの標準偏差、 $t_{n-1} = 2.896$ （ $n-1$ 個のサンプルについての Student の t 検定値）

MDL値はすべてASTM 7979の分析法で報告されている要求値を十分下回っており、本分析法がこの分析に適していることを示しています。テロマースルホン酸異性体6:2 FTSのMDL値は、サンプル調製に使用した溶媒中にこの化合物が混入していたため、計算できませんでした。残りのPFAS化合物には、バックグラウンド干渉や汚染はありませんでした。ASTM 7979の検量線の要件として、線形回帰の計算で0.98以上の R^2 値が得られる必要があります。表2に示したように、すべての化合物がこの要件を満たしていました。PFOAおよびPFOSの検量線の例を図3に示しました。図3には、2.5 ng/Lの濃度で注入したPFOAおよびPFOSのクロマトグラムも示しています。これは、これら2つの化合物について必要な報告限界の半分を達成できる感度を示しています。

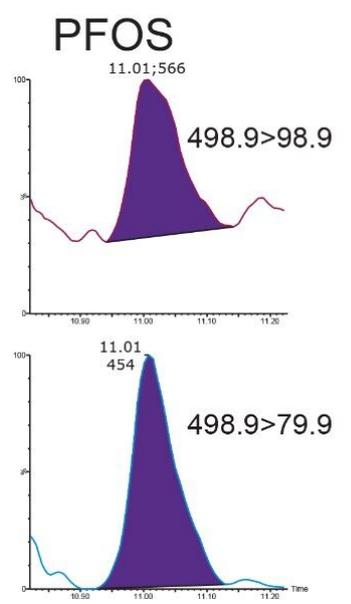
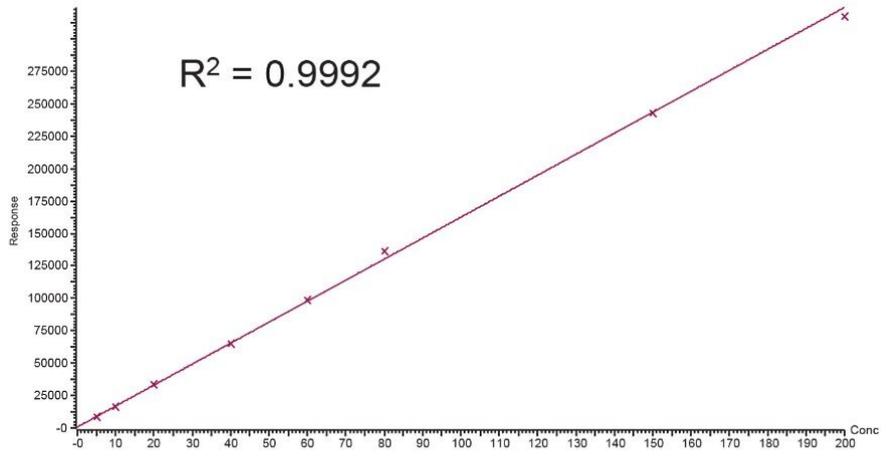
表 2.分析法におけるすべての化合物についての分析法の検出限界 (MDL)

化合物	サンプルスパイク (ng/L)	MDL (ng/L)	報告範囲 (ng/mL) *	R ²
PFBA	100	25.20	50-2000	0.993
PFPeA	10	1.04	50-2000	0.999
PFHxA	10	1.33	10-400	0.999
PFHpA	10	0.91	10-400	0.999
PFOA	10	1.42	10-400	0.999
PFNA	10	1.32	10-400	0.999
PFDA	10	0.84	10-400	0.998
PFUnDA	10	2.52	10-400	0.996
PFDoDA	10	1.76	10-400	0.993
PFTriDA	10	2.34	10-400	0.991
PFTreDA	10	1.99	10-400	0.993
PFHxDA	200	25.41	-	0.984
PFOcDA	400	41.99	-	0.983
PFBS	10	1.21	10-400	0.999
PFPeS	10	1.07	10-400	0.999
PFHxS	10	1.41	10-400	0.999
PFHpS	10	1.57	10-400	0.999
PFOS	10	1.61	10-400	0.999
PFNS	10	1.67	10-400	0.999
PFDS	10	1.44	10-400	0.997
FOSA	10	1.29	10-400	0.999
N-Et-FOSAA	10	1.90	10-400	0.997
N-Me-FOSAA	10	1.59	10-400	0.999
N-Et-FOSA	10	1.45	-	0.997
N-Me-FOSA	10	1.19	-	0.999
FHUEA	10	1.53	10-400	0.999
FOUEA	10	1.36	-	0.999
8:2 diPAP	300	50.16	-	0.988
4:2 FTS	10	1.50	10-400	0.999
6:2 FTS	10	N/A	10-400	0.999
8:2 FTS	10	2.62	10-400	0.997
PFecHS	10	1.17	10-400	0.998
FHEA	200	42.19	300-8000	0.994
FOEA	200	50.38	200-8000	0.997
FDEA	200	79.48	200-8000	0.993
FHpPA	10	1.47	10-400	0.999
ADONA	10	0.82	-	0.999
9Cl-PF3ONS	10	1.06	-	0.999
11Cl-PF3OUdS	10	1.45	-	0.998

*記載されているレポート範囲は、ASTM 7979-17 分析法で定められている範囲です⁵。



Compound name: PFOA
 Correlation coefficient: $r = 0.999618$, $r^2 = 0.999235$
 Calibration curve: $1618.33 * x + 695.974$
 Response type: External Std. Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



Compound name: PFOS
 Correlation coefficient: $r = 0.998997$, $r^2 = 0.997995$
 Calibration curve: $198.264 * x + -39.187$
 Response type: External Std. Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None

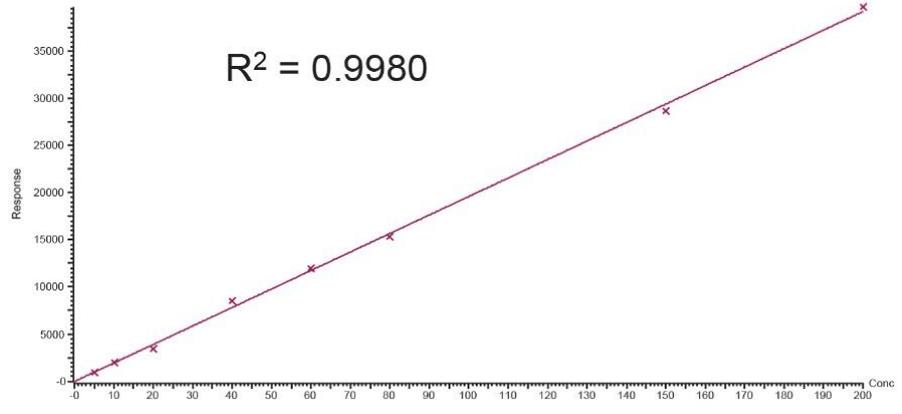


図 3.PFOA (上) および PFOS (下) のクロマトグラムおよび検量線の例。クロマトグラムは 2.5 ng/L の注入の結果で、これは必要な報告下限値の半分です。

コントロールサンプル

ASTM 7979-17 分析法では、図 4 に概説されている合格基準に従ってコントロールサンプルを分析する必要があります。溶媒の汚染があった 6: 2 FTS を除くすべての化合物は、コントロールの基準に合格しました。



図 4.ASTM 7979-17 分析法で設定したコントロールサンプルの基準

サンプル分析

両濃度でマトリックスを 3 回調製し、ASTM 7979-17 に準拠した分析法で分析しました。現在 ASTM 分析法に書かれている化合物のみを水サンプルにスパイクしました。さまざまな水サンプルにスパイクしたすべての PFAS 化合物が、高濃度および低濃度の両方のスパイクで検出されました。PFBA は 300 ng/L、PFPeA は 1,000 ng/L で低濃度スパイクおよび高濃度スパイクとしてそれぞれスパイクしました。4: 2、6: 2、および 8: 2 FTS は、低濃度スパイクおよび高濃度スパイクとしてそれぞれ 1,200 ng/L および 4,000 ng/L でスパイクしました。他のすべての PFAS 化合物については、低濃度スパイクサンプルで 60 ng/L、高濃度スパイクサンプルで 200 ng/L でスパイクしました。図 5 に、表層（河川）水サンプルに低濃度の PFAS 化合物をスパイクした例を示します。

PFAS 化合物の回収率は、前処理と分析の前に、同位体標識のサロゲート標準品を用いて定量しました。サロゲート物質がない化合物については、保持時間と化学構造が近い化合物をサロゲート物質として使用しました。表 3 は、5 つの水サンプルにスパイクしたすべての PFAS 化合物の回収率を示しています。ASTM 7979 では、回収率は 70～130% の範囲である必要があります。PFTreDA、PFTriDA、FDEA を除き、分析法に含めたすべての分析種がこの範囲内でした。これらの化合物は、前処理したサンプルを用いて分析した場合、溶媒標準溶液と比較してレスポンスが強くなっています。この増強は、これらの化合物とサンプル中のマトリックス成分の共溶出と関連している可能性があります。必要に応じて、サロゲート標準品のマトリックスの回収率に基づくマトリックスマッチド検量線を用いて、サンプル濃度の補正を行うことができます。

この分析法は、付録表 B の %RSD の値で示されるように再現性もあります。すべてのマトリックスサンプルは 3

通りで処理し、これらを n=3 で解析しました。これらの値は、この分析法の再現性が十分であることを示しています。試薬水と地下水の単一サンプルも 20 回注入して、装置の再現性データを得ました（付録表 B の %RSD 値）。ここでも、6: 2 FTS の溶媒汚染のため、分析法の繰り返し注入における正確な %RSD 値は計算できませんでした。ほとんどの場合、%RSD 値は 10% 未満に落ち、大半の化合物で RSD は 5% 未満でした。

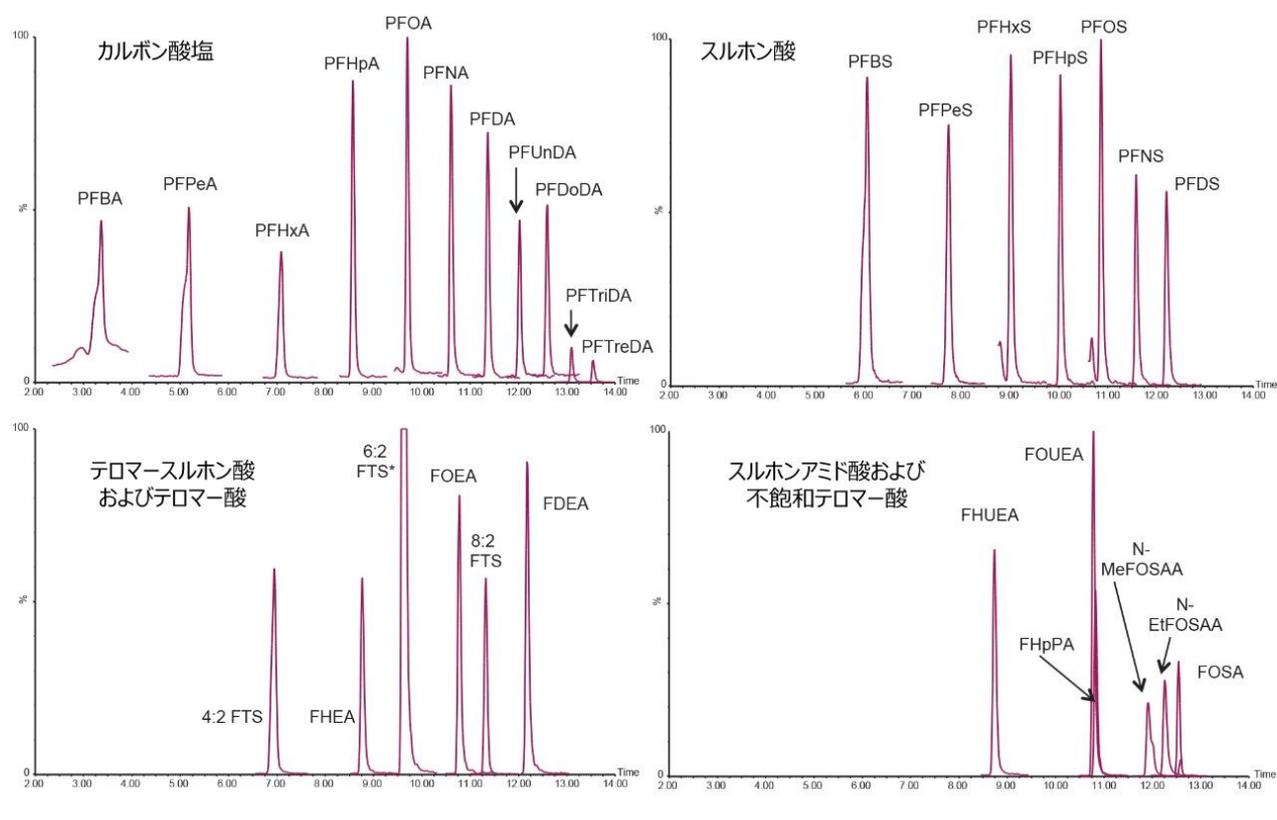


図 5.すべての PFAS 化合物が表層水サンプル中に低濃度で検出されました。PFBA および PFPeA は 300 ng/L、4: 2、6: 2、8: 2 FTS は 1,200 ng/L、その他すべての化合物は 60 ng/L でした。*化合物は測定限界範囲外。

表 3.水サンプル中にスパイクした全化合物の回収率

マトリックス中の平均回収率 (%)						
化合物	試薬水	地下水	表層水	流入廃水	流出廃水	回収化合物
PFBA	82.7	82.1	80.9	80.8	85.5	¹³ C-PFBA
PFPeA	89.1	87.7	90.2	88.1	91.4	¹³ C ₅ -PFPeA
PFHxA	89.7	90.1	91.7	91.3	93.3	¹³ C ₅ -PFHxA
PFHpA	90.6	89.8	92.6	91.3	91.9	¹³ C ₄ -PFHpA
PFOA	92.5	92.0	94.2	94.7	94.3	¹³ C ₈ -PFOA
PFNA	93.0	92.2	94.3	94.8	95.2	¹³ C ₉ -PFNA
PFDA	97.0	97.1	100.2	100.7	99.2	¹³ C ₆ -PFDA
PFUnDA	106.4	102.9	107.1	106.2	108.0	¹³ C ₇ -PFUnDA
PFDoDA	116.3	113.3	119.0	118.5	120.0	¹³ C-PFDoDA
PFTriDA	198.3	183.7	205.5	228.0	197.1	¹³ C ₂ -PFTriDA
PFTreDA	198.3	183.7	205.5	228.0	197.1	¹³ C ₂ -PFTreDA
PFBS	94.6	92.1	96.8	93.8	96.1	¹³ C ₃ -PFBS
PFPeS	94.6	92.1	96.8	93.8	96.1	¹³ C ₃ -PFBS
PFHxS	89.8	88.1	91.3	91.9	93.5	¹³ C ₃ -PFHxS
PFHpS	92.8	90.6	94.6	94.1	93.5	¹³ C ₈ -PFOS
PFOS	92.8	90.6	94.6	94.1	93.5	¹³ C ₈ -PFOS
PFNS	92.8	90.6	94.6	94.1	93.5	¹³ C ₈ -PFOS
PFDS	92.8	90.6	94.6	94.1	93.5	¹³ C ₈ -PFOS
FOSA	92.9	92.8	95.1	94.3	95.9	¹³ C ₈ -FOSA
N-Et-FOSAA	127.4	120.6	127.7	129.4	130.0	D ₅ -N-EtFOSAA
N-Me-FOSAA	122.7	122.7	123.2	127.3	126.3	D ₃ -N-MeFOSAA
FHUEA	98.2	96.3	100.3	102.2	100.8	¹³ C-FOUEA
FOUEA	98.2	96.3	100.3	102.2	100.8	¹³ C-FOUEA
4:2 FTS	108.0	97.5	99.1	104.0	110.6	¹³ C ₂ -4:2 FTS
6:2 FTS	108.3	96.4	117.9	107.6	100.0	¹³ C ₂ -6:2 FTS
8:2 FTS	107.9	116.3	103.5	117.8	121.2	¹³ C ₂ -8:2 FTS
FHEA	100.2	98.4	104.3	105.3	110.4	¹³ C-FHEA
FOEA	100.5	94.9	99.1	101.1	102.6	¹³ C-FOEA
FDEA	155.0	140.8	164.1	162.3	159.1	¹³ C-FDEA
FHpPA	97.0	97.1	100.2	100.7	99.2	¹³ C ₆ -PFDA

結論

- ASTM 7979-17 分析法は、サンプル前処理が最小限であるため、迅速なサンプル処理時間を実現します。
- ここに記載した結果は、ASTM 7979-17 分析法に適合し、その要求値を上回っています。
- ここに記載した結果は、EPA 健康勧告の急性毒性レベルである 70 ng/L PFOS に適合し、上回っています。
- Xevo TQ-XS で使用した大容量ダイレクト注入分析法は、多くの化合物について検出限界が ng/L の低濃度範囲で、非常に高感度でした。
- 低濃度と高濃度の両方で分析した水サンプルから、すべての PFAS 化合物が優れた回収率と再現性で検出されました。

参考文献

1. Secretariat of the Stockholm Convention. Stockholm Convention. <https://chm.pops.int>. Accessed 30 March 2018.
2. U.S EPA. Third Unregulated Contaminant Monitoring Rule. <https://www.epa.gov/dwucmr/third-unregulated-contaminant-monitoring-rule>. <<https://www.epa.gov/dwucmr/third-unregulated-contaminant-monitoring-rule>> Accessed 30 March 2018.
3. U.S. EPA. PFOA & PFOS Drinking Water Health Advisories. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/drinkingwaterhealthadvisories_pfoa_pfos_updated_5.31.16.pdf. Accessed 30 March 2018.
4. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32013L0039>. <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32013L0039>> Accessed 30 March 2018.
5. ASTM D7979-17, Standard Test Method for Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water, Sludge, Influent, Effluent and Wastewater by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, <http://www.astm.org>. <<http://www.astm.org>>
6. L Mullin and J Burgess. Ultra Low-Level Detection of Perfluoroalkyl Substances (PFASs) Using the PFC Analysis Kit. Waters Technology Brief no. 720005701EN. May 2016.

付録表 A. MRM 分析法の詳細

化合物	親イオン	フラグメントイオン	CV	CE	RT
PFBA	213.0	169	8	5	3.01
PFPeA	262.9	218.9	5	5	4.78
PFHxA	312.9	268.9	16	6	6.68
		118.9	16	21	
PFHpA	362.9	318.9	14	8	8.18
		168.9	14	14	
PFOA	412.9	368.9	22	7	9.31
		168.9	22	15	
PFNA	462.9	418.9	18	9	10.23
		218.9	18	15	
PFDA	512.9	468.9	6	9	11.00
		218.9	6	15	
PFUnDA	562.9	518.9	8	8	11.66
		268.9	8	14	
PFDoDA	612.9	568.9	12	12	12.22
		168.9	12	21	
PFTriDA	662.9	168.9	14	22	12.73
		218.9	14	20	
PFTreDA	712.9	218.9	14	22	13.18
		168.9	14	20	
PFHxDA	812.9	168.9	22	28	13.86
		218.9	22	22	
PFODA	912.9	168.9	34	28	14.38
		218.9	34	28	
PFBS	289.9	80.1	7	27	5.62
		99.1	7	27	
PFPeS	348.9	79.9	32	31	7.31
		98.9	32	25	
PFHxS	398.9	80.1	38	35	8.59
		99.1	38	29	
PFHpS	448.9	79.9	16	34	9.62
		98.9	16	34	
PFOS	498.9	79.9	30	42	10.47
		98.9	30	40	
PFNS	548.9	80.1	24	40	11.20
		99.1	24	36	
PFDS	598.9	80.1	46	46	11.83
		99.1	46	46	
FOSA	498.0	77.9	40	29	12.25
N-EtFOSAA	584.0	418.9	34	15	11.89
		525.9	34	18	
N-MeFOSAA	569.9	418.9	36	15	11.55
		168.9	36	27	
N-EtFOSA	526.0	169	18	25	13.89
		219	18	21	
N-MeFOSA	511.9	168.9	16	25	13.56
		218.9	16	21	
FHUEA	356.9	292.9	20	12	8.34
		242.9	20	27	
FOUEA	456.9	392.9	20	11	10.41
		118.9	20	44	
8:2 diPAP	989.0	96.73	31	33	14.01
		542.9	31	25	
4:2 FTS	326.9	306.9	42	18	6.55
		80.9	42	27	
6:2 FTS	427.0	406.9	12	22	9.24
		80.1	12	32	
8:2 FTS	526.9	506.9	28	26	10.96
		80.9	28	37	
PFecHS	460.9	380.9	44	22	9.61
		99.1	44	22	
FHEA	376.9	292.9	13	11	8.37
		312.9	13	5	

化合物	親イオン	フラグメントイオン	CV	CE	RT
FOEA	476.9	392.9	9	11	10.40
		242.9	9	22	
FDEA	576.9	492.9	5	24	11.83
		512.9	5	7	
FHpPA	440.9	336.9	26	10	10.48
		316.9	26	19	
ADONA	376.9	251	12	10	8.45
		84.9	12	22	
9Cl-PF3ONS	531.0	351	14	22	11.11
		82.9	14	20	
11Cl-PF3OUdS	631.0	450.9	16	26	12.31
		82.9	16	26	
¹³ C-PFBA	217	172	7	8	3.01
¹³ C ₅ -PFPeA	268	223	11	7	4.78
¹³ C ₅ -PFHxA	318	273	10	6	6.68
		120	10	18	
¹³ C ₄ -PFHpA	367	322	16	7	8.18
		172	16	15	
¹³ C ₈ -PFOA	421	376	6	8	9.31
		172	6	16	
¹³ C ₉ -PFNA	472	172	7	18	10.23
		223	7	18	
¹³ C ₈ -PFDA	519	473.9	25	7	11.00
		219	25	13	
¹³ C ₇ -PFUnDA	569.9	524.9	9	8	11.66
		273.9	9	14	
¹³ C-PFDoDA	615	569.9	23	10	12.22
		168.9	23	22	
¹³ C ₂ -PFTreDA	715	168.9	18	25	13.18
		219	18	25	
¹³ C ₂ -PFHxDA	815	169	14	31	13.86
		219	14	22	
¹³ C ₃ -PFBS	301.9	80.1	34	28	5.62
		99.1	34	24	
¹³ C ₃ -PFHxS	402	80.1	13	38	8.59
		99.1	13	30	
¹³ C ₈ -PFOS	507	80.1	36	34	10.47
		99.1	36	34	
¹³ C ₉ -FOSA	506	77.9	13	28	12.25
		418.9	24	17	
D ₅ -N-EtFOSAA	589	482.9	24	13	11.89
		418.9	17	18	
D ₃ -N-MeFOSAA	573	515	17	18	11.55
		168.9	15	25	
D-N-EtFOSA	531	218.9	15	23	13.89
		168.9	34	21	
D-N-MeFOSA	515	218.9	34	21	13.56
		393.9	14	10	
¹³ C-FOUEA	458.9	395	14	18	10.41
¹³ C ₄ -8:2 diPAP	993	97.1	38	33	14.01
		309	14	18	
¹³ C ₂ -4:2 FTS	329	80.9	14	21	6.55
		409	48	21	
¹³ C ₂ -6:2 FTS	429	80.9	48	27	9.24
		509	20	27	
¹³ C ₂ -8:2 FTS	529	80.9	20	37	10.96
		294	10	23	
¹³ C-FHEA	379	63.9	10	5	8.37
		393.9	14	14	
¹³ C-FOEA	478.9	243.9	14	23	10.40
		494	15	19	
¹³ C-FDEA	579	244	15	40	11.83

付録表 B. 各マトリックスのすべての化合物の %RSD。n=3 の繰り返し測定結果は分析法の再現性を示し、n=20 の繰り返し測定結果は装置の再現性を示しています。

	マトリックスの %RSD											
	試薬水			地下水			表層水		流入廃水		流出廃水	
	低濃度スパイク (n=3)	低濃度スパイク (n=20)	高濃度スパイク (n=3)	低濃度スパイク (n=3)	低濃度スパイク (n=20)	高濃度スパイク (n=3)	低濃度スパイク (n=3)	高濃度スパイク (n=3)	低濃度スパイク (n=3)	高濃度スパイク (n=3)	低濃度スパイク (n=3)	高濃度スパイク (n=3)
PFBA	4.6	7.0	2.1	15.6	2.1	2.7	2.1	2.8	1.7	5.8	5.7	4.3
PFPeA	2.5	1.2	0.7	7.4	1.7	1.6	2.2	0.4	3.0	3.0	6.6	2.7
PFHxA	2.8	2.2	3.8	6.6	1.8	1.7	1.6	1.9	2.6	1.6	9.8	3.1
PFHpA	2.6	1.9	1.1	4.4	4.0	2.4	8.9	2.1	3.3	1.7	7.8	3.1
PFOA	8.8	5.6	1.0	5.9	5.1	1.5	9.5	2.5	4.5	1.5	5.1	2.3
PFNA	3.4	6.9	7.6	6.3	6.8	2.5	8.2	1.0	2.4	11.2	4.9	6.4
PFDA	1.4	4.2	2.7	8.7	5.1	1.3	5.2	1.9	2.2	4.3	8.8	5.1
PFUnDA	7.0	6.2	1.3	9.3	6.2	2.7	8.9	1.9	10.6	8.5	9.8	3.8
PFDoDA	1.0	5.8	2.4	2.0	6.5	11.5	8.1	0.5	4.8	8.2	7.0	4.2
PFTriDA	0.8	3.5	0.5	5.0	2.3	1.4	4.0	2.6	3.6	8.2	5.0	4.7
PFTreDA	4.0	5.5	3.1	8.4	6.0	2.2	2.3	1.5	1.5	14.4	8.2	2.5
PFBS	1.1	2.5	0.3	6.2	1.7	1.2	1.5	1.5	4.4	6.6	2.5	3.3
PFPeS	2.0	2.2	1.1	2.5	2.4	0.3	1.4	0.1	2.5	2.4	1.4	1.9
PFHxS	2.5	3.9	1.2	2.6	4.0	1.7	2.5	4.1	5.4	2.3	10.9	4.1
PFHpS	1.4	4.3	1.0	6.2	3.2	3.8	2.6	1.6	2.7	3.8	3.6	2.6
PFOS	9.0	4.4	1.8	7.9	5.7	3.1	7.2	1.5	4.9	1.5	9.5	3.0
PFNS	5.3	3.8	3.0	4.0	3.9	2.8	5.6	1.3	1.5	6.3	10.2	2.8
PFDS	5.7	6.6	1.6	3.0	5.5	3.7	3.0	1.8	3.8	4.0	0.3	3.3
FOSA	2.0	2.6	1.5	5.8	3.1	2.2	4.4	0.7	0.8	2.0	15.6	2.9
N-Et-FOSAA	4.4	5.0	3.5	2.8	4.9	3.0	2.3	4.1	6.9	7.5	1.0	4.2
N-Me-FOSAA	4.2	4.3	2.3	3.9	4.1	2.2	2.2	3.2	0.6	6.2	11.5	4.2
FHUEA	2.6	1.8	1.7	1.7	2.2	0.4	0.6	2.0	0.6	2.2	1.2	2.2
FOUEA	1.0	2.4	2.3	0.1	2.7	2.1	2.9	1.0	0.7	1.2	0.6	2.0
4:2 FTS	0.9	3.2	17.6	2.3	3.1	1.8	12.3	5.3	11.4	2.5	10.2	4.9
6:2 FTS	N/A	4.1	N/A	N/A	3.2	N/A						
8:2 FTS	6.4	7.8	2.8	4.9	8.2	2.5	10.8	6.6	6.2	4.2	3.1	8.6
FHEA	4.8	5.3	6.3	3.2	7.6	1.5	8.2	0.6	3.6	4.5	9.1	3.5
FOEA	1.2	9.0	3.7	8.2	7.4	7.0	9.9	3.3	10.0	3.0	4.2	1.1
FDEA	6.2	6.8	4.4	3.6	7.4	4.6	7.8	5.1	8.6	11.2	9.5	7.8
FHpPA	2.1	2.9	0.9	1.5	3.2	2.6	2.1	1.8	0.9	1.3	0.3	2.4

ソリューション提供製品

ACQUITY UPLC I-Class PLUS システム <<https://www.waters.com/134613317>>

Xevo TQ-XS タンデム四重極型質量分析計 <<https://www.waters.com/134889751>>

MassLynx MS ソフトウェア <<https://www.waters.com/513662>>

720006329JA、2018 年 6 月

©2019 Waters Corporation. All Rights Reserved.