ApplicationNOTE

Waters

ACQUITY UPLC™/Quattro Premier™ XEによる パーフルオロオクタンスルホン酸塩(PFOS)分岐異性体の分析

Application Note No.720001694J

概要

パーフルオロオクタンスルホン酸塩(PFOS)は、界面活性剤として幅広い工業分野で利用されている100種近い化合物郡の分解物です。近年、PFOSや関連するパーフルオロ化合物は地球全体を汚染する物質としてモニターされるようになり、[1]北極地域においても検出されています。[2]
PFOSはまた、ppbレベルの濃度で人間の血液中や魚、鳥、海洋生物などから検出されています。[2][3][4]
このアプリケーションノートでは、ACQUITY UPLC™とQuattro Premier™ XE四重極型タンデムMSを用いてPFOS類の異性体を高速分離する条件を開発し、組成分析と定量分析条件の検討を行った結果について説明します。

Acquity™ Ultra Performance LC

分析条件

装置
ACQUITY UPLC™ システム

【組成分析条件】
カラム：ACQUITY UPLC™ BEH Shield C_{18}
2.1×100 mm，1.7 μm
カラム温度：50℃
移動相：A) 10mM ギ酸アンモニウム/水
B) 10mMギ酸アンモニウム
/メタノール：アセトニトリル(80:20)
グラジェント：47%B(0分)→55%B(5分)→47%B(6.1分)
流速　：0.6 ml/min

【総PFOS定量分析条件】
カラム：ACQUITY UPLC™ BEH C_8
2.1×50 mm，1.7 μm
カラム温度：50℃
移動相：A) 10mM ギ酸アンモニウム/水
B) 10mMギ酸アンモニウム
/メタノール：アセトニトリル(80:20)
グラジェント：47%B(0分)→90%B(1分)→47%B(1.3分)
流速　：0.6 ml/min

Quattro Premier™ XE　タンデム四重極型質量分析計
イオン化：　ESIネガティブ
コーン電圧：　20-50V
コリジョンエネルギー：25-40eV
フルスキャンデータ：m/z100-800
プロダクトイオンスキャン：m/z65-510
(プレカーサーイオンm/z499)
MRMデータ：

Channel	Precursor Ions m/z	Product Ions m/z	Dwell Time (s)	Cone (V)	Collision Energy (eV)
1	499	80	0.1	50	50
2	499	99	0.1	50	40
3	499	130	0.1	50	40
4	499	169	0.1	50	40

図1. PFOSのトータルイオンクロマトグラム(TIC)

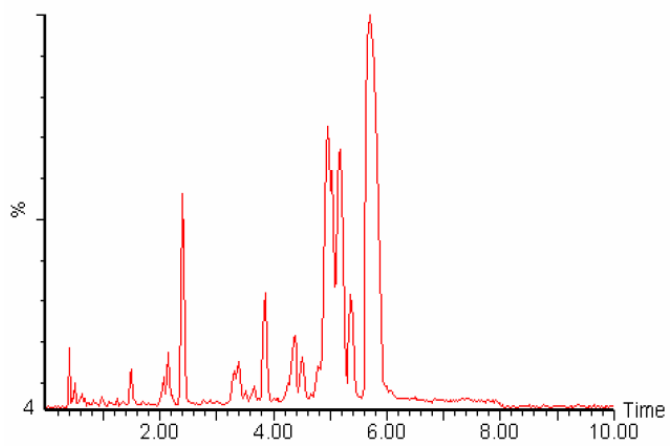
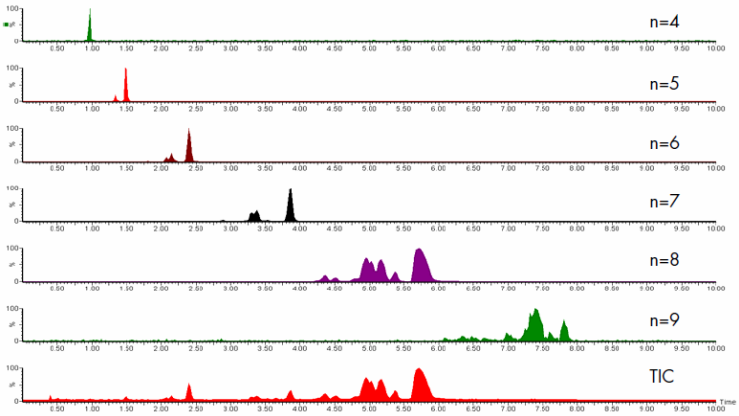


図1にPFOS(テクニカルグレード)のUPLC™とQuattro Premier™ XEによるトータルイオンクロマトグラム(TIC)を示します。組成分析のための条件で測定されています。分析時間7分ですべての成分が溶出しています。

図2. PFOSの抽出イオンクロマトグラム



組成分析はフルスキャンモードで測定されています。図2にn=4からn=9までの[$C_nF_{n+1}SO_3$]の同族体を抽出したイオンクロマトグラムを示します。これはテクニカルグレードのPFOSに異なる鎖長の化合物が含まれていることを示します。また、n数が大きくなるにつれピークの数が増えていることから、異性体の数が多くなることが推測されます。

図3. 抽出イオンクロマトグラム(m/z80とm/z130)

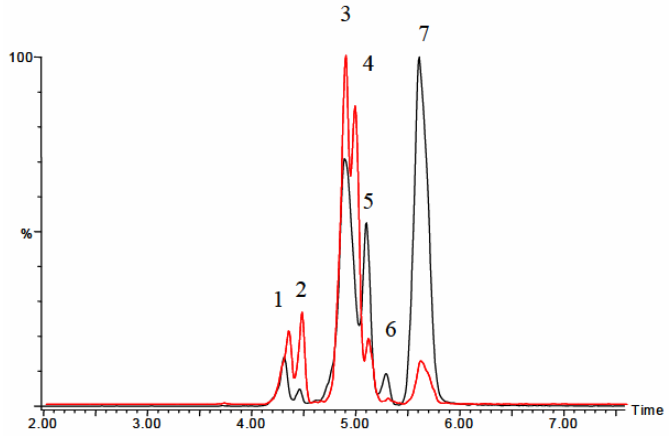


図2のn=8の同族体を詳細に調べるため、m/z499のプロダクトイオンスキャン測定を行った結果を図3に示します。黒い線はm/z80、赤い線はm/z130です。このようなプロダクトイオンの強度の差は異性体の構造の違いを表しています。

図4. PFOS異性体のプロダクトイオンスペクトル

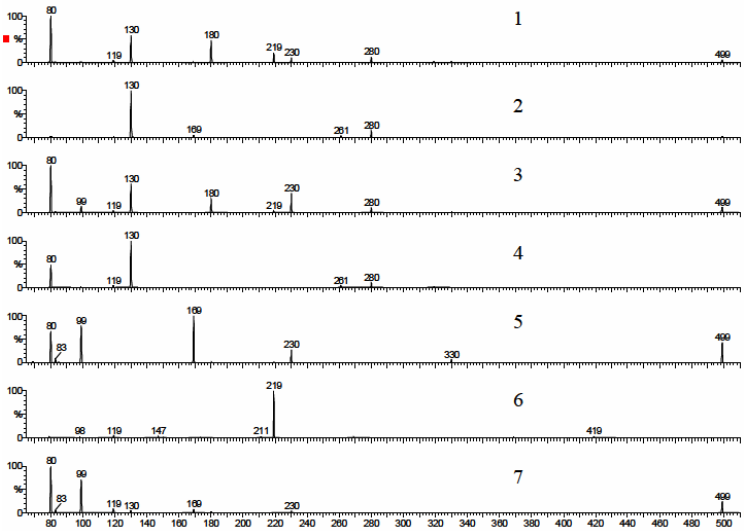


図5. PFOS標準品のMSクロマトグラム (0.05ng/mL)

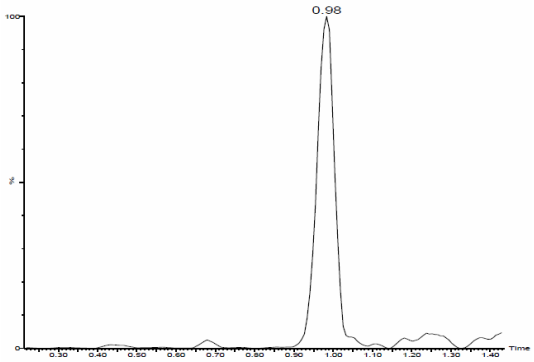


図6. PFOSの検量線

Compound name: PFOS ii
Correlation coefficient: r = 0.999646, r^2 = 0.999292
Calibration curve: 279.193 * x + 0.871978
Response type: External Std, Area
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None

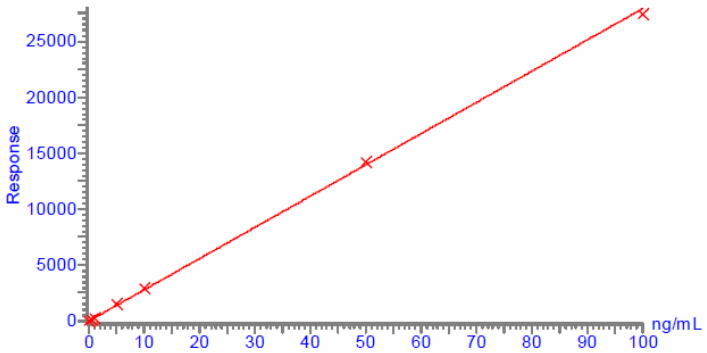


図4にPFOS異性体のプロダクトイオンスペクトルを示します。図中の番号は、図3のクロマトグラムのピークの番号を表します。これらのプロダクトイオンスペクトルはm/z65-510の質量範囲で測定されました。$[C_nF_{2n+1}]^-$に相当するm/z119から419のイオンと$[C_nF_{2n}SO_3]^-$に相当するm/z80から330のイオンが検出されています。
Langloisらの報告[5]によれば、このような相関的なイオン量の関係は異性体における枝分かれ構造の度合いを示唆するものとして重要であるとされています。
$[C_nF_{2n+1}]^-$イオンはCF_3側鎖のアルファ位での解裂を示し、$[C_nF_{2n}SO_3]^-$は直鎖アルキルスルホン酸部分を示すと考えられます。(下図参照)

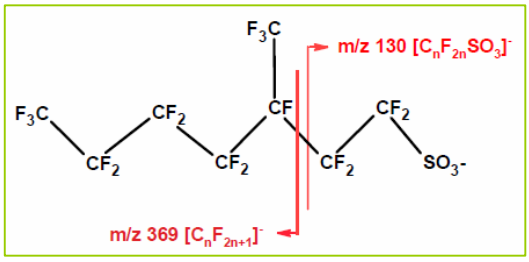


図5にPFOS標準品のMSクロマトグラムを示します。定量のための分析条件ではC8カラムを使用し、すべてのPFOS化合物をひとつのピークとして検出するようにメソッドを作成し、感度と選択性を高めるためにMRMモードで測定を行いました。このときのMRMトランジッションは499＞80です。

図6にはPFOSの検量線を示します。濃度範囲は0.01-100ng/mLで、R^2=0.999と良好な結果が得られています。

まとめ

ACQUITY UPLC™とQuattro Premier™ XE四重極型タンデムMSを用いたパーフルオロアルキル化合物の組成分析と定量分析条件を開発しました。パーフルオロアルキルスルホン酸類はUPLC™によって7分以内で分離され、Quattro Premier™ XEによってPFOS異性体の構造決定のための有用な情報を得ることができました。 定量分析におけるMRMモードの使用は低濃度なPFOS化合物の高選択的な検出に適した分析法です。

謝辞

パーフルオロ化合物標準品をご提供いただきました Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Canada)に感謝いたします。

参考文献

1. Giesy J.P., Kannan K., *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1339.

2. Bossi R, Riget FF, Dietz, Sonne C, Fauser P, Dam M,Vorkamp K. *Environ Pollut.* 2005 Jul; 136 (2):323-9.

3. Olsen G.W., Church, T.R., Miller J.P., Burris J.M., Hansen K.J., Lundberg J.K., Armitage J.B., Herron R.M., Medhdizadehkashi Z., Nobiletti J.B., O'Neill M.E., Mandel J.H., Zobel L.H., *Environmental Health Perspectives*. Vol 111, No.16, Dec 2003.

4. Koichi I, Okado F, Ito R, Kawaguchi M, Okanouchi N, Nakazawa H., *Journal of Chromatography B*, 810 (2004) 49-56.

5. Langlois I, Oehme M; *Organohalogen Compounds*, Volume 66 (2004) 3973-3978.

Waters

日本ウォーターズ株式会社　www.waters.co.jp

東京本社　〒140-0001 東京都品川区北品川 1-3-12 第 5 小池ビル
TEL 03-3471-7191　FAX 03-3471-7118

大阪支社　〒532-0011 大阪市淀川区西中島 5-14-10 カトキチ新大阪ビル 11F
TEL 06-6304-8888　FAX 06-6300-1734

ショールーム　東京　大阪

テクニカルセンター　東京　大阪　名古屋　福岡　静岡

LLOYD'S REGISTER QUALITY ASSURANCE ISO9001
UKAS QUALITY MANAGEMENT 001
VIT