

# 目標 31 PFOS 及び PFOA 固相抽出—液体クロマトグラフ—質量分析法 質疑応答集 (Q&A)

令和 2 年 3 月 30 日公開

令和 3 年 3 月 29 日更新

## 1. 試薬

Q1-1) 分岐鎖 PFOS、分岐鎖 PFOA 及び分岐鎖 PFHxS が含まれる標準物質あるいは内部標準物質を用いてもよいか。

A1-1) 分岐鎖 PFOS、分岐鎖 PFOA 及び分岐鎖 PFHxS が含まれる標準物質あるいは内部標準物質を用いてもよいが、直鎖 PFOS、直鎖 PFOA 及び直鎖 PFHxS を主成分とし、かつ直鎖 PFOS、直鎖 PFOA 及び直鎖 PFHxS の濃度が明確であるものを用いること。

Q1-2) PFOS、PFOA 及び PFHxS の標準物質は、塩（例えば PFOS ナトリウム塩）としての濃度が記載された市販標準液を使用してもよいか。

A1-2) 使用しても問題ない。ただし PFOS、PFOA 及び PFHxS はいずれも酸 ( $C_8HF_{17}O_3S$ 、 $C_8HF_{15}O_2$  及び  $C_6HF_{13}O_3S$ ) としての濃度を求めること。

Q1-3) 内部標準物質を使用しなくてもよいか。

A1-3) 「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」に従い、各検査機関が自らの標準作業書に示す検査方法の妥当性を評価できれば、内部標準物質を使用しなくてもよい。ただし、「標準検査方法以外の検査方法を検査室に導入する場合」に該当するので、室内精度を含む全ての性能パラメータを確認する必要がある。なお、PFOS、PFOA 及び PFHxS は器具及び装置等に吸着しやすく、内部標準物質を使用しない場合は回収率の補正ができないため、十分な回収率（真度）が得られることを確認すること。

Q1-4) 内部標準物質として用いる  $^{13}C$ -PFOS、 $^{13}C$ -PFOA 及び  $^{13}C$ -PFHxS には、 $^{13}C$  の数が異なる複数の種類の市販品が販売されているが、どのようなものを使用すればよいか。

A1-4) 直鎖  $^{13}C$ -PFOS、直鎖  $^{13}C$ -PFOA 及び直鎖  $^{13}C$ -PFHxS を主成分とする標準品であれば、 $^{13}C$  の数や分子内の位置によらず、どのようなものでも使用できる。なお、一般的に入手可能な  $^{13}C$ -PFOS、 $^{13}C$ -PFOA 及び  $^{13}C$ -PFHxS の種類を検査方法の表 1 に例示した。

Q1-5) 有機フッ素化合物混合標準液及び混合内部標準液は保存可能か。

A1-5) 有機フッ素化合物混合標準液及び混合内部標準液は用時調製すること。PFOS、PFOA 及び PFHxS は難分解性だが、保存容器の開閉を繰り返すとメチルアルコールが徐々に揮発して濃度が変化する可能性がある。なお、有機フッ素化合物標準原液及び内部標準原液は、有機フッ素化合物混合標準液及び混合内部標準液と比べて保存容器の開閉頻度が低いと考えられるため、冷凍保存しても差し支えない。

Q1-6) PFHxS を分析対象としない場合、有機フッ素化合物混合標準液及び混合内部標準液をどのように調製すればよいか。

A1-6) PFOS 及び PFOA のみを分析対象とする場合は PFHxS の標準原液並びに内部標準原液を調製する必要はない。有機フッ素化合物混合標準液には PFOS 及び PFOA のみ、混合内部標準液には  $^{13}\text{C}$ -PFOS 及び  $^{13}\text{C}$ -PFOA のみそれぞれ添加すればよい。

## 2. 器具及び装置

Q2-1) 固相カラムは例示している充填剤以外のものも使用できるのか。

A2-1) 「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」に従い、各検査機関が自らの標準作業書に示す検査方法の妥当性を評価できれば、例示している充填剤以外の固相カラムを試験に用いてもよい。ただし、前処理の手順や条件を変更する場合は「標準検査方法以外の検査方法を検査室に導入する場合」に該当するので、室内精度を含む全ての性能パラメータを確認する必要がある。

## 3. 試料の採取及び保存

Q3-1) 試料はどの程度の期間、保存できるのか。

A3-1) PFOS、PFOA 及び PFHxS は難分解性であるが、試料採取後、速やかに試験することが望ましい。速やかに試験できない場合は冷蔵保存しておくこと。

Q3-2) 脱塩素処理剤（例えばアスコルビン酸ナトリウム）を添加して検査を行ってもよいか。

A3-2) 水道水中の残留塩素により PFOS、PFOA 及び PFHxS が分解することはないと考えられるため、採水時に脱塩素処理を行う必要はないが、アスコルビン酸ナトリウム等で脱塩素処理した試料を検査に用いても差し支えない。

## 4. 試験操作

Q4-1) 固相抽出を行わず、液体クロマトグラフー質量分析計に直接注入して分析してもよいか。

A4-1) 「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」に従い、各検査機関が自らの標準作業書に示す検査方法の妥当性を評価できれば、固相抽出を行わず液体クロマトグラフー質量分析計に直接注入して分析してもよい。ただし、「標準検査方法以外の検査方法を検査室に導入する場合」に該当するので、室内精度を含む全ての性能パラメータを確認する必要がある。なお、直接注入による分析を行う場合も、固相抽出を行う場合と同様に、PFOS 及び PFOA それぞれについて暫定目標値の 1/10 に相当する 0.000005 mg/L (5 ng/L) まで測定できることを確認すること。

Q4-2) PFOS、PFOA 及び PFHxS いずれも直鎖と分岐鎖の異性体のピークを分離せず、クロマトグラム上に 1 本のピークとして観測されるような分析条件を設定して分析してもよいか。

A4-2) PFOS、PFOA 及び PFHxS はいずれも直鎖と分岐鎖の異性体のピークが分離する分析条件を設定して分析を行うこと。PFOS、PFOA 及び PFHxS いずれも直鎖と分岐鎖の異性

体のピーク面積を合わせて濃度を算定するため、異性体のピークを分離しなくても濃度の算定結果に違いは生じないと考えられる。しかし、異性体のピークを分離しない条件で分析した場合、検査対象物と妨害物のピーク分離が不十分になる可能性があるため、選択性の観点から直鎖と分岐鎖の異性体のピークを分離する必要がある。

Q4-3) 標準品の分析では直鎖 PFOS、PFOA 及び PFHxS のピークしか確認できなかった場合、分岐鎖 PFOS、PFOA 及び PFHxS の保持時間をどのように特定して定性すればよいか。

A4-3) 本 Q&A の別紙に分岐鎖 PFOS、PFOA 及び PFHxS を含む試料の分析例（分析条件及びクロマトグラム）を幾つか掲載したので、それらを参考にして分岐鎖 PFOS、PFOA 及び PFHxS の定性を行うこと。

Q4-4) 表 1 のプロダクトイオンには定量イオンと確認イオンが示されているが、確認イオンを用いて PFOS、PFOA 及び PFHxS の濃度を求めてもよいか。

A4-4) 原則として、表 1 に示した定量イオンを用いて PFOS、PFOA 及び PFHxS の濃度を求めること。PFOS、PFOA 及び PFHxS はモニターイオンによって直鎖と分岐鎖の異性体のピーク面積の割合が異なる。直鎖と分岐鎖の異性体のピーク面積を合わせて濃度を算出した際に、濃度がより高く算出されるようにする（安全側の評価を行う）ために、十分な強度が得られ、なおかつ分岐鎖の異性体のピーク面積割合が高いプロダクトイオンを定量イオンとして表 1 に記載した。

## 5. 検量線の作成

Q5-1) 直鎖 PFOS、PFOA 及び PFHxS のピーク面積だけでなく、分岐鎖 PFOS、PFOA 及び PFHxS のピーク面積も合わせて検量線を作成してもよいか。

A5-1) 標準物質及び内部標準物質は直鎖 PFOS、PFOA 及び PFHxS の濃度が明確なものを用いるため、分岐鎖 PFOS あるいは PFOA のピーク面積は合わせず、直鎖 PFOS 及び直鎖 PFOA のピーク面積のみを用いて検量線を作成すること。

Q5-2) PFOS 及び PFOA の定量下限は、どの程度の濃度まで確認する必要があるか。

A5-2) PFOS 及び PFOA それぞれについて、暫定目標値の 1/10 に相当する 0.000005 mg/L (5 ng/L)まで測定できることを確認する必要がある。

Q5-3) PFHxS の定量下限は、どの程度の濃度まで確認する必要があるか。

A5-3) PFHxS については目標値が設定されていないが、PFOS 及び PFOA と一斉分析が可能であり、これら 2 物質と同等の感度が得られることから、PFOS 及び PFOA と同程度の濃度まで測定できることを確認することが望ましい。

例えば、PFOS 及び PFOA の暫定目標値の 1/10 を参考に 0.000005 mg/L (5 ng/L)まで測定できることを確認することが考えられるが、技術的に可能な範囲で、より低濃度まで測定することは差し支えない。

## 6. 空試験

Q6-1) 空試験（精製水を用いたブランク試験）は検査の都度、行う必要があるか。

A6-1) PFOS、PFOA 及び PFHxS は試験操作中に試料に混入する可能性が高い物質であるため、空試験を毎回行い、検査結果に影響を及ぼさないことを確認する必要がある。

## 7. その他

Q7-1) ポリテトラフルオロエチレンが標準液及び試料と触れる部分（例えばチューブ、バルブ、デガッサ等）に使われている固相抽出装置や LC-MS を使用しても問題ないか。

A7-1) 標準液及び試料と触れる部分にポリテトラフルオロエチレンが使われている器具や装置を使用した場合、試験操作中に PFOS、PFOA 及び PFHxS が溶出し、標準液及び試料に混入する可能性がある。使用する場合には事前に空試験を行い、使用する器具や装置が検査結果に影響を及ぼさないことを十分に確認すること。

Q7-2) PFOS 及び PFOA は得られた濃度を合計することになっているが、PFOS 及び PFOA のどちらかが定量下限未満であった場合、どのように濃度を合計すればよいか。

A7-2) 定量下限未満の物質の濃度は 0 として濃度を合計すること。

Q7-3) PFOS 及び PFOA の測定結果は合計値のみを報告すればよいか。

A7-3) 合計値のみを報告すればよいが、事後に検査結果の検証が必要となった場合の対応等のため、PFOS 及び PFOA それぞれの測定結果について記録しておくこと。

別紙 PFOS、PFOA 及び PFHxS の分析条件とクロマトグラム の例

<分析例 1：国立医薬品食品衛生研究所>

表 1 PFOS、PFOA 及び PFHxS の分析条件 (分析例 1)

LC	装置	Prominence UFLC (島津製作所)
	LC カラム	InertSustain AQ-C18 (2.1×150 mm, 3 μm, ジーエルサイエンス)
	移動相 A	10 mM 酢酸アンモニウム
	移動相 B	アセトニトリル
	移動相条件	B:25% (0-1 min) – B:100% (26-30 min)
	移動相流量	0.2 mL/min
	カラム温度	40 °C
	注入量	5 μL
MS	装置	LCMS-8050 (島津製作所)
	検出器	SRM
	イオン化法	ESI ネガティブモード
	プローブ電圧	3.5 kV
	その他の MS 条件	ネブライザーガス流量 3 L/min, ドライングガス流量 10 L/min ヒーティングガス流量 10 L/min, インターフェイス電圧 3.0 kV インターフェイス温度 300°C, 脱溶媒温度 500°C, DL 温度 250°C, ヒートブロック温度 400°C, コンバージョンダイノード電圧 10 kV, CID ガス圧力 270 kPa

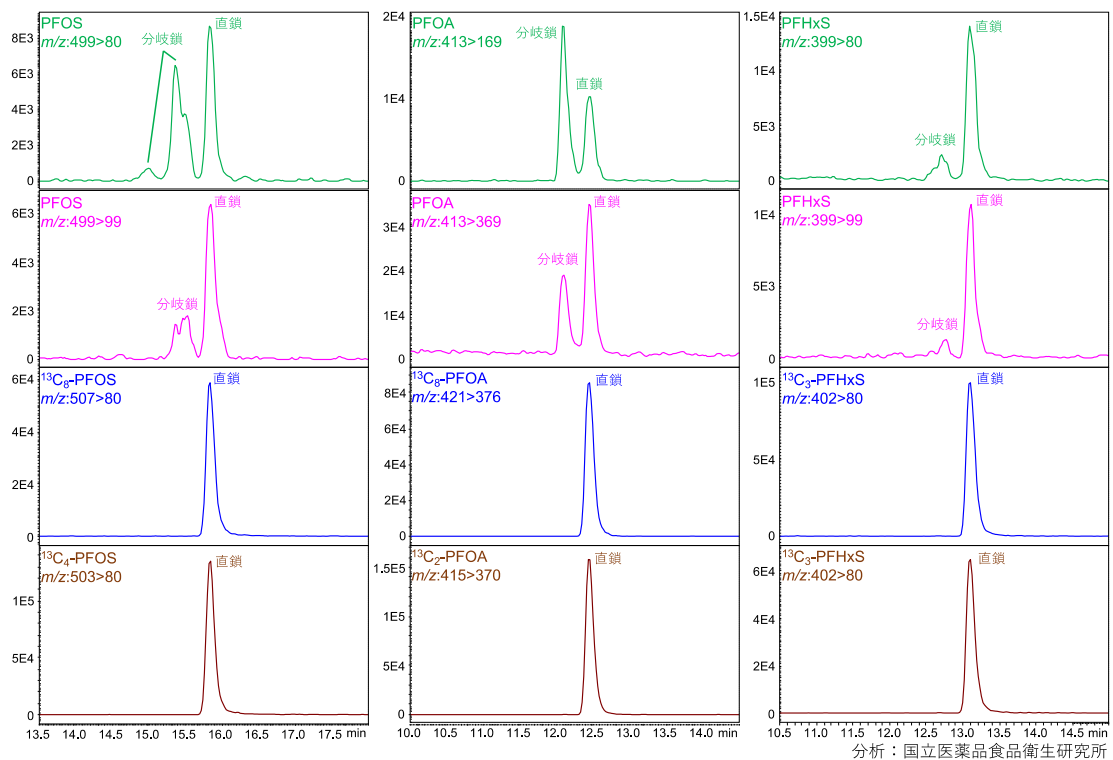
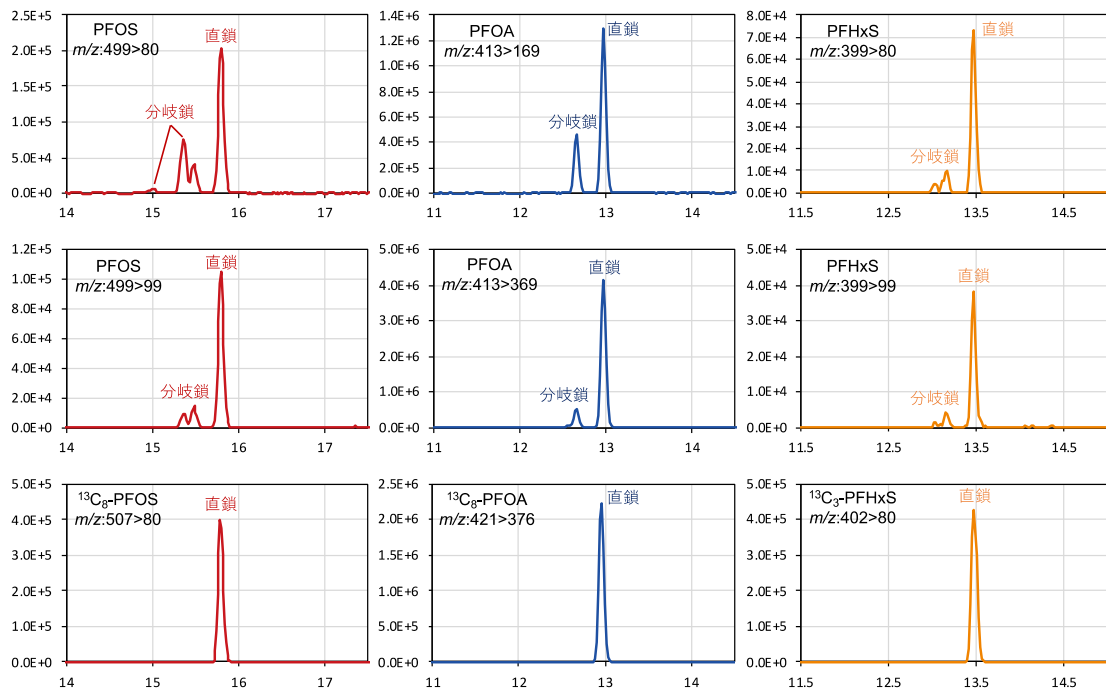


図 1 PFOS、PFOA 及び PFHxS のクロマトグラム (分析例 1)

<分析例 2 : 大阪健康安全基盤研究所>

表 2 PFOS、PFOA 及び PFHxS の分析条件 (分析例 2)

LC	装置	UPLC H-Class (Waters)
	LC カラム	Ascentis C18 (2.1×150 mm, 5 μm, Merck)
	リテンション ギャップカラム	Delay column for PFAS (3.0×30 mm, ジーエルサイエンス)
	移動相 A	10 mM 酢酸アンモニウム
	移動相 B	アセトニトリル
	移動相条件	B:20% (0-2 min) – B:95% (22-28 min)
	移動相流量	0.2 mL/min
	カラム温度	40°C
	注入量	5 μL
MS	装置	Xevo TQS-micro (Waters)
	検出器	SRM
	イオン化法	ESI ネガティブモード
	プローブ電圧	1.0 kV
	その他の MS 条件	脱溶媒ガス流量 1100 L/hr, コーンガス流量 50 L/hr 脱溶媒温度 500°C, イオン源温度 150°C



分析：地方独立行政法人 大阪健康安全基盤研究所

図 2 PFOS、PFOA 及び PFHxS のクロマトグラム (分析例 2)

<分析例 3：東京都健康安全研究センター>

表 3 PFOS、PFOA 及び PFHxS の分析条件 (分析例 3)

LC	装置	Acquity Ultra Performance LC (Waters)
	LC カラム	ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1×100 mm, 1.7 μm, Waters)
	移動相 A	10 mM 酢酸アンモニウム
	移動相 B	アセトニトリル 90%+10 mM 酢酸アンモニウム 10%
	移動相条件	B:20% (0-2 min) – B:98% (10-20 min)
	移動相流量	0.2 mL/min
	カラム温度	40°C
	注入量	2 μL
MS	装置	TRIPLE QUAD 5500 (AB SCIEX)
	検出器	SRM
	イオン化法	ESI ネガティブモード
	その他の MS 条件	キャピラリー電圧 4.5 kV, ネブライザーガス 50 psi, 脱溶媒温度 400°C, ターボガス (脱溶媒ガス) 80 psi, カーテンガス 25 psi

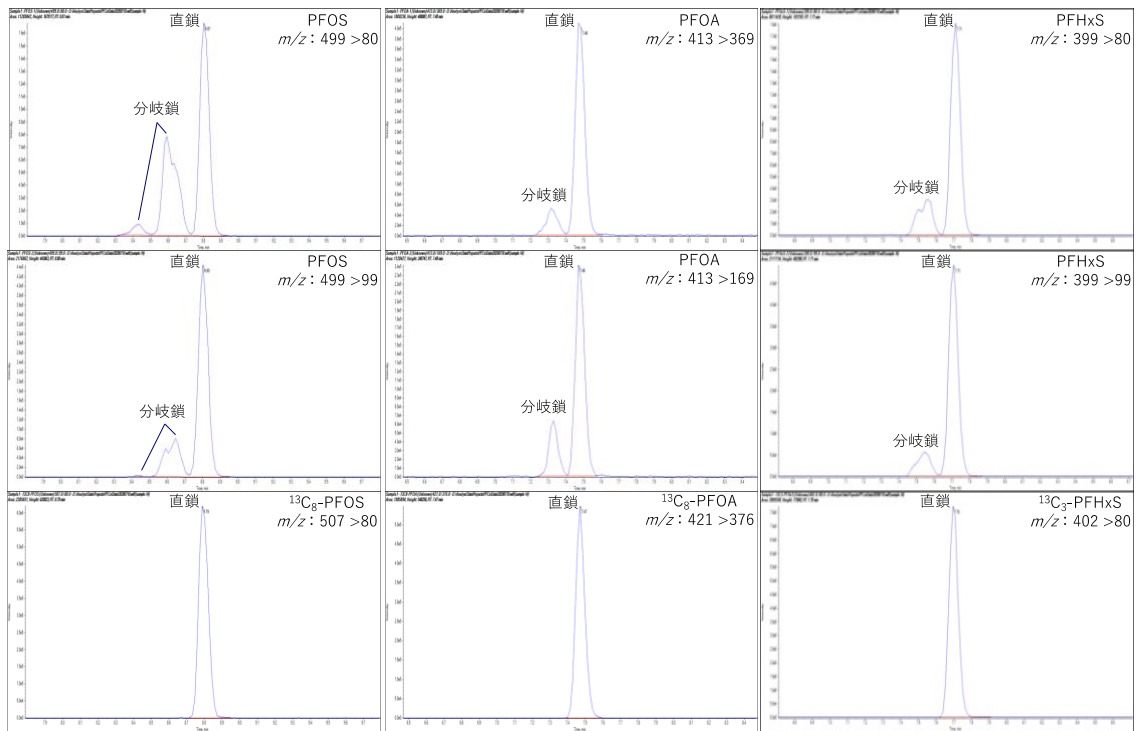


図 3 PFOS、PFOA 及び PFHxS のクロマトグラム (分析例 3)