

8.7 有機ふっ素化合物

8.7.a 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法

(1) 概要

汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は TypeB であり、その記号は 8.7.a-2022 又は PFC.a-2 とする。

汚泥肥料等中の有機ふっ素化合物(ペルフルオロオクタンスルホン酸(以下、「PFOS」という)及びペルフルオロオクタン酸(以下、「PFOA」という))を酸性下でメタノール抽出し、クリーンアップカートリッジを用いて精製後、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計(LC-MS/MS)を用いて測定し、分析試料中の PFOS 及び PFOA を求める。なお、この試験法の性能は備考 19 に示す。

備考 1. PFOS 及び PFOA の構造式は図 1-1 及び図 1-2 のとおりである。

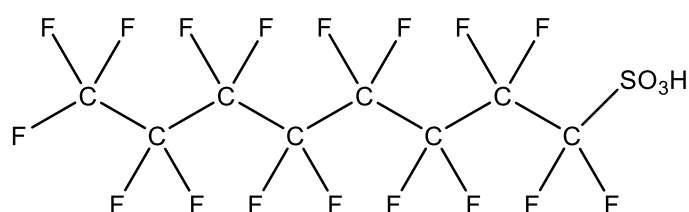


図 1-1 PFOS の構造式

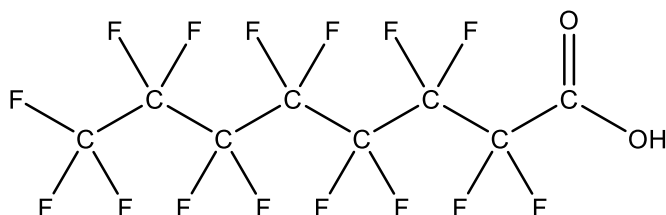


図 1-2 PFOA の構造式

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) アセトニトリル: LC-MS 用又は同等の品質の試薬。
- c) メタノール: 残留農薬・PCB 試験用(濃縮 300 以上)又は同等の品質の試薬。
- d) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する 28%(質量分率)の特級試薬又は同等の品質のもの。
- e) ぎ酸: JIS K 8264 に規定する 98%(質量分率)以上の特級又は同等の品質の試薬。
- f) 酢酸アンモニウム溶液(1 mol/L): 高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。
- g) 酢酸アンモニウム溶液(10 mmol/L)⁽¹⁾: 酢酸アンモニウム溶液(1 mol/L)10 mL に水を加えて 1000 mL とする。
- h) 溶離液: 分離条件に則した組成の溶離液を調製する。参考として附属書 D2 を示した。
- i) PFOS 標準原液: PFOS[C₈HF₁₇SO₃]の濃度及び不確かさが明らかな標準液⁽²⁾。
- j) PFOA 標準原液: PFOA[C₈HF₁₅O₂]の濃度及び不確かさが明らかな標準液⁽²⁾。
- k) PFOS 標準液(1 µg/mL)⁽¹⁾: PFOS 標準原液の一定量をメタノールで希釈し、PFOS 標準液(1 µg/mL)を調製する。
- l) PFOA 標準液(1 µg/mL)⁽¹⁾: PFOA 標準原液の一定量をメタノールで希釈し、PFOA 標準液(1 µg/mL)を

調製する。

- m) **混合標準液(100 ng/mL)**⁽¹⁾: PFOS 標準液(1 µg/mL)及び PFOA 標準液(1 µg/mL)の一定量を混合し、メタノール-水(1+1)で希釈し、混合標準液(100 ng/mL)を調製する。
- n) **混合標準液(10 ng/mL)**⁽¹⁾: 混合標準液(100 ng/mL)の一定量をメタノール-水(1+1)で希釈し、混合標準液(10 ng/mL)を調製する。
- o) **混合標準液(1 ng/mL)**⁽¹⁾: 混合標準液(10 ng/mL)の一定量をメタノール-水(1+1)で希釈し、混合標準液(1 ng/mL)を調製する。
- p) **¹³C 標識化 PFOS 内標準原液**: ¹³C₄-PFOS[C₈HF₁₇SO₃]又は ¹³C₈-PFOS[C₈HF₁₇SO₃]の濃度及び不確かさが明らかな標準液⁽²⁾。
- q) **¹³C 標識化 PFOA 内標準原液**: ¹³C₄-PFOA[C₈HF₁₅O₂]又は ¹³C₈-PFOA[C₈HF₁₅O₂]の濃度及び不確かさが明らかな標準液⁽²⁾。
- r) **¹³C 標識化 PFOS 内標準液(1 µg/mL)**⁽¹⁾: ¹³C 標識化 PFOS 内標準原液の一定量をメタノールで希釈し、PFOS 内標準液(1 µg/mL)を調製する。
- s) **¹³C 標識化 PFOA 内標準液(1 µg/mL)**⁽¹⁾: ¹³C 標識化 PFOA 内標準原液の一定量をメタノールで希釈し、PFOA 内標準液(1 µg/mL)を調製する。
- t) **¹³C 標識化混合内標準液(200 ng/mL)**⁽¹⁾: ¹³C 標識化 PFOS 内標準液(1 µg/mL)及び ¹³C 標識化 PFOA 内標準液(1 µg/mL)の一定量を混合し、メタノールで希釈し、¹³C 標識化混合内標準液(200 ng/mL)を調製する。
- u) **¹³C 標識化混合内標準液(20 ng/mL)**⁽¹⁾: ¹³C 標識化混合内標準液(200 ng/mL)の一定量をメタノール-水(1+1)で希釈し、¹³C 標識化混合内標準液(20 ng/mL)を調製する。
- v) **検量線用混合標準液(0.1 ng/mL~50 ng/mL)**⁽¹⁾: 混合標準液(100 ng/mL)の 1 mL~5 mL を全量フラスコ 20 mL に段階的にとり、¹³C 標識化混合内標準液(20 ng/mL)1 mL をそれぞれ加え、標線までメタノール-水(1+1)を加える。
混合標準液(10 ng/mL)の 1 mL~5 mL を全量フラスコ 20 mL に段階的にとり、¹³C 標識化混合内標準液(20 ng/mL)1 mL を加え、標線までメタノール-水(1+1)をそれぞれ加える。
混合標準液(1 ng/mL)の 1 mL~5 mL を全量フラスコ 20 mL に段階的にとり、¹³C 標識化混合内標準液(20 ng/mL)1 mL をそれぞれ加え、標線までメタノール-水(1+1)を加える。
- w) **分析試料添加用 ¹³C 標識化混合内標準液(20 ng/mL)**⁽¹⁾: ¹³C 標識化混合内標準液(200 ng/mL)の一定量をメタノールで希釈し、分析試料添加用 ¹³C 標識化混合内標準液(20 ng/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 標準試薬が市販されている。

備考 2. PFOS 標準原液、PFOA 標準原液、¹³C 標識化 PFOS 内標準原液及び ¹³C 標識化 PFOA 内標準原液は直鎖体が主成分のものを用いる。

備考 3. PFOS 標準原液、PFOA 標準原液、¹³C 標識化 PFOS 内標準原液及び ¹³C 標識化 PFOA 内標準原液は Wellington Laboratories 等より販売されている。ただし、Wellington Laboratories 製以外の製品を用いる場合は、室内精度を含むすべての性能パラメータを確認する必要がある。

備考 4. PFOS 標準原液及び ¹³C 標識化 PFOS 内標準原液は Na 塩又は K 塩で販売されている。PFOS の酸としての含有量は、保証書に記載されている酸としての量又は換算係数(Na 塩:0.958, K 塩:0.929)を用

いて算出する。

備考 5. 酢酸アンモニウム溶液(1 mol/L)の高速液体クロマトグラフ用は富士フィルム和光純薬及び関東化学より販売されている。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **高速液体クロマトグラフ質量分析計**： JIS K 0136 に規定する高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計で次の要件を満たすもの。

1) **高速液体クロマトグラフ**：

- ① カラム槽： カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。
- ② カラム： 内径 2 mm～3 mm、長さ 50 mm～150 mm、粒径 1.6 μm～3.0 μm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。質量分析計仕様のもの。

2) **質量分析計**：

- ① イオン化法： エレクトロスプレーイオン化(ESI)法
- ② イオン検出方式： 選択反応検出法

b) **超音波発生器**： 超音波洗浄機を用いることができる。

c) **マニホールド**

d) **遠心分離機**： 700×g～2000×g で遠心分離可能なもの。

e) **高速遠心分離機**： 7500×g～10 000×g で遠心分離可能なもの。

f) **試験管ミキサー**： ボルテックスミキサー

g) **弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラム**： 弱陰イオン交換基を結合したポリマー500 mg を注射筒 6 mL に充てんしたもの。

h) **グラファイトカーボンカートリッジカラム**： グラファイトカーボン 400 mg が充てんされたもの。

i) **ねじ口遠心沈殿管 50 mL**： ポリプロピレン製の 50 mL のねじ口試験管で遠心分離機での操作を行えるもの。

j) **ねじ口試験管 50 mL**： ポリプロピレン製の 50 mL のねじ口試験管で 50 mL に目盛のあるもの。

k) **ねじ口試験管 15 mL**： ポリプロピレン製の 15 mL のねじ口試験管。

l) **目盛付き試験管**： 7 mL～10 mL の試験管で 0.5 mL 及び 1 mL に目盛のあるもの。

m) **標準液及び試料溶液用バイアル**： ポリプロピレン製の 0.3 mL～1 mL のねじ口バイアル。

備考 6. カラムは InertSustain C18、InertSustain C18 HP、InertSustainSwift C18 HP、InertSustain AQ-C18、ACQUITY UPLC C18、ACQUITY UPLC BEH C18、Shim-pack Velox SP-C18、ZORBAX Eclipse Plus C18、Atlantis T3 等の名称で市販されている。

備考 7. 弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムは InertSep MA-2 500 mg/6 mL、Oasis WAX 6 cc(500 mg)、Oasis WAX for PFAS Analysis 6 cc(500 mg) 等の名称で市販されている。

備考 8. グラファイトカーボンカートリッジカラムは InertSep Slim GC 400 mg 等の名称で市販されている。

備考 9. 50 mL の標線(ASTM Standard E1272 クラス A(± 0.25 mL))を有する試験管は、DigiTUBEs 等の名称で市販されている。なお、内標準液を加えているため、(4.1)f) の操作では溶液を正確に 50 mL とする必要はない。

備考 10. i)～l) の容器、全量ピペット、パスツールピペット及びピストン式ピペットのチップは、JIS K 8891 に規定するメタノールで洗浄し、メタノールを揮散させる。

備考 11. i)～k)及び m)の容器にはポリエチレン製又はポリプロピレン製ねじ蓋を用い、汚染を防ぐため四ふっ化エチレン樹脂等のパッキンは使用しない。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、50 mL ねじ口遠心沈殿管に入れる。
- b) 分析試料添加用 ^{13}C 標識化混合内標準液(20 ng/mL) 1 mL を加える。
- c) メタノール 15 mL 及びギ酸 0.1 mL を加え、超音波発生器を用いて 20 分間超音波処理する。
- d) 遠心力約 $1700\times g$ で約 5 分間遠心分離⁽³⁾、上澄み液を 50 mL ねじ口試験管に移す⁽⁴⁾。
- e) c)～d)の操作を 2 回実施して上澄み液を合わせる。
- f) 50 mL の目盛までメタノールを加え、抽出液とする。
- g) 空試験として別のねじ口遠心沈殿管を用いて b)～f)の操作を実施し、空試験用抽出液を調製する。

注 (3) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700\times g$ 程度となる。

(4) デカンテーションで移す。

備考 12. 目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉碎して分析用試料を調製する。

(4.2) クリーンアップ⁽⁵⁾ クリーンアップは、次のとおり行う。

- a) 弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムを予めアンモニア水⁽⁶⁾－メタノール(1+100)約 5 mL、メタノール約 5 mL 及びメタノール－水(1+1)約 5 mL で順次洗浄する。
- b) グラファイトカーボンカートリッジカラムを予めメタノール約 5 mL で洗浄する⁽⁷⁾。
- c) (4.1)f)の抽出液 5 mL を 15 mL ねじ口試験管にとり、水 5 mL を加えて振り混ぜる。
- d) c)の操作で固形分が浮遊又は沈降している場合は、遠心力約 $1700\times g$ で約 5 分間遠心分離する⁽³⁾。
- e) c)の操作後の溶液又は d)の操作で得た上澄み液を弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに負荷し、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。
- f) 15 mL ねじ口試験管をメタノール－水(1+1)約 5 mL で洗浄し、洗液を同じカラムに負荷し、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。
- g) メタノール約 5 mL を 2 回弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに加え、順次液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。
- h) b)で洗浄したグラファイトカーボンカートリッジカラムを弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムの下に連結⁽⁸⁾する。
- i) アンモニア水⁽⁶⁾－メタノール(1+100) 2 mL を加え、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。
- j) 目盛付き試験管をカートリッジカラムの下に置き、アンモニア水⁽⁶⁾－メタノール(1+100) 4 mL をカートリッジカラムに加えて PFOS、PFOA 及びそれらの内標準物質を溶出させる。
- k) 窒素ガスを溶出液に穏やかに吹き付け、0.5 mL の目盛まで濃縮する。
- l) 水約 0.4 mL を加え、試験管ミキサーで振り混ぜる⁽⁹⁾。
- m) 更に 1 mL の目盛まで水を加え、試験管ミキサーで振り混ぜ、1.5 mL 共栓遠心沈殿管に入れる⁽¹⁰⁾。
- n) 遠心力 $7500\times g\sim 10\,000\times g$ で約 5 分間遠心分離⁽¹¹⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- o) c)の操作の(4.1)f)の抽出液を(4.1g)の空試験用抽出液に変えて a)～l)の操作を実施し、空試験溶液を

調製する。

注(5) c)及びd)の操作は必要に応じて減圧装置を用いるか、又は加圧する。

- (6) アンモニア濃度 28% (質量分率)のアンモニア水を用いること。
- (7) リザーバーを用いてメタノールをグラファイトカーボンカートリッジカラムに入れる。
- (8) グラファイトカーボンカートリッジカラムのリザーバーを取り外し、弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに直接連結する。
- (9) 析出物を溶かす。
- (10) **m)**及び**n)**の操作は必要に応じて実施する。ただし、LC-MS/MSの保護のため、可能な範囲の遠心力で遠心分離を実施することが望ましい。
- (11) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 $8100 \times g \sim 10\,000 \times g$ 程度となる。

備考 13. (4.1)f)の抽出液、(4.1)g)の空試験用抽出液、(4.2)n)の試料溶液及び(4.2)o)の空試験溶液は安定であるので密封して常温で保存し、後日その後の操作を実施してもよい。

備考 14. c)の操作で水を加えると溶液は濁るが、固形分が浮遊又は沈降していない場合は、**e)**以降の操作を実施しても差し支えない。

固形分が浮遊又は沈降している場合は、**d)**の操作の遠心分離を実施し、**e)**及び**f)**の操作においては可能な範囲で固形分を弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに加えない。また、メタノールは、固形分を溶解するので、**g)**の操作では容器を洗浄せずに直接弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに加える。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0136 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計の操作方法による。

a) 高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件

測定条件の一例を附属書 D2 の表 1 に示す。実際の測定条件は使用する機器やカラム等に合わせて附属書 D2 を参考に以下の項目を設定する。

1) 高速液体クロマトグラフ:

- ① カラム: オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 2 mm～3 mm、長さ 50 mm～150 mm、粒径 1.6 μm ～3.0 μm)
- ② 流量: 0.2 mL/min～0.5 mL/min
- ③ 溶離液: A: 酢酸アンモニウム溶液(10 mmol/L)等 B: アセトニトリル又はメタノール
- ④ グラジエント: 附属書 D2 表 1 参照
- ⑤ カラム恒温槽: 40 $^{\circ}\text{C}$ ～45 $^{\circ}\text{C}$
- ⑥ 注入量: 5 μL

2) 質量分析計:

- ① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法
- ② モード: ネガティブ
- ③ モニターイオン: 表 1 のとおり

表1 測定対象物質及び内標準物質のモニターイオン例

化合物名	質量電荷比(m/z)		
	プレカーサーイオン	プロダクトイオン (定量用)	プロダクトイオン (確認用)
PFOS	499	80	99
$^{13}\text{C}_4$ -PFOS	503	80	99
$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	507	80	99
PFOA	413	169	369
$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	417	169	372
$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	421	172	376

備考 15. 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計の測定条件は一例である。PFOS 及び PFOA には炭素鎖が直鎖状に結合したもの(以下、「直鎖体」とする。)の他に炭素鎖が分岐した構造異性体(以下、「分岐異性体」とする。)が存在する。使用するカラムで PFOS 及び PFOA の直鎖体と分岐異性体のピークを分離して測定できるように、**1)**の①～⑤の高速液体クロマトグラフの条件を設定する。また、使用する高速液体クロマトグラフ質量分析計に合わせて **2)**の①～③以外の質量分析計のパラメータを設定する。なお、プレカーサーイオン及びプロダクトイオンは質量分析計の最適化を実施して微調整してもよい。

備考 16. PFOS 及び PFOA の保持時間に相当する位置に移動相及び高速液体クロマトグラフ質量分析計由来の不純物のピークが発生する場合は、溶離液の送液ポンプと測定に供する溶液の注入口の間にディレイカラム(内径 2 mm～4.6 mm、長さ 10 mm～50 mm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲル又は高純度活性炭を充てんしたもの)を装着して不純物のピークを試験液の PFOS 及び PFOA のピークから分離する等により、測定に影響しないよう対処することが望ましい。ディレイカラムは、Delay Column for PFAS、ACQUITY UPLC BEH C18、ACQUITY UPLC C18、Shim-pack XR-ODSII、ZORBAX Eclipse Plus C18、ZORBAX Eclipse XDB-C18、InertSustain AQ-C18 等の名称で市販されている。

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用混合標準液 5 μL を高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計に注入し、PFOS、PFOA、 ^{13}C 標識化 PFOS 及び ^{13}C 標識化 PFOA の定量用イオン(m/z)及び確認用イオン(m/z)のクロマトグラムを記録し、それぞれのピーク面積を求める。
- 2) PFOS 及び PFOA の定量用イオン(m/z)のピーク面積と ^{13}C 標識化 PFOS 及び ^{13}C 標識化 PFOA の定量用イオン(m/z)のピーク面積の比を算出する。
- 3) PFOS、PFOA、 ^{13}C 標識化 PFOS 及び ^{13}C 標識化 PFOA の定量用イオン(m/z)と確認用イオン(m/z)のピーク面積の比を算出する。
- 4) 各検量線用混合標準液の PFOS 及び PFOA 濃度と **2)**で求めたピーク面積比の検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) (4.2)I)の試料溶液を 5 μL を **b) 1)～3)**と同様に操作する⁽¹²⁾。
- 2) 検量線から試料溶液中の PFOS 及び PFOA 濃度を求め、分析試料中の PFOS 及び PFOA 濃度を算出する。

d) 空試験溶液の測定

- 1) (4.2 m) の空試験溶液 5 μL を b) 1) ~ 3) と同様に操作する。
- 2) 検量線から空試験溶液中の PFOS 及び PFOA 濃度を求め、検量線濃度範囲の下限(0.1 ng/mL)を下回ることを確認する。

注(12) 試料溶液の定量用イオン(m/z)と確認用イオン(m/z)のピーク面積比が、標準液のピーク面積比に対して $\pm 30\%$ 程度の範囲内であることを確認する。なお、ピーク面積比は濃度によって異なることがある。

備考 17. 分岐異性体の定量を行う場合は、PFOS 及び PFOA の分岐異性体の定量用イオン(m/z)のピーク面積と ^{13}C 標識化 PFOS 及び ^{13}C 標識化 PFOA の定量用イオン(m/z)のピーク面積の比を算出して定量する。

備考 18. d) 2) で求めた空試験溶液中の PFOS 及び PFOA 濃度が、検量線濃度範囲の下限以上の場合は、原因を調べ測定に支障がないレベルまでブランク値を低減した後、空試験溶液の調製を再度行って、再試験を行う。

備考 19. 真度評価のため、汚泥等 3 種類を用いて添加回収試験を実施した結果、200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 及び 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の添加レベルでの PFOS の平均回収率はそれぞれ 96.5 %~101.1 %、93.8 %~96.5 % 及び 83.3 %~102.1 % であり、PFOA の平均回収率はそれぞれ 100.4 %~107.3 %、92.3 %~96.0 % 及び 99.7 %~102.7 % であった。

精度評価のため、汚泥等 2 種類を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 2 に示す。

また、室間再現精度を推定するために国際的に標準とされる共同試験を実施して得られた分析値を用いて統計解析した結果を表 3-1~3-2 に示す。共同試験では、直鎖体及びその直鎖体の含有量と分岐異性体の含有量を合計した量(表中では「含量」とする)を、PFOS については $^{13}\text{C}_4$ -PFOS 及び $^{13}\text{C}_8$ -PFOS を、PFOA については $^{13}\text{C}_4$ -PFOA 及び $^{13}\text{C}_8$ -PFOA を内標準物質として用いてそれぞれ分析した。

なお、この試験法の PFOS 及び PFOA の定量下限は 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度と推定された。

表2 有機ふっ素化合物の日を変えた試験成績の解析結果

化合物名	試料名	日数 ¹⁾ T	平均値 ²⁾ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	併行精度		中間精度	
				s_r ³⁾ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD_r ⁴⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁵⁾ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ (%)
PFOS	汚泥 1	5	66.8	2.0	3.0	2.2	3.3
	汚泥 2	5	4.46	0.16	3.6	0.21	4.6
PFOA	汚泥 1	5	140	2	1.4	4	2.6
	汚泥 2	5	2.08	0.13	6.2	0.19	9.2

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(日数(T) \times 併行数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

表3-1 PFOS分析試験法の妥当性確認のための室間共同試験成績の解析結果

定量方法 ¹⁾	試料名	試験 室数 ²⁾	平均値 ³⁾ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	s_r ⁴⁾ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD_R ⁷⁾ (%)
PFOS 直鎖体 ¹³ C ₄ -PFOS	汚泥 A	13(0)	12.8	0.6	4.9	1.2	9.5
	汚泥 B	12(1)	49.2	0.8	1.6	2.9	6.0
	汚泥 C	13(0)	5.17	0.26	5.0	0.73	14.2
	汚泥 D	12(1)	16.6	0.9	5.5	1.7	10.2
	汚泥 E	13(0)	3.81	0.39	10.1	0.78	20.6
	乾燥菌体 F	13(0)	1.56	0.17	10.7	0.28	17.7
PFOS 含量 ¹³ C ₄ -PFOS	汚泥 A	13(0)	15.9	0.7	4.5	1.3	8.1
	汚泥 B	12(1)	59.8	1.1	1.8	4.0	6.7
	汚泥 C	13(0)	7.14	0.35	5.0	0.74	10.3
	汚泥 D	12(1)	23.4	1.2	5.1	1.9	8.2
	汚泥 E	13(0)	4.81	0.28	5.9	0.90	18.6
	乾燥菌体 F	13(0)	2.22	0.20	9.0	0.49	22.1
PFOS 直鎖体 ¹³ C ₈ -PFOS	汚泥 A	13(0)	12.8	0.6	5.0	1.0	7.8
	汚泥 B	13(0)	49.4	1.1	2.2	3.8	7.7
	汚泥 C	13(0)	5.26	0.40	7.7	0.71	13.5
	汚泥 D	13(0)	17.3	0.8	4.5	1.9	11.2
	汚泥 E	12(1)	3.82	0.23	6.1	0.53	13.9
	乾燥菌体 F	13(0)	1.61	0.18	10.9	0.27	16.7
PFOS 含量 ¹³ C ₈ -PFOS	汚泥 A	13(0)	15.8	0.7	4.4	1.4	8.6
	汚泥 B	13(0)	60.2	1.7	2.9	4.5	7.5
	汚泥 C	13(0)	7.30	0.46	6.3	0.95	13.0
	汚泥 D	12(1)	23.8	1.1	4.7	2.1	8.8
	汚泥 E	13(0)	4.93	0.19	3.8	0.77	15.6
	乾燥菌体 F	13(0)	2.28	0.26	11.3	0.47	20.6

1) 上段：測定化合物, 下段：内標準物質

2) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

3) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2))

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

表3-2 PFOA分析試験法の妥当性確認のための室間共同試験成績の解析結果

定量方法 ¹⁾	試料名	試験 室数 ²⁾	平均値 ³⁾ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	s_r ⁴⁾ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD_R ⁷⁾ (%)
PFOA 直鎖体 ¹³ C ₄ -PFOA	汚泥 A	13(0)	238	10	4.3	24	9.9
	汚泥 B	13(0)	139	5	3.7	11	7.6
	汚泥 C	13(0)	53.3	2.1	3.9	3.6	6.8
	汚泥 D	13(0)	18.9	0.5	2.8	2.0	10.4
	汚泥 E	13(0)	5.97	0.31	5.2	0.74	12.3
	乾燥菌体 F	11(2)	1.14	0.11	9.3	0.22	18.9
PFOA 含量 ¹³ C ₄ -PFOA	汚泥 A	13(0)	248	10	4.2	25	9.9
	汚泥 B	13(0)	151	6	3.8	10	6.7
	汚泥 C	13(0)	53.6	2.1	3.9	3.7	6.8
	汚泥 D	13(0)	19.6	0.6	2.9	2.1	10.8
	汚泥 E	13(0)	6.11	0.36	5.8	0.75	12.3
	乾燥菌体 F	11(2)	1.28	0.13	10.0	0.36	28.5
PFOA 直鎖体 ¹³ C ₈ -PFOA	汚泥 A	13(0)	236	10	4.3	19	7.8
	汚泥 B	13(0)	137	5	3.8	10	7.1
	汚泥 C	13(0)	53.2	2.9	5.4	4.8	9.0
	汚泥 D	13(0)	19.0	0.9	4.5	2.1	11.1
	汚泥 E	13(0)	5.87	0.28	4.8	0.77	13.1
	乾燥菌体 F	11(2)	1.13	0.09	8.0	0.21	18.7
PFOA 含量 ¹³ C ₈ -PFOA	汚泥 A	13(0)	247	11	4.3	19	7.8
	汚泥 B	13(0)	149	5	3.7	10	6.4
	汚泥 C	13(0)	53.5	2.8	5.3	4.8	8.9
	汚泥 D	13(0)	19.6	0.9	4.6	2.2	11.3
	汚泥 E	13(0)	6.03	0.31	5.1	0.78	13.0
	乾燥菌体 F	11(2)	1.29	0.15	11.4	0.34	26.6

1) 上段：測定化合物，下段：内標準物質

2) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

3) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2))

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 白井裕治, 沼寄佳奈子: LC-MS/MS を用いた汚泥肥料中の PFOS 及び PFOA の分析, 肥料研究報告, **14**, 123~140 (2021)
- 2) LC-MS/MS を用いた肥料中の PFOS 及び PFOA の分析法の性能評価 — 室間共同試験による妥当性確認 —, 肥料研究報告, **15**, 66~86 (2022)
- 3) 白井裕治, 沼寄佳奈子, 秋元里乃: 有機ふっ素化合物の分析, 肥料研究報告, **15**, 87~107 (2022)

(5) 有機ふっ素化合物の試験法フローシート 汚泥肥料等中有機ふっ素化合物の試験法のフローシートを次に示す。

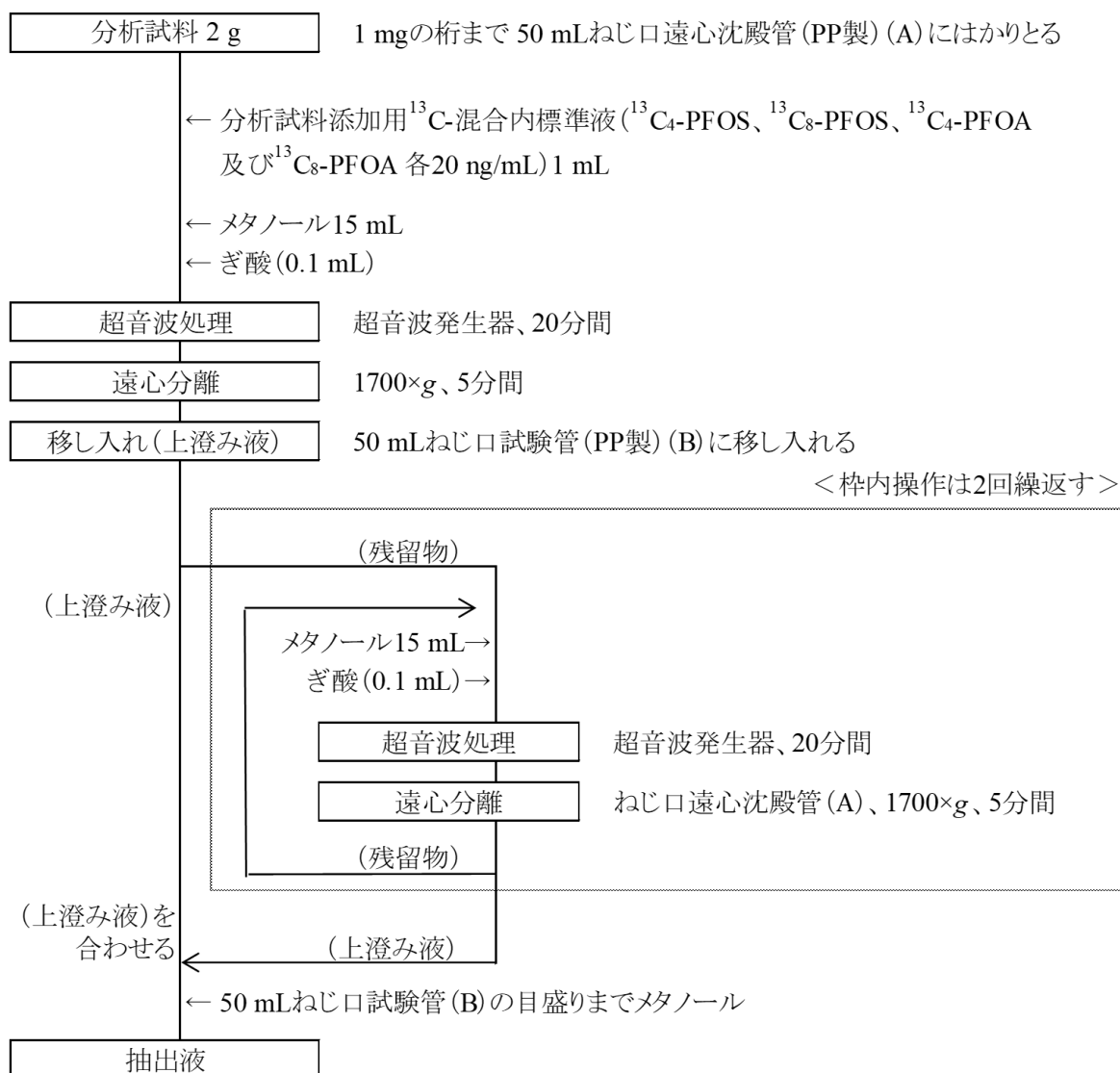


図2-1 汚泥肥料等中のPFOS及びPFOAの分析法フローシート(抽出操作)

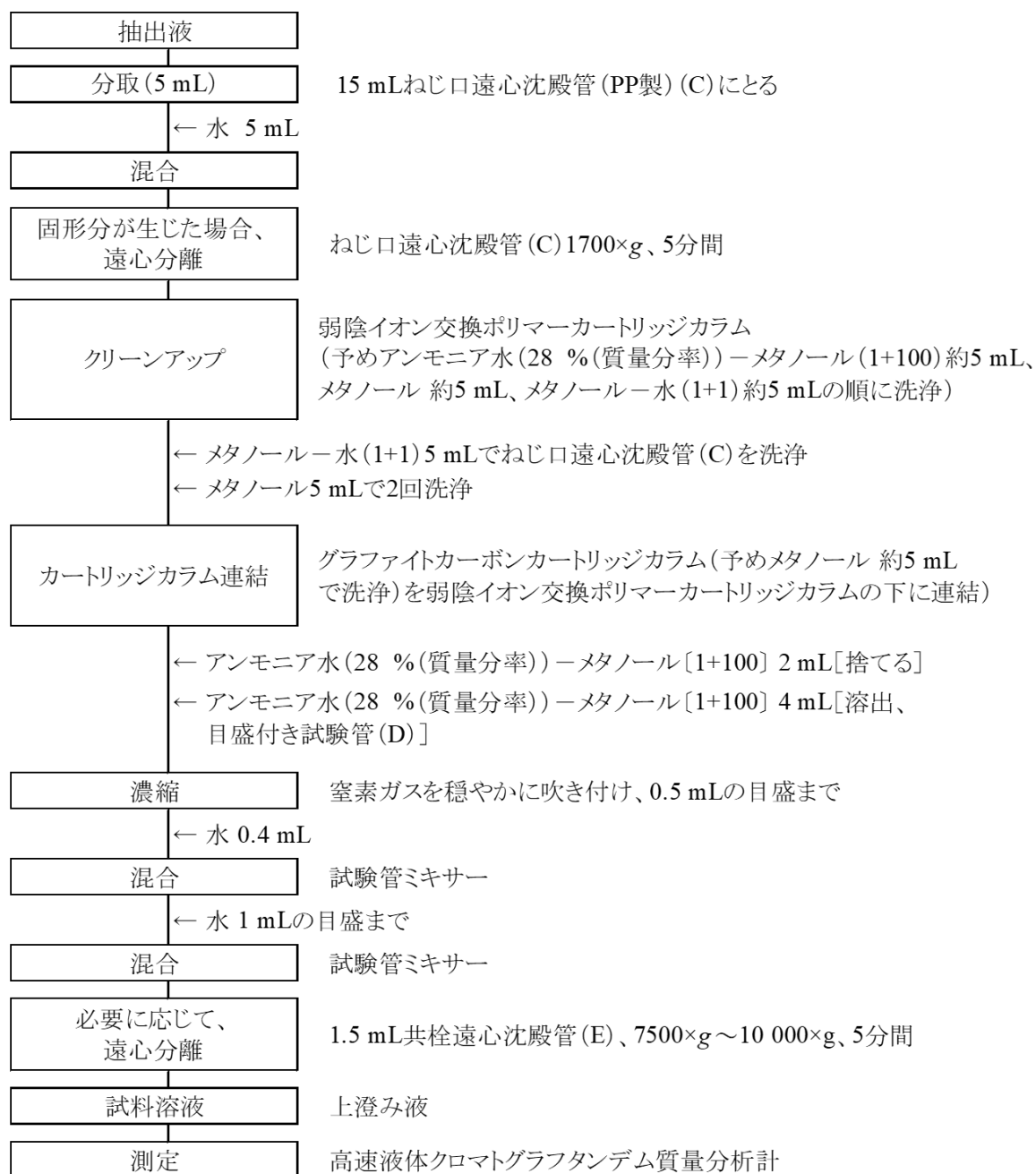
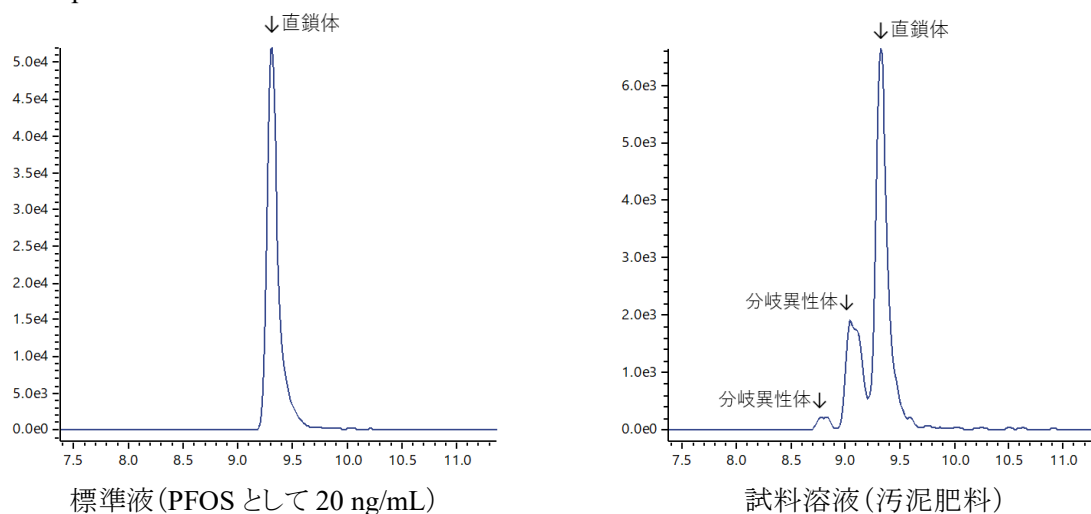
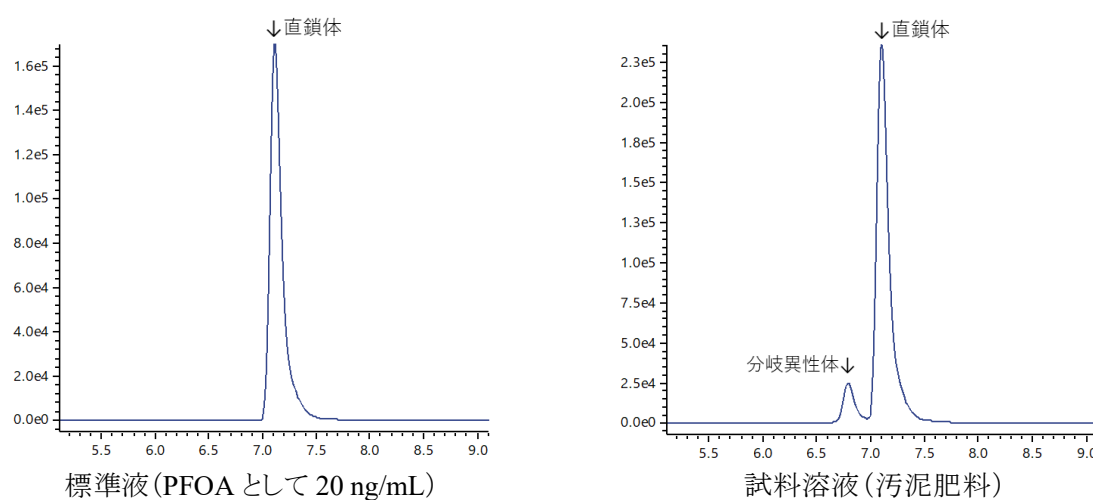


図2-2 汚泥肥料等中のPFOS及びPFOAの分析法フローシート(クリーンアップ操作及び測定操作)

参考 検量線用混合標準液及び試料溶液の定量用プロダクトイオンの多重反応モニタリング(MRM: Multiple Reaction Monitoring)クロマトグラム例を次に示す。



参考図 3-1 PFOS の MRM クロマトグラム



参考図 3-2 PFOA の MRM クロマトグラム

LC-MS/MS の測定条件

分離用カラム: InertSustain C18(内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒径 3 μm)

ディレイカラム: Delay column for PFAS (内径 3 mm、長さ 30 mm)

流量: 0.2 mL/min

溶離液: A: 酢酸アンモニウム溶液(10 mmol/L) B: アセトニトリル

グラジエント: 0 min (40 %B)→1.5 min (40 %B)→10 min (100 %B)→12 min (100 %B)→12.2 min (40 %B)
→20 min (40 %B)

カラム恒温槽: 40 °C

注入量: 5 μL

プローブ電圧: -1 kV

DL 温度: 200 °C

ヒートブロック温度: 300 °C

インターフェース温度: 300 °C

ネブライザーガス流量: 3 L/min

ドライイングガス流量: 5 L/min

ヒーティングガス流量: 15 L/min

参考表 最適化後の質量分析計のパラメーター

		質量電荷比 (m/z)		コリジョン
		プレカーサー	プロダクト	エネルギー
		イオン	イオン	(eV)
PFOS	測定用	498.8	80.0	54.0
	確認用	498.8	98.9	44.0
¹³ C ₄ -PFOS	測定用	502.8	80.0	52.0
	確認用	502.8	98.9	45.0
¹³ C ₈ -PFOS	測定用	506.8	80.0	54.0
	確認用	506.8	99.0	46.0
PFOA	測定用	412.8	169.0	18.0
	確認用	412.8	369.0	10.0
¹³ C ₄ -PFOA	測定用	416.8	162.0	18.0
	確認用	416.8	372.0	9.0
¹³ C ₈ -PFOA	測定用	421.1	172.0	19.0
	確認用	421.1	376.0	9.0