

環境水中の LAS 分析における操作ブランク低減化の検討

荻野賢治

Consideration on Reduction of Reference Blank in LAS Analysis of Environmental Water

Kenji OGINO

1. はじめに

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩 (LAS) は、界面活性剤の一種であり、業務用および家庭用洗剤、繊維染色加工の際の分散剤等に用いられるが¹⁾、水生生物の生育に支障を及ぼすおそれがあるとして、2013 年から新たに水生生物保全項目として環境基準値が設定された項目である。

LAS 分析における操作ブランク値が高値となることは多くの分析機関から報告されており²⁾、当センターで LAS 分析を実施したところ、操作ブランク値が高い傾向がみられた。この原因としては、固相抽出操作に用いる分析機材に洗剤由来の LAS が付着残存し、汚染している可能性が考えられた。

そこで本研究では、固相抽出操作におけるコンタミネーション低減化方法（以下、「固相抽出法」という。）を検討した。さらに根本的な対策として、固相抽出操作を行わずに水試料を分析機器に直接導入する方法（以下、「直打ち試験法」という。）についても検討したのでそれらの結果を報告する。

2. 実験方法

高速液体クロマトグラフは Nexera、タンデム質量分析計は LCMS8050（ともに島津製作所製）を用いた。機器分析条件を表 1 に、モニターイオンを表 2 に示す。表 2 における C10-LAS とはアルキル基の炭素数が 10 の LAS を示しており、本検討では内部標準物質 (I.S.) として C8-LAS を用いた。

2. 1 固相抽出法

固相抽出法の前処理フローを図 1 に示す。操作に用いた分析機材は温水（40℃程度）、アセトン、メタノールの順に洗浄したものを使用した。温水は冷水に比べて LAS の溶解性が高いため³⁾、効率的に洗い落とすことができると考えて洗浄溶媒として選定し、洗浄用に簡便かつ大量に洗浄に使うことができる一般的な給湯器の温水を使用した。

試料は超純水を用いて、機材をメタノールのみで洗浄した操作ブランク試験を併行して行い、温水洗浄の効果を確認した。また既知濃度試料を測定することにより、固相抽出法の信頼性を確認した。

2. 2 直打ち試験法

直打ち試験法の前処理フローを図 2 に示す。2. 1 で示した固相抽出法で用いた既知濃度試料と同一の試料を測定することにより、直打ち試験法の信頼性を評価し、さらに固相抽出法の結果と比較した。

表 1 機器分析条件

カラム	Shim-pack XR-Phenyl/3.0 μ m/2.0 $\times$ 100 mm				
注入量	10 μ L (直打ち)・1 μ L (固相抽出)				
流速	0.3 mL/min				
カラム温度	40 $^{\circ}$ C				
移動相 A	0.1%ギ酸・50 mM ギ酸アンモニウム				
移動相 B	アセトニトリル				
グラジエント条件					
時間 (分)	0	2.50	2.51	6.50	6.51
A (%)	40	20	0	0	40
B (%)	60	80	100	100	60
イオン化モード	ESI negative				

表 2 モニターイオン

	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	CE (V)
C8-LAS (I.S.)	269	183	35
C10-LAS	297	183	32
C11-LAS	311	183	34
C12-LAS	325	183	36
C13-LAS	339	183	37
C14-LAS	353	183	40

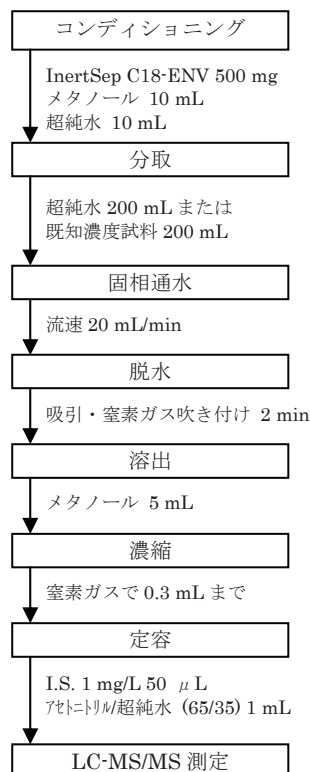


図 1 前処理フロー
（固相抽出法）

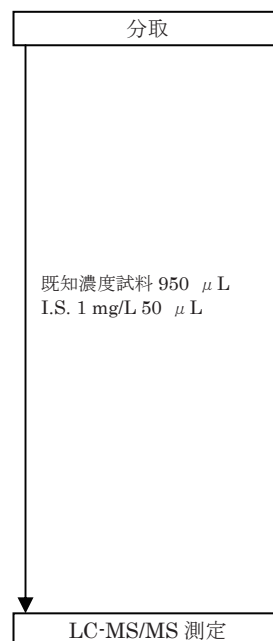


図 2 前処理フロー
（直打ち試験法）

3. 結果および考察

3. 1 固相抽出法

分析機材を温水、アセトンおよびメタノールで洗浄して実施した操作ブランク試験の結果を表3に示す。

本検討に先がけて実施した操作ブランク試験（メタノールのみによる機材洗浄）では C10-LAS、C11-LAS、C12-LAS、C13-LAS および C14-LAS の和（計 LAS）で $0.44 \mu\text{g/L}$ の高値が検出されたが、本検討の結果では平均値は $0.027 \mu\text{g/L}$ となり、約 20 分の 1 まで低下し、告示⁴⁾付表 12 に示される定量下限値 $0.1 \mu\text{g/L}$ を下回った。これは温水に溶けやすい LAS の特性により、高温かつ多量の温水が分析機材に付着していた LAS を溶解除去したためと考えられ、温水による機材の洗浄が効果的であることが示された。

既知濃度試料試験の結果を表4に示す。なお測定値を設定値で除した値を信頼度として記載した。計 LAS の信頼度は 94% となり、固相抽出法は信頼度の高い分析法であることが確認できた。しかしながら C14-LAS の信頼度は 70% と他の同族体と比べて低く、これは C14-LAS は疎水性が高いため、抽出操作に用いたガラス器具等に付着したことによると考えられる。

表3 操作ブランク試験結果

	LAS 濃度 ($\mu\text{g/L}$)					
	C10	C11	C12	C13	C14	計
n=1	0.001	0.008	0.012	0.010	<0.0002	0.031
n=2	0.001	0.008	0.013	0.010	<0.0002	0.032
n=3	0.001	0.008	0.009	0.008	<0.0002	0.026
n=4	0.001	0.006	0.009	0.007	<0.0002	0.022
平均	0.001	0.007	0.011	0.009	<0.0002	0.027
RSD	16%	15%	20%	18%	-	18%

表4 既知濃度試料試験結果（固相抽出法）

		LAS 濃度 (μ g/L)					
n=3		C10	C11	C12	C13	C14	計
既知試料	設定値	0.65	1.8	1.7	0.85	0.40	5.4
	測定値	0.68	1.7	1.6	0.76	0.28	5.1
	信頼度	105%	95%	95%	89%	70%	94%

3. 2 直打ち試験法

直打ち試験法による既知濃度試料試験結果を表5に示す。直打ち試験法の計 LAS の信頼度は 93% と高く、固相抽出法の信頼度は表4より 94% であったことから、直打ち試験法は固相抽出法と同等の結果が得られることが分かった。しかしながら直打ち試験法でも C14-LAS の信頼度は他の同族体と比較して低く、これは直打ち試験法ではサンプル溶液が水であるため、疎水性の高い C14-LAS が十分にイオン化しなかったためと考えられる。

表5 既知濃度試料試験結果（直打ち試験法）

		LAS 濃度 ($\mu\text{g/L}$)					
n=3		C10	C11	C12	C13	C14	計
既知試料	設定値	0.65	1.8	1.7	0.85	0.40	5.4
直打ち	測定値	0.63	1.8	1.5	0.76	0.32	5.0
	信頼度	97%	100%	88%	89%	80%	93%

4. まとめ

固相抽出法は、使用機材の温水洗浄により告示定量下限値以下まで操作ブランク値を低減化することに成功した。また、直打ち試験法は、固相抽出法と同等の結果が得られることを確認した。この方法は前処理操作による煩雑な操作を省くことができ、コンタミネーションの低減化も図られることから有効であると考えられた。

参考文献

- 1) 環境省：化学物質ファクトシート 2011 年版 (2012)
- 2) 環境省：平成 25 年度環境測定分析統一精度管理調査結果（本編）,110 (2014)
- 3) 佐々木麻紀子他：洗濯用洗剤の性質について,東京家政学院大学紀要,52,33-38 (2012)
- 4) 環境省：環境省告示 30 号,13 (2013)