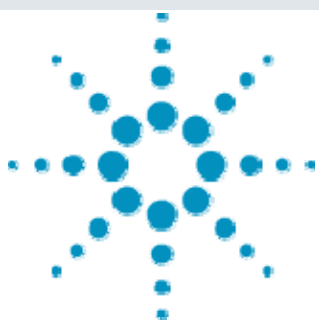




Agilent 6460 による陰イオン界面活性剤の高感度分析



＜要旨＞ 水道水及び河川水中陰イオン界面活性剤として直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)について LC-MS/MS による高感度分析法を検討しました。その結果、カラムに phenyl カラムを使用することで同族体である LAS-C10, LAS-C11, LAS-C12, LAS-C13, LAS-C14 の分離が可能となりイオン源に ESI を用いることで高感度分析が可能でした。また、SPE で 20 倍濃縮した水道水及び河川水抽出液中で顕著なイオン化阻害なく 0.25mg/L 相当全 LAS の測定が可能であり、S/N 比は 80 以上でした。

Key Words: LAS、LC-MS/MS、MRM、ESI

1. はじめに

LAS は陰イオン性界面活性剤の一種で 洗濯用あるいは台所用合成洗剤として広く使用されています。わが国では国のソフト化(微生物による分解が良いもの)の行政指導により従来広く使用されていた側鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS) に替わり LAS の使用量が増加しています。さらに近年ではより分解性の高い AOS, AS, AES 等の生産高も増加していますが、未だに LAS が最も多く生産され環境中に放出されていると考えられています。従って、水質基準に関する省令(平成十五年五月三十日厚生労働省令第百一号)により水質基準として 0.2mg/L が設定されています。検査方法は平成 15 年 7 月 22 日厚生労働省告示第 261 号の「別表第 2 4」に記載され固相抽出(SPE)ー高速液体クロマトグラフ法が指定されています。しかしこの方法では試料が 500mL 必要であり濃縮操作に長時間を要します。一方、LC/MS や LC-MS/MS 法は農薬類の高感度分析に使用されていますが、LAS についても高感度分析が可能です。しかし LC-MS/MS では移動相に過塩素酸は使用することができません。そこで今回、揮発性のギ酸及び酢酸アンモニウムを用いて検討を行いました。

2. 装置及び測定条件

分析条件は表.1 に示した通りです。カラムには逆相系カラムとして Phenyl カラムを使用し、移動相には、0.1%ギ酸+50mM ギ酸アンモニウムとアセトニトリルによるグラジエント条件で測定しました。MS 条件はイオン源に Agilent Jet Stream(AJS)を用いた負イオンモードで測定しましたが、Sheath gas 温度及び流量は最大の 400℃、12L/min に設定しました。MRM 条件は図.1 に示した各 LAS 同族体の MS/MS スペ

クトルから表.1 の通り設定しました。

試料濃縮は Agilent サンプリーク OTP を使用しましたが、今回は試料として水道水及び河川水を 20 倍濃縮した抽出液に 0.005mg/L 相当(試料濃度で 0.00025mg/L)の標準液を添加した試料を実試料としました。

表.1 LC-MS/MS による LAS の分析条件

LC	: 1200LC
Column	: ZORBAX SB-Phenyl (150mm, 3mm, 3.5µm)
Mobile phase	: A: 0.1% HCOOH + 50mM NH ₄ CO ₂ , B: ACN 60%B
Column temp	: 40℃
Sample volume	: 5µL
Flow rate	: 0.35mL/min
MS	: Agilent 6460 LC-MS
Ionization	: AJS
Drying gas	: 10L/min at 350℃
Nebulizer gas	: 345kPa
Sheath gas	: 12L/min at 400℃
Nozzle voltage	: 0V
Fragmentor	: 100V

No	NPE	Precursor	Target	CE1
1	C10-LAS	297	183	35
2	C11-LAS	311	183	35
3	C12-LAS	325	183	35
4	C13-LAS	339	183	35
5	C14-LAS	353	183	35

3. 結果及び考察

図.1 には各 LAS 同族体の MS/MS スペクトルを示しましたが、プリカーサーイオンには全て脱プロトン化分子を選択しました。またプロダクトイオンは全て m/z=183 のイオンを選択しました。しかしプロダクトイオンは m/z=183 以外ほとんど観察されなかったことから確認用イオンは設定しませんでした。

図.2 には MRM モードでの各 LAS 同族体の 0.001mg/L での MRM クロマトグラムを示しました。S/N 比は 42~323 と標準溶液においても水質基準の 1/100 での測定が十分に可能でした。

図.2 には各 LAS 同族体の検量線を示しましたが、



Agilent Technologies

決定係数は全て 0.999 以上と良好でした。

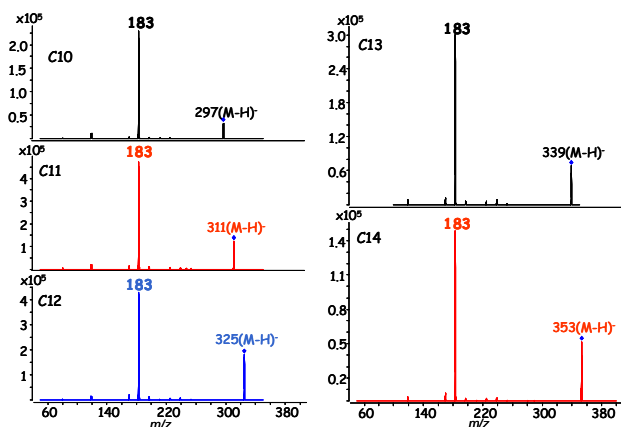


図. 1 LAS 同族体の MS/MS スペクトル

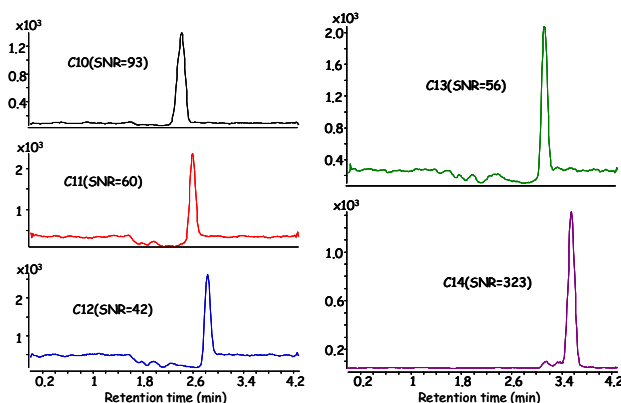


図. 2 各 LAS 同族体の MRM クロマトグラム (0.001mg/L)

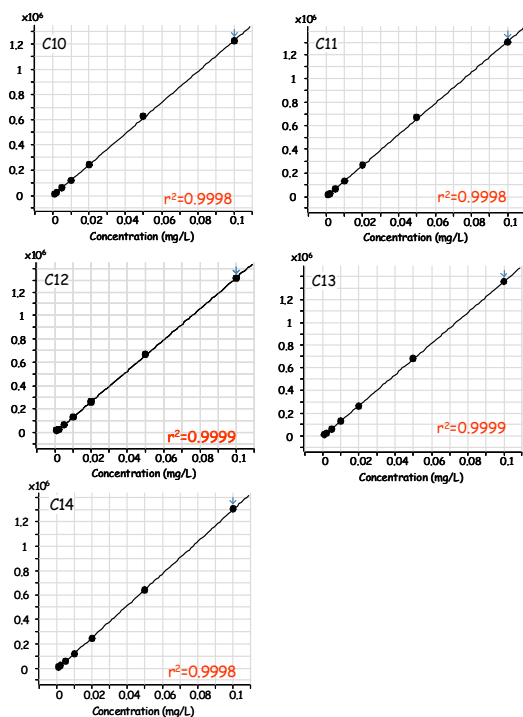


図. 3 各 LAS 同族体の検量線

20 倍濃縮した試料(河川水、水道水)抽出液に 0.005mg/L 相当の LAS 同族体混合標準液を添加した試料での積算 MRM クロマトグラムを図. 4 に示しました。その結果、水道水、河川水抽出液共に LAS 標準溶液と比較して顕著なマトリックス由来ピークは観察されず、標準液との相対強度は全て 90%以上とイオン化阻害は認められませんでした。また、各 LAS の S/N 比は図. 4 のカッコ内に示しました。これら S/N 比から S/N=10 を定量限界とした場合の水道水、河川水中での定量限界値は表. 2 に示した通り、0.00059~0.00011mg/L でした。

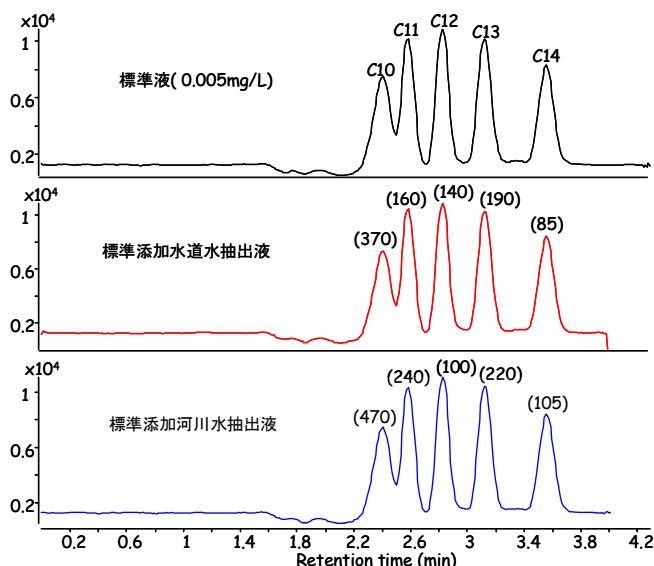


図. 4 LAS 標準液及び LAS 添加水道水、河川水抽出液の積算 MRM クロマトグラム (添加量:0.005mg/L) ():S/N

表. 2 各 LAS の定量限界値

No	NPE	定量限界値(mg/L)	
		水道水	河川水
1	C10-LAS	0.00014	0.00011
2	C11-LAS	0.00031	0.00021
3	C12-LAS	0.00036	0.00050
4	C13-LAS	0.00026	0.00023
5	C14-LAS	0.00059	0.00048

4. まとめ

今回、LC-MS/MS を用いた水道水及び河川水中の LAS 同族体の一斉分析法を紹介しましたが、カラムに Phenyl カラムを使用することで LAS-C10, C11, C12, C13, C14 を分離することが可能でした。また、移動相も過塩素酸を使用せず 0.1% 酢酸及び 50mM ギ酸アンモニウム溶液で分離が可能でした。河川水、水道水中で定量限界値は、全ての同族体において 0.00011~0.00059mg/L でした。

【LCMS-200907TK-001】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies