

アジレント Ultivo トリプル四重極 LC/MS を用いた 陰イオン界面活性剤の分析



Authors

安田 恭子

澤田 浩和

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩（LAS）は、水生生物の生息又は生育に支障を及ぼすおそれがある化学物質として、平成 25 年に水生生物の保全に係る水質環境基準項目に追加されました。LAS は公定法に基づき、固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析装置で測定します。このアプリケーションノートではスチレンジビニルベンゼン共重合体で濃縮・抽出したサンプルを用い、アジレント Ultivo トリプル四重極 LC/MS を用いて LAS の測定を行いました。各濃度 0.0005 mg/L（5 種合計 0.0025 mg/L）における添加回収試験を行ったところ、すべての LAS で回収率が 80 - 120 % に収まるという結果が得られました。

目的

平成25年3月27日に環境基本法に基づく水質汚濁に係る生活環境の保全に関する環境基準のうち、水生生物の保全に係る環境基準の項目に陰イオン界面活性剤であるアルキルベンゼンスルホン酸とその塩（LAS）の追加が告示されました。LASについてはすでに、水道法においては LC を用いて測定されていますが、今回の水質環境基準における告示では LC/MS/MS が採用されました。大型装置と同等の性能と正確さを、非常にコンパクトなサイズで実現した Ultivo トリプル四重極 LC/MS を用いた検討結果について報告します。

分析条件

固相抽出および測定条件

固相抽出法を図1に示しました。固相カラムはスチレンジビニルベンゼン共重合体を用いました。公定法では固相からの溶出時にメタノールを使用し、窒素ガスを吹き付けて乾固後、移動相と同じ組成の溶媒（65 %アセトニトリル水溶液）で定溶し最終試料として LC/MS/MS で測定することになっています。固相からの抽出を直接 65 %アセトニトリル水溶液で行うと、前処理の手間と有機溶媒の使用量が削減できますので、今回は抽出溶媒を 65 %アセトニトリルとしました。

測定に使用した機器一覧を表1に、また分析条件を表2にそれぞれまとめました。移動相は公定法に従い50 mMギ酸アンモニウム+0.1 %ギ酸水溶液とアセトニトリルを用いました。カラムは内径 2.1 mm、長さ150 mm、粒子径 2.7 μm のコアシェルタイプカラムである Agilent Poroshell HPH C8 カラムを使用しました。

表1 機器一覧

型番	装置名
Ultivo	トリプル四重極 MS 検出器
G7104C	1260 Infinity II フレキシブルポンプ
G7129A	1260 Infinity II バイアルサンブラ
G7130A	1260 Infinity II カラムオープン

表2 分析条件

パラメータ	値			
乾燥ガス	N ₂ , 300 °C, 7 L/min			
シースガス	N ₂ , 250 °C, 11 L/min			
極性	ネガティブ			
イオンソース	AJS (Agilent Jet Stream, ESI)			
ネブライザ	N ₂ , 15 psi			
ノズル電圧	1500 V			
キャピラリ電圧	4000 V			
MRM	化合物名	MRM	F*	CE**
	C10	297.1 > 182.8	150	32
	C11	311.2 > 182.8	170	36
	C12	325.2 > 182.8	170	50
	C13	339.2 > 182.8	180	50
C14	353.2 > 182.8	180	50	
カラム	Poroshell HPH C-8 2.1 × 150 mm, 2.7 μm (P/N 693775-706)			
移動相	A : 50 mM ギ酸アンモニウム+0.1 %ギ酸水溶液			
	B : アセトニトリル			
流速	0.3 mL/min			
グラジェント	65 % B(イソクラック)			
カラム温度	40 °C			
注入量	5 μL			
ニードル洗浄液	アセトン			

※F=Fragmentor voltage (V)

※CE=Collision energy (eV)

標準物質による添加回収試験

超純水 2 L に5種混合標準液（富士フィルム和光純薬製、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム [C10]、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム [C11]、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム [C12]、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム [C13]、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム [C14] 各1mg/mL メタノール溶液）を超純水で100倍希釈後 0.1 mL 添加した濃度試料（各濃度 0.0005 mg/L, 5種合計0.0025 mg/L, 淡水生物特 A 基準値 12 %）を調製しました。これを固相カラムを用いて20倍濃縮しましたので、最終試料は 0.01 mg/L（5種合計 0.05 mg/L）となります。固相抽出を行わず調整した試料で作成した検量線を用いて定量することで、添加回収率を算出しました。

環境基準値は、生物Aが 0.03 mg/L、生物特Aが0.02 mg/L、生物Bが 0.05 mg/L、生物特Bが0.04 mg/Lとなっています。

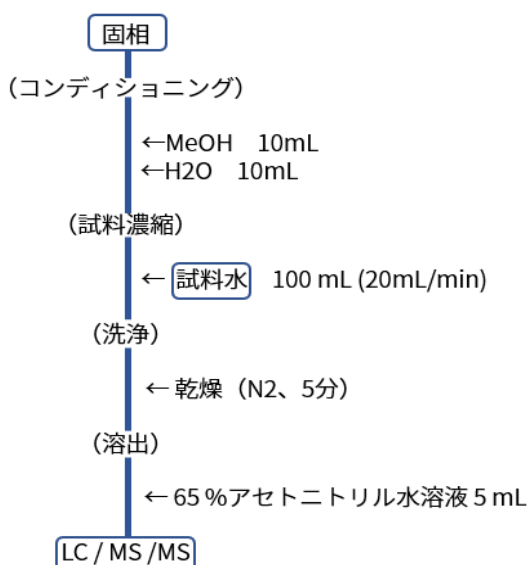


図1 固相抽出操作

結果および考察

感度と再現性

図2には0.01mg/L濃度のクロマトグラムを示しています。各成分の異性体が分離せず、1ピークとして溶出していることがわかります。1ピークとして溶出する場合は異性体が分離する場合と比べ、積分が容易になるため定量精度が向上することが期待されます。また、ピーク形状も良好で、すべての成分が5分以内に溶出することもわかりました。

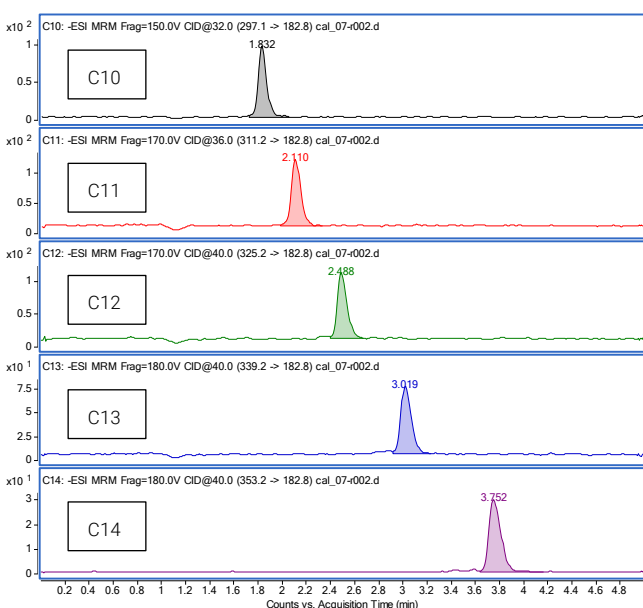


図2 標準品のMRMクロマトグラム (0.01mg/L)

7回繰り返し実験による再現性を検証しました。その結果すべての成分において、%RSD(面積)が3%以下であることが確認できました。

0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、および0.5 mg/L濃度で検量線データを取得しました(図3)。その結果すべての化合物で決定係数が0.999以上の直線性をもつ検量線が得られました。

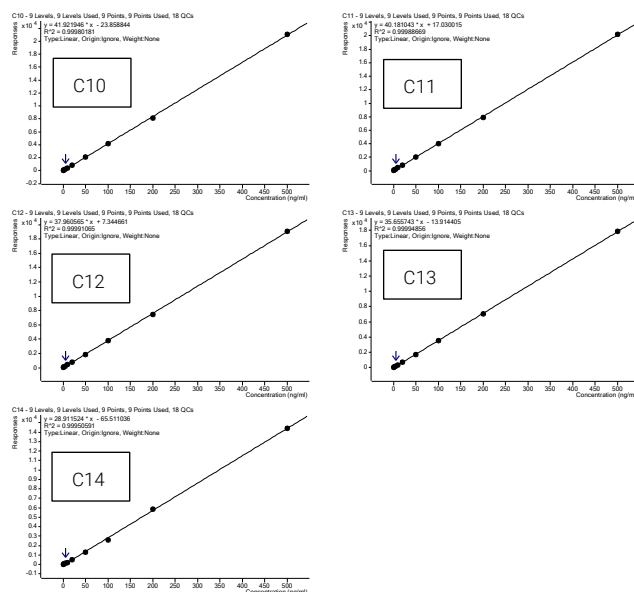


図3 LASの検量線

添加回収試験

図4には固相を用いて20倍に濃縮した試料とマトリックブランク試料のMRMクロマトグラムを比較しています。マトリックブランクではすべてのLASが検出されていないことがわかりました。また、サンプルに添加した各成分が問題なく検出されていることもわかりました。

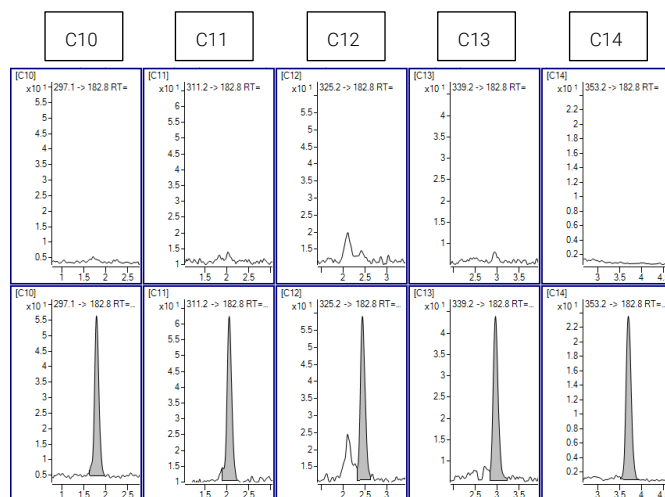


図4 マトリックスブランク(上段)と濃縮したサンプル(下段)のMRMクロマトグラム

5種類のサンプルを用い、各サンプル5回(n=5)の繰り返し測定を行い、添加回収率を求めました(表3)。その結果、C10~C14個別の回収率は94~116%の範囲内に収まりました。また、すべての成分を合計した時の回収率は99~110%であることもわかりました。以上より

65 %アセトニトリル水溶液による抽出作業は、回収率に問題ないことが示されました。

表3 LASの添加回収率のまとめ

回収率 (%)	C10	C11	C12	C13	C14	合計
Sample-1	116	102	94	94	91	99
Sample-2	111	110	100	101	94	103
Sample-3	105	105	101	105	100	103
Sample-4	106	106	104	105	102	104
Sample-5	106	109	111	116	108	110

まとめ

LASは多くの家庭用洗剤にも含まれていることもあり、実験室内でも予期せず汚染されることがあります。このため、LASの分析においてはマトリックスブランクの低減が課題となることもあります。今回は固相からの抽出に、メタノールの代わりに、65 %アセトニトリル水溶液を使用しました。これにより、蒸発乾固作業が不要となり、コンタミネーション、使用溶媒、作業時間の低減を図ることができました。

アジレントUltivoトリプル四重極LC/MSとC8カラムを組み合わせた、LASのLC/MS分析メソッドを作成し、検量線の直線性、添加回収率について評価しました。その結果、C10~C14すべての成分で濃度範囲 0.001 ~ 0.5 mg/Lにおいて決定係数(r^2)が 0.999 以上と良好な直線性を示しました。また、C10 ~ C14 個別の回収率は 94 ~ 116 %であり、すべての成分の合計量での回収率は 99 ~ 110 %でした。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2018

Printed in Japan, November 22, 2018

LC-MS-201811YD-001