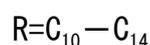


x iv. 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS）の分析法

1 対象物質

本法は、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（アルキル基が直鎖型のもの、LAS）の分析に適用する。アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムはアルキル基の炭素数が 10～14 の混合物である。



2 目標検出下限値及び定量下限値

本分析法の C_{10} ～ C_{14} までの目標検出下限値を水質試料ではそれぞれ 0.2 $\mu\text{g/L}$ 、底質試料ではそれぞれ 10 $\mu\text{g/kg}$ とする。また、 C_{10} ～ C_{14} までの目標定量下限値を水質試料ではそれぞれ 0.6 $\mu\text{g/L}$ 、底質試料ではそれぞれ 30 $\mu\text{g/kg}$ とする（表 1）。

表 1 目標検出下限値及び目標定量下限値

水質 ($\mu\text{g/L}$)		底質 ($\mu\text{g/kg}$)	
目標検出下限値	目標定量下限値	目標検出下限値	目標定量下限値
0.2	0.6	10	30

3 分析法の概要

(1) 水質試料

水質試料 1 L を固相抽出し、メタノールで溶出させる。メタノール溶液を窒素ガスにより蒸発乾固させた後、アセトニトリル/水（65 : 35）で 2 mL に定容し、試験液とする。試験液を HPLC で分離し、蛍光検出器もしくは質量分析計で定量する。

(2) 底質試料

底質試料 10 g をメタノールで超音波抽出し、遠心分離した抽出液をグラファイトカーボンブラックカートリッジ（GCB）でクリーンアップする。溶出液を窒素ガスにより蒸発乾

固させた後、アセトニトリル/水 (65 : 35) で 1 mL に定容し、試験液とする。試験液を HPLC で分離し、蛍光検出器もしくは質量分析計で定量する。

4 試薬、器具及び装置

(1) 試薬

- ・メタノール：残留農薬試験用試薬
- ・アセトニトリル：HPLC 用
- ・固相抽出用カートリッジ：ODS カートリッジ (注 1)
- ・GCB カートリッジ：充填量 1 g のもの
- ・水酸化テトラメチルアンモニウム：特級
- ・C₁₂-LAS 標準原液 (1000 mg/mL)：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 100 mg をアセトニトリル/水 (65 : 35) (注 2) で溶かして 100 mL にする。
- ・C₁₂-LAS 標準液 (10 mg/mL)：C₁₂-LAS 標準原液 10 mL をアセトニトリル/水 (65 : 35) で溶かして 1000 mL にする。
- ・LAS (C₁₀～₁₄ の混合物) 標準原液 (注 3)：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ソフト型) 100 mg をアセトニトリル/水 (65 : 35) で溶かして 100 mL にする。
- ・LAS (C₁₀～₁₄ の混合物) 標準液：LAS (C₁₀～₁₄ の混合物) 標準原液を段階的にアセトニトリル/水 (65 : 35) で希釈して検量線用標準液とする。

(2) 器具及び装置

- ・固相抽出用器具 (カートリッジ、ろ過・濃縮装置、注射器など)
- ・高速液体クロマトグラフ (HPLC)：蛍光検出器もしくは質量分析計を備えたもの
- ・超音波抽出装置

5 試料の採取・運搬

(1) 水質試料

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶またはポリエチレン瓶に採取し、速やかに試験する。

(2) 底質試料

試料は、ガラス容器またはプラスチック容器に採取し、速やかに試験する。

なお、試料採取、運搬、調製にかかわる手順等の詳細は、本マニュアルの「Ⅲ. 試料の採取、運搬、調製にかかわる一般事項」に従う。

6 試験操作

(1) 前処理及び試料液の調製

(ア) 水質試料

水質試料 1 L (注 4) を、メタノール 10 mL、水 5 mL でコンディショニングした固相抽出カートリッジ (注 5) に通し、20 mL/min の流速で通水する。水 5 mL で洗浄後、カートリッジに 10 mL 容シリンジを取り付け、軽く空気を送りカートリッジ内の間隙水を取り除く。次にメタノール 5 mL で固相から溶出させる。メタノール溶液は、窒素ガスを吹きつけることにより蒸発乾固させる (注 6)。アセトニトリル/水 (65 : 35) で 2 mL に定容し、HPLC 試験液とする。

(イ) 底質試料

遠心分離した底質試料 10 g を 50 mL 遠沈管に取り、それにメタノール 30 mL を加える。

ガラス棒等を用いて、底質を分散させた後、15 分間超音波抽出を行う。次に 3000 rpm で 10 分間遠心分離を行う。この操作を 2 回繰り返す。60 mL に定容した後、その一部を分取し、ロータリーエバポレーターで 5 mL 以下になるまで濃縮する。これに精製水 15 mL を加え、あらかじめコンディショニング (注 7) をした GCB カートリッジ (注 8) に通す。少量のメタノールで洗浄し、GCB カートリッジに通す (2 回)。次にジクロロメタン/メタノール (70 : 30) 7 mL (注 9)、さらに 25 mM のギ酸を含んだジクロロメタン/メタノール (90 : 10) 7 mL (注 10) で洗浄する。これらの溶出液は廃棄する。次に 10 mM 水酸化テトラメチルアンモニウムを含むジクロロメタン/メタノール (90 : 10) 7 mL で LAS を溶出させる。溶出液を窒素ガスを吹きつけることにより乾固させる。アセトニトリル/水 (65 : 35) で 1 mL に定容し、HPLC 試験液とする。

(2) 空試験液の調製

水質試料については、試料と同量の水を用いて、また、底質試料については、試料と同量のメタノールを用いて、前項の操作を行い、空試験液を調製する。

(3) 添加回収試験液の調製

水質試料 1 L に LAS (C₁₀~C₁₄ の混合物) 標準液 10 µg、底質試料に LAS (C₁₀~C₁₄ の混合物) 標準液 100 µg 添加して、十分に混合した後、「前処理と試料液の調製」の操作を行い、得られた試料液を添加回収試験液とする。

(4) 標準液の調製

【混合標準液中の C₁₀~C₁₄-LAS 濃度の決定】

C₁₂-LAS 標準液と LAS (C₁₀~C₁₄ の混合物) 標準液を HPLC/蛍光検出器で測定し、それぞれのピーク面積を求める。既知の C₁₂-LAS 標準液のモル濃度と各ピーク面積値から C₁₀, C₁₁, C₁₃, C₁₄-LAS のモル濃度を計算し (注 1 1)、分子量をかけて単位を mg/L などに変換する。計算例を表 1 に示す。

表 1 LAS (C₁₀~C₁₄ の混合物) 標準液の濃度計算の例

	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
C ₁₂ -LAS (10 mg/L) のピーク面積			273.4		
LAS 標準液(100 mg/L)のピーク面積	306.6	1017.3	896.7	480.4	156.5
LAS 標準液の濃度 (m mol/L)	0.0322	0.1069	0.0942	0.0505	0.0164
LAS 標準液の濃度 (mg/L)	10.3	35.7	32.8	18.3	6.2

(5) 測定

(ア) LC/蛍光検出器測定条件の例

(a)HPLC

- ・ カラム : ODS (250×3.0 mm、5 µm)
- ・ 流速 : 0.5 mL/min
- ・ 移動相 : 0.1M-NaClO₄ (アセトニトリル/水=65 : 35)
- ・ カラム恒温槽 : 40°C
- ・ 注入量 : 10 µL

(b)蛍光検出器

- ・ 検出器 : 励起波長 (225 nm)、蛍光波長 (300 nm)

(イ) LC/MS 測定条件の例

(a)HPLC

- ・ カラム : C₈ (250×3.0 mm、5 μm)
- ・ 流速 : 0.5 mL/min
- ・ 移動相 : A 液 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液
 B 液 アセトニトリル
 A / B = 35 : 65
- ・ カラム恒温槽 : 40°C
- ・ 注入量 : 10 μL

(b)質量分析部

- ・ 検出モード : ESI negative
- ・ 乾燥ガス : N₂ (300°C、10 L/min)
- ・ ネブライザー圧 : 40 psi
- ・ フラグメンター電圧 : 100 V
- ・ キャピラリー電圧 : 4000 V
- ・ 測定質量数 : 297、311、325、339、353

(ウ) 検量線

LAS (C₁₀~C₁₄の混合物) 標準液 10 μL を LC または LC/MS に注入し、C₁₀、C₁₁、C₁₂、C₁₃ 及び C₁₄ として検出したピークの強度 (面積または高さ) とそれぞれの濃度から検量線を作成する。

LC/蛍光検出器では、C₁₀~C₁₄それぞれが、多成分混合されているので、ピークは複雑である。クロマトグラムを参考にピーク強度を算出する。

LC/MS では、C₁₀~C₁₄それぞれ 1 ピークのクロマトグラムとなる。

(エ) 試料液の測定

検量線作成後、空試験液、添加回収試験液、試料試験液の 10 μL を LC または LC/MS に注入して測定を行う。10 試料に 1 回以上、検量線の中位程度の濃度の標準液を注入して、その感度変動が検量線作成時の 20% 以内であることを確認する。もし、超えていれば、原因を取り除き、検量線を作成し直して、試料液の再測定を行う。

7 同定、定量及び計算

(1) 同定

標準物質の LC における保持時間が一致すれば、試料液中に LAS が存在していることを示す。

(2) 定量及び計算

試料液における強度から、検量線により検出量を求め、次式により試料中の濃度を算出する。なお、底質の試料量は乾燥試料量とする。

$$\text{水質試料濃度 } (\mu\text{g/L}) = \text{検出量 } (\mu\text{g}) \times \frac{1}{\text{試料量(L)}}$$

$$\text{底質試料濃度 } (\mu\text{g/kg}) = \text{検出量 } (\mu\text{g}) \times \frac{1}{\text{試料量(kg)}}$$

8 分析精度管理

本マニュアルの「Ⅱ. 分析精度管理」に従い、標準作業手順を設定し、器具・装置の性能評価と維持管理を徹底し、その結果を記録しなければならない。

9 注意事項

(注1) Accu Bond 6 mL 500 mg (J&W Scientific 社製) や PS-2 カートリッジセップパック バック 6 cc 500 mg (ウォーターズ社製) など (備考1)。

(注2) HPLC/蛍光検出では、メタノールで希釈すると低濃度域で LAS のシグナル位置にピークが現れることがある。

(注3) 標準アニオン界面活性剤 (東京化成) を用いる。市販品の中には、アルキル基が 1 位でベンゼン環に結合したもののみからなる混合標準液も市販されている。しかしこれらは実際に使用されている LAS とは組成が異なるため、HPLC の分離において保持時間が確認できない。

(注4) 浮遊物質 (SS) が多い場合は、ガラス繊維ろ紙 (孔径 1 mm) でろ過する。ろ紙に捕集した SS は、メタノール 5mL を用いて 2 回抽出 (超音波利用) し、ろ液に

合わせる。

(注5) C₁₈カートリッジやポリマー系の捕集剤 (PS-2) が利用できる。また、グラファイトカーボンブラックカートリッジ (GCB) を用いると、非イオン界面活性剤との分離が可能である。詳細は底質の前処理を参照されたい。

(注6) 0.3 mL 程度の水分が残るが差し支えない。

(注7) ジクロロメタン 10 mL、メタノール 10 mL、水 10 mL を通して、コンディショニングを行う。

(注8) GCB カートリッジを利用する方法は、水質試料の前処理において、海外では非常にポピュラーな方法である。この方法は非イオン界面活性剤、そのカルボン酸体、LAS を分画できる簡便で優れた方法である。

(注9) この溶液中には、非イオン界面活性剤が含まれる。

(注10) この溶液中には、非イオン界面活性剤のカルボン酸体が含まれる。

(注11) ここでは C₁₀~C₁₄ の各 LAS において、アルキル基の長さで結合位置の違いによるベンゼン環への電子供与効果が等しいと仮定している。

(備考1) ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして掲げたが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

10 参考

添加回収試験の結果

(1) 水質試料

水質試料の添加回収試験の結果を表2に示す。

表2 水質添加回収試験の結果

	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
添加濃度 (µg/L)	1.03	3.57	3.28	1.83	0.62
回収率 (%)	100.6	98.1	94.7	99.5	98.0

注) 添加濃度の欄に設定した 1 L の試料を、500 倍に濃縮し、HPLC/蛍光検出器で定量した場合の結果。

(2) 底質試料

底質試料の添加回収試験の結果を表3に示す。

表 3 底質添加回収試験の結果

	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
回収率(%)	91.0	85.4	86.3	100.0	64.0

注) 10 g の底質試料に、100 µg 添加し、メタノール抽出液の 1/6 を分取し、1 mL に定容し、HPLC/蛍光検出器で測定したときの結果。分取した割合が少なかったため、C₁₄-LAS で回収結果が低くなっている可能性がある。

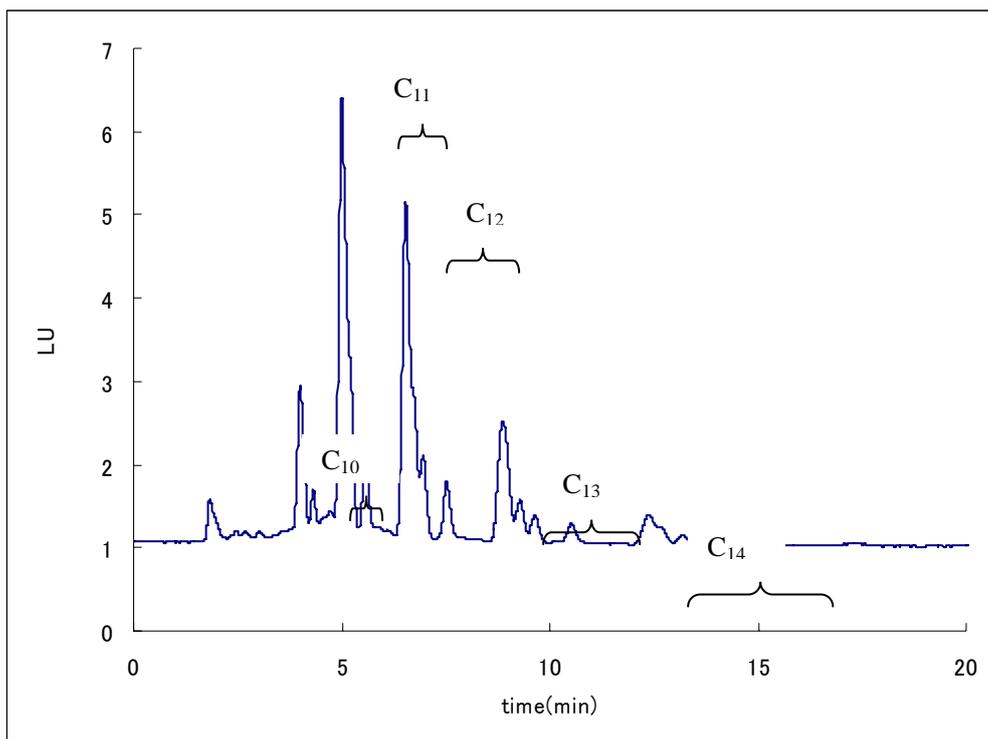


図1 LC/蛍光検出測定によるクロマトグラム

(測定条件：本分析方法条件どおり)

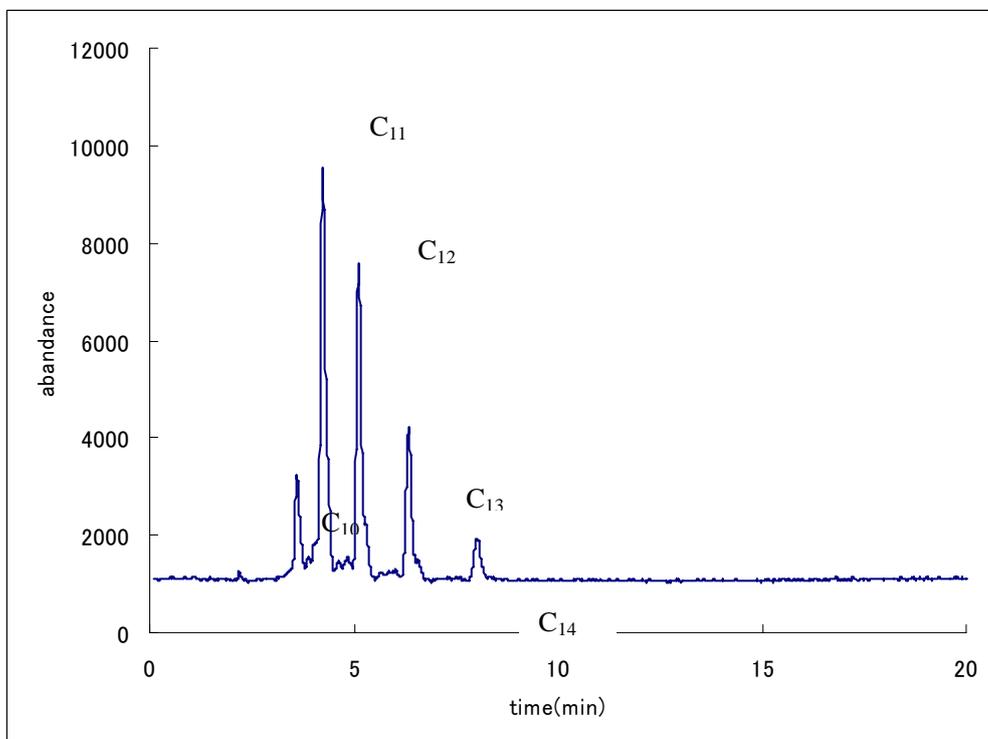


図2 LC/MS 測定によるクロマトグラム

(測定条件：本分析方法条件どおり)