

題目：陰イオン界面活性剤の分析（2）
Analysis of Anionic Surfactant (2)
機種：L-2000形日立高速液体クロマトグラフ
Model L-2000 Series Hitachi High Performance Liquid Chromatograph

1. はじめに

平成15年5月に水質基準に関する省令が改正¹⁾され、その検査方法が公布²⁾されました。陰イオン界面活性剤は、その発泡性により浄水工程を妨害することが指摘され、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム5成分の合計（C10：デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、C11：ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、C12：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、C13：トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、C14：テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）で、0.2 mg/Lの基準値が定められました。検査方法は、告示の別表第24「固相抽出－HPLC法」として定められています。

No.175「陰イオン界面活性剤の分析」において、直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸（LAS：Linear Alkylbenzene sulfonate）の分析例についてご紹介しました。今回は、アルキル鎖が分岐型の陰イオン界面活性剤の分析例についてご紹介します。固相抽出による前処理では、日立固相充填カラム NOBIAS RP-OD1（L）を使用しました。

2. 分析条件

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの構造式を図1に示します。標準試料は、水質試験用陰イオン界面活性剤混合標準液（各1 mg/mLメタノール溶液、和光純薬）を適宜希釈して用いました。

陰イオン界面活性剤分析の流路図を図2、測定条件を表1に示します。測定条件は告示法に従いました。

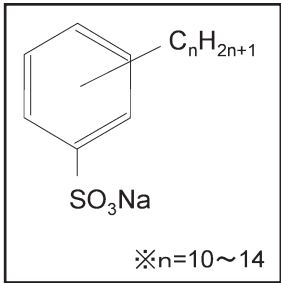


図1 陰イオン界面活性剤の構造式
Chemical structure of anionic surfactant

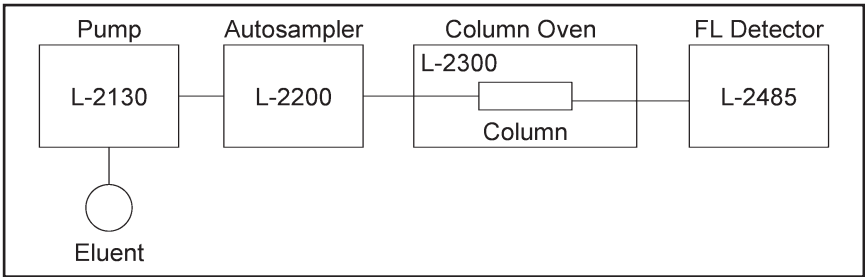


図2 流路図
Flow diagram of anionic surfactant analysis

表1 測定条件
Analytical conditions

Analyte	Sodium-Alkylbenzene Sulfonate (C10~C14)
Column	Hitachi-Inertsil ODS-3、3 μm、4.6 mm I.D.×150 mm L
Eluent	0.1M Sodium Perchlorate、Acetonitrile／Water＝65／35
Flow rate	0.6 mL／min
Injection volume	20 μL
Column Temp.	40℃
Detector	FL Detector Ex：221 nm、Em：284 nm
SPE column	NOBIAS RP-OD1（L）

3. 前処理例

実試料の前処理は、図3に示す手順で行いました。固相抽出による前処理は、公定法では250倍濃縮を行うことになっています。今回使用したL-2485形蛍光検出器は、高感度のため低い濃縮倍率で測定が可能であり、ここでは50倍濃縮（試料量：公定法の1/5）の手順で固相抽出を行いました。

固相抽出カラムは、日立固相充填カラムNOBIAS RP-OD1 (L) を用いました。NOBIAS RP-OD1は逆相型のポリマー系カラムであり、充填剤は親水性メタクリレート基材に、オクタデシルシリル基を結合した構造となっています。

※実試料では、硬度成分の影響を抑制するためメタノール添加をしています³⁾。

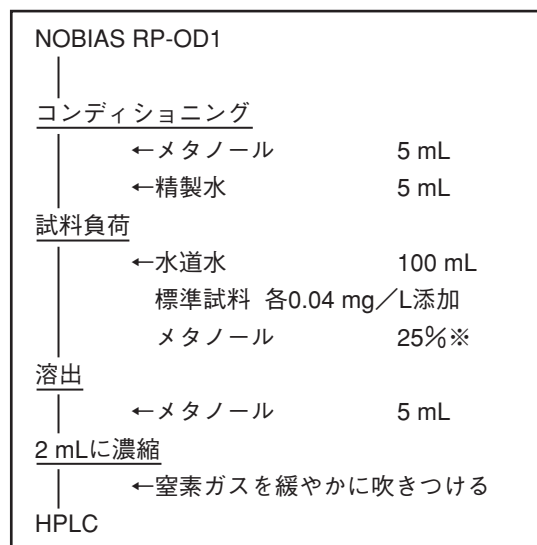


図3 固相抽出手順

SPE procedure for anionic surfactant analysis

4. 分析例

4.1 標準試料の測定

陰イオン界面活性剤5成分の各1 mg/Lの混合標準液を、装置に注入したクロマトグラムを図4に示します。分岐型の陰イオン界面活性剤は、アルキル鎖の影響によりその異性体ごとにピークが検出され、一つの成分につき複数のピークが検出されます。そこで、定量は、グルーピング機能により各ピークを1成分としてまとめ、ピーク面積を合計して行いました。

告示法では、固相抽出による前処理で250倍濃縮を行い注入することになっています。ここで測定した溶液を前処理前の濃度に換算すると、各成分は0.004 mg/Lに相当します。各成分を合計すると0.02 mg/Lとなり、基準値の1/10相当の濃度が十分な感度で測定できることがわかります。図5に各 0.1 mg/L～2 mg/Lの範囲で測定した検量線を示しました。5成分すべてが寄与率0.999と良好な直線関係が得られました。

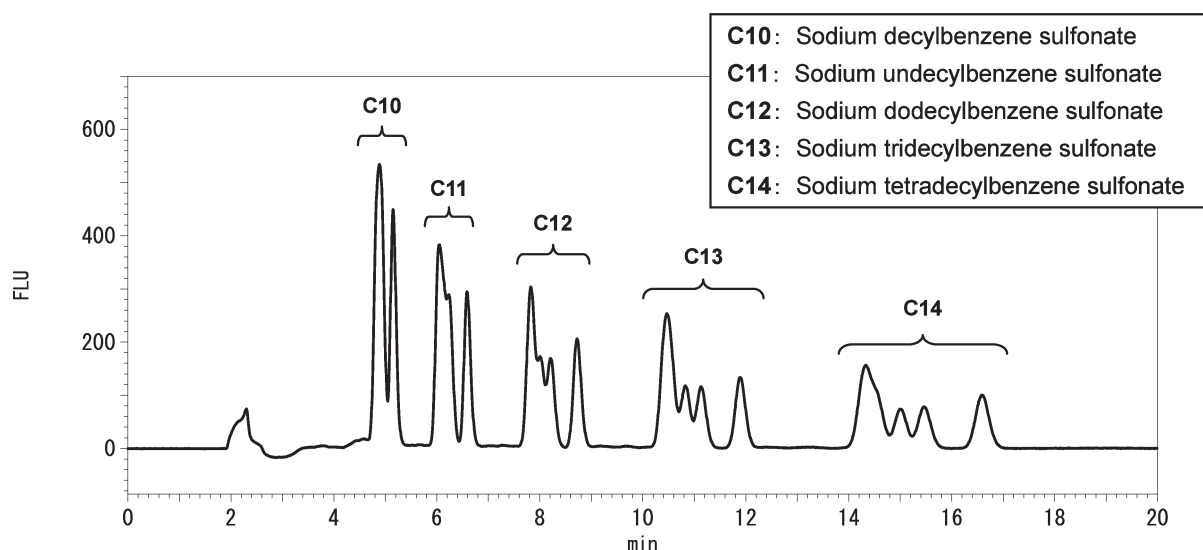


図4 標準試料 各1 mg/Lのクロマトグラム

Chromatogram of standard mixture of anionic surfactant each 1 mg/L

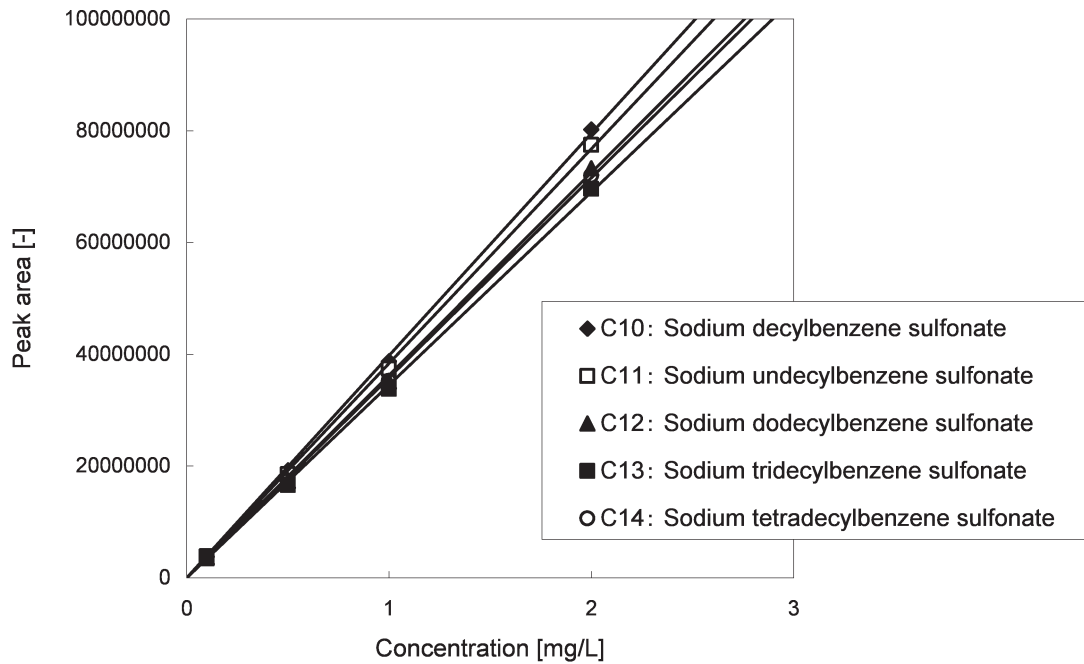


図5 検量線

Calibration curve for anionic surfactant

4.2 標準試料の再現性

表2に各成分のピーク面積の再現性を示しました。ピーク面積の再現性はCV 0.17～0.57%となり、基準値の1/10相当の濃度（250倍濃縮換算）において良好な再現性が得

られました。

また、各成分の最初のピークについて、保持時間の再現性を算出した結果、CV 0.02～0.07%と良好な値を得ることができました。

表2 標準試料 各1 mg/Lの面積値、保持時間再現性 (n=6)

Repeatability of Peak area and Retention time, Standard mixture of anionic surfactant each 1 mg/L

	C10	C11	C12	C13	C14
1	38886344	37781844	35219928	36458444	35158336
2	38968944	37884336	35282544	36702600	35354148
3	38961480	37953148	35381204	36806680	35733092
4	39068308	37948148	35420648	36829248	35491268
5	39022072	37922840	35311992	36603480	35633660
6	39072724	37925936	35433052	36918968	35467184
RSD	71750	64030	84082	168124	203453
Peak area CV%	0.18	0.17	0.24	0.46	0.57
Retention time CV%	0.07	0.05	0.04	0.05	0.02

4.3 水道水の測定例

水道水（茨城県ひたちなか市）に、陰イオン界面活性剤5成分を添加した測定例を図6に示しました。図6の上段は、水道水に陰イオン界面活性剤各0.04 mg/L（基準値相当）

を添加したもの、下段は水道水の測定例です。添加回収試験の結果、表3に示すように全成分90%以上の良好な回収率を得ることができました。

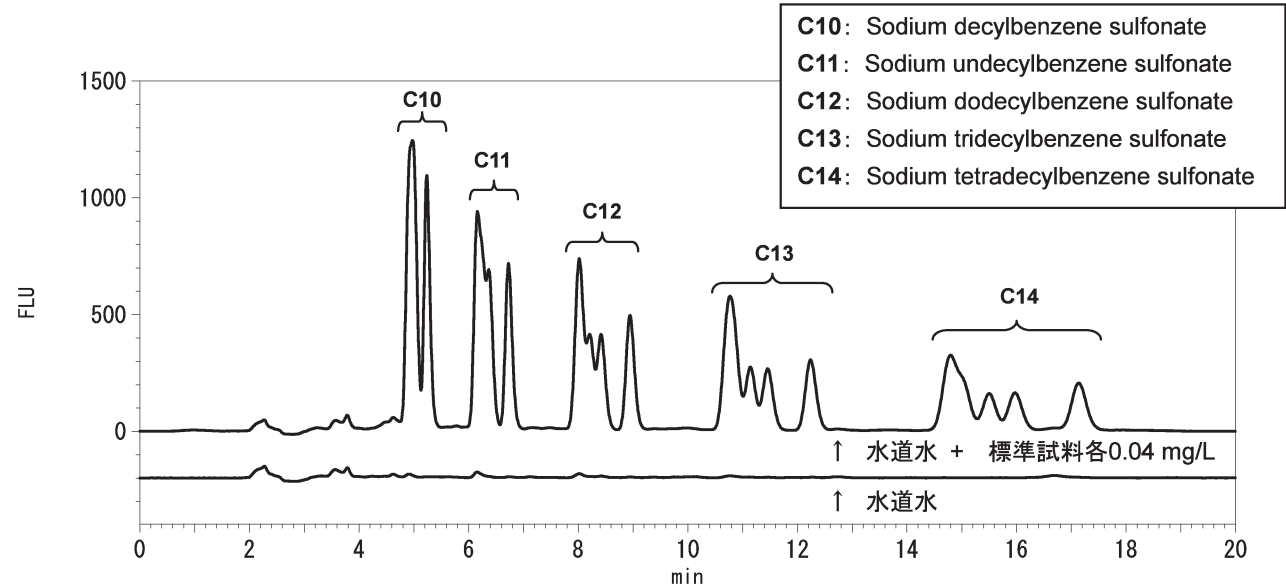


図6 水道水の測定例
Chromatogram of Tap water added standard mixture of anionic surfactant

表3 水道水に対する添加回収率
Recovery of anionic surfactant

成分	C10	C11	C12	C13	C14
回収率%	96.6	96.7	99.0	97.0	96.0

キーワード 陰イオン界面活性剤、水道水、
蛍光検出器、固相抽出、
固相充填カラムNOBIAS RP-OD1（L）、
デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、
ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、
トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、
テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、
L-2000、水道法

参考文献
1) 厚生労働省令第101号（2003.5.30）
2) 厚生労働省告示第261号（2003.7.2）
一部改正第125号（2005.3.30）
3) Separation Science 2005、講演要旨集 p.66

執筆者 （株）日立ハイテクノロジーズ
那珂アプリケーションセンタ 松崎 彩子

株式会社 日立ハイテクノロジーズ

本 社 〒105-8717 東京都港区西新橋一丁目24番14号 電話 ダイヤルイン (03) 3504-7211
ライフサイエンス営業統括本部 販売促進部
URL: <http://www.hitachi-hitec.com/science/>