

熊本県内の水を用いた陰イオン界面活性剤 LCMS 分析法における 絶対検量線法適用可能性の考察

株式会社 再春館安心安全研究所 清田 一穂

1. はじめに

令和5年度の検査方法告示改正において、水道水の陰イオン界面活性剤(以下 ABS と表記)の検査方法に液体クロマトグラフ質量分析法(以下 LCMS 法と表記)が追加された。これにより検査効率の向上が期待される一方で、告示には基本的に内部標準法で定量することとなっている。必要な精度を確保すれば内部標準液の添加を省略することができるという記載はあるものの、試料によっては内部標準液の添加を省略し絶対検量線法で定量してよいか判断に迷う場面もあると思われる。

ABS の測定に LCMS 法を用いた場合、水中の硬度が定量値に大きな影響を与えると言われている。古川らは、これは水中のカルシウムイオンが ABS との間で不溶性の塩である錯体を形成し、検出器への分析種到達量が減少するためであると推測している¹⁾。この調査では、同様に LCMS 法の定量値に最も影響を与える要因はカルシウム硬度(以下 Ca 硬度と表記)であると推測し、比較的硬度が高いといわれている熊本県内の水を用いて内部標準法と絶対検量線法の定量値を比較することで、絶対検量線法の適用可能性を考察した。

2. 方法

2. 1 試料

熊本県内 46 地点の上水または井水(以下県内試料と表記)、および硬度が高いことで知られるミネラルウォーターである evian(伊藤園・伊藤忠ミネラルウォーターズ株式会社)、Contrex(株式会社ジュピターインターナショナルコーポレーション)を試料とした。

2. 2 調査内容および測定方法

検査方法告示に基づいた方法を用いて添加試料を同一日に 5 併行(自由度 4)で測定し、真度および併行精度を求め、内部標準法を用いた場合と絶対検量線法を用いた場合とで比較した。また試料の硬度を測定し、ABS の定量値に与える影響を調査した。ABS の各成分は液体クロマトグラフ質量分析計(島津製作所製 LCMS-8050)で測定した。試料の硬度は ICP 発光分光分析装置(Agilent 製 5110 ICP-OES)にて測定した。

表 1 LC-MS/MS の測定条件

分析機器	
液体クロマトグラフ	島津製作所 Nexera X2
質量分析計	島津製作所 LC-8050
分析条件	
分析カラム	Inertsil C8-4HP (150 mm L. × 2.1 mm I.D., 3 μm)
カラムオープン温度	40°C
移動相A	0.2% ぎ酸
移動相B	アセトニトリル
移動相条件	A/B = 35/65
流速	0.2 mL/min
注入量	1 μL
イオン化条件	ESI (ネガティブモード)
モニターイオン(m/z)	C10 297.15 > 183.00(定量) 297.15 > 119.00(確認) C11 311.15 > 183.00(定量) 311.15 > 119.00(確認) C12 325.20 > 183.00(定量) 325.20 > 119.00(確認) C13 339.20 > 183.00(定量) 339.20 > 119.00(確認) C14 353.20 > 183.00(定量) 353.20 > 119.00(確認) ¹³ C6 331.00 > 189.00(定量) 331.00 > 176.00(確認)

3. 結果および考察

3. 1 調査地点およびミネラルウォーターの全硬度、Ca 硬度

今回調査した 46 地点の全硬度の平均値は 61 mg/L であった。堀らの研究グループによると、調査内での全硬度の全国平均は 48.9 mg/L であり²⁾、それと比較して約 25 %高いという結果であった。

また Contrex は全硬度が 1400 mg/L と他の試料と比べて非常に高い結果が得られた。

3. 2 ABS 前処理工程での試験溶液の様子

検査方法告示において LCMS 法の前処理工程は、試料にアセトニトリルを 1:1 の割合で混合して試験溶液とし、測定機器に注入することとなっている。今回調査でこの工程においてアセトニトリルを混合した際、Contrex には白色沈殿が観察された。これは Contrex に多量の溶存成分が存在しており、低極性溶媒であ

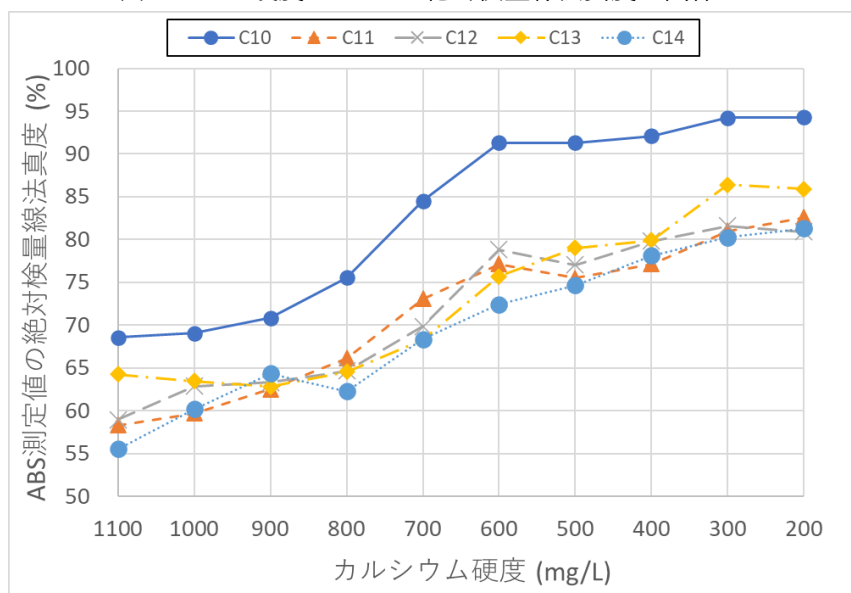
るアセトニトリルを水中に加えたことで溶存成分の溶解度が低下した結果生成したものと考えられる。

3. 3 LCMS 法における ABS 測定値の内部標準法と絶対検量線法の比較および絶対検量線法の適用可能性

それぞれの試料において ABS 測定値の真度および併行精度を測定した結果、内部標準法は絶対検量線法に比べ真度が全体的に良化する傾向がみられた。また併行精度は全ての条件で水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン（以下ガイドラインと表記）の目標値を達成したが、真度については高い硬度をもつ Contrex が絶対検量線法において目標値を達成できなかった。

この原因は主に Ca 硬度が高いことであると推測し、Contrex (Ca 硬度 1100 mg/L) を段階的に希釈した試料で ABS の測定を行い、どの程度の Ca 硬度であれば絶対検量線法においてガイドラインの目標値を達成できるのか調査を行った。その結果を図 1 に示す。Ca 硬度 600 mg/L 以下でガイドラインの目標値をすべての成分で達成することが確認された。よって今回調査の条件下では Ca 硬度 600 mg/L 以下であることが絶対検量線法を用いる判断の目安といえる。また検液の様子をみると、Ca 硬度 1100 mg/L から 700 mg/L には白色沈殿が目で確認され、600 mg/L 以下では確認されなかった。これらのことから、アセトニトリルの添加により白色沈殿を生成しないことが、ある程度 ABS 測定に絶対検量線法を用いてよいかどうかの目安となると推察される。

図 1 Ca 硬度と ABS の絶対検量線法真度の関係



4. まとめ

- (1) 熊本県内 46 地点の上水または井水の硬度等を測定し、県内試料の硬度が全国平均と比べて約 25 % 高いことを確認した。
- (2) ABS の LCMS 法において、調査した県内の 46 試料全てで絶対検量線法でもガイドラインの目標値を達成した。
- (3) 絶対検量線法の適用可能性を調べるために、evian および Contrex を用いて同様の調査を行った結果、絶対検量線法において evian はガイドラインの目標値を達成した一方で、非常に高い Ca 硬度をもつ Contrex はガイドラインの目標値を達成しなかった。
- (4) Contrex を段階的に希釈して絶対検量線法の適用範囲を調査した結果、本調査の条件において Ca 硬度 600 mg/L 以下でガイドラインの目標値を達成することを確認した。この結果は試験溶液の白色沈殿の有無と相関があり、白色沈殿を生成しないことが絶対検量線法適用の目安となると推察された。

5. 参考文献

- 1) 古川浩司, 川口寿之, 工藤清惣, 中澤智子, 山田悠貴, 船坂隼三, 奥村明雄 (2017). 内部標準物質を用いた LC/MS/MS による水道水中の陰イオン界面活性剤の直接注入法. 環境科学会誌, 30(1), 1-10
- 2) Mayumi Hori, Katsumi Shozugawa, Kenji Sugimori, Yuichiro Watanabe (2021). Scientific Reports, 11, 1-3, Article number: 13546 (2021)