

Application News

No. L535

高速液体クロマトグラフィー

陰イオン界面活性剤の高速分析

上水（水道水）中の陰イオン界面活性剤の定量には、C10～C14の各種分岐型を含む混合標準液を分析して得られる約20本のピークを、各炭素数ごとに分類し、それらの面積値の合計（面積和）を利用します。陰イオン界面活性剤の分離カラムには、(1)炭素数ごとの分岐型を認識し、多数のピークを検出するカラムと(2)炭素数ごとの分岐型を認識せず、1本のピークとして検出するカラムがあります。

一方で、水質基準に関する省令¹⁾において、陰イオン界面活性剤の検査方法は固相抽出ー高速液体クロマトグラフ法が採用されており、基準値は5成分合計で0.2 mg/Lとされています。その検査方法で、分離カラムは「内径4.6 mmで、長さ15～25 cmのステンレス管に、オクタデシルシリル基を化学結合した粒径が3～5 μmのシリカゲルを充填したもの又はこれと同等以上の分離性能を有するもの」が指定されています。²⁾当該省令で指定されているカラムは、上述の(1)のカラムに該当します。

アプリケーションニュース No. L477B では、Shim-pack™ VP-ODS カラム（内径4.6 mm、長さ25 cm、粒径5 μm）を用いましたが、本稿では、Shim-pack FC-ODS カラム（内径4.6 mm、長さ15 cm、粒径3 μm）を用いた例をご紹介します。また、高速高分離カラム Shim-pack XR-ODS II（内径3.0 mm、長さ10 cm、粒径2.2 μm）を用いた高速分析例もご紹介します。

N. Iwata

■ 陰イオン界面活性剤の分析

分析システムには Prominence™-i を用いました。図1に陰イオン界面活性剤標準液（各10 mg/L、5成分合計で50 mg/L）の分析結果を、表1にその分析条件を示します。この濃度は水質検査方法で提示されている前処理操作（固相抽出により検水を250倍に濃縮する）を行った際の基準値濃度に相当します。

既報の VP-ODS カラムを用いた場合には、溶出に約20分かかっていましたが、粒径3 μmの FC-ODS カラムを用いることで、各炭素数ごとの分離を保ちつつ約10分で全ての成分を溶出できました。

表1 分析条件 (FC-ODS)

System	: Prominence-i
Column	: Shim-pack FC-ODS (150 mm L. × 4.6 mm I.D., 3 μm)
Flow rate	: 1.0 mL/min
Mobile phase	: Water/Acetonitrile=35/65 (v/v) containing 0.1 mol/L Sodium perchlorate
Column temp.	: 40 °C
Injection volume	: 20 μL
Detection	: RF-20A, Ex at 221 nm, Em at 284 nm

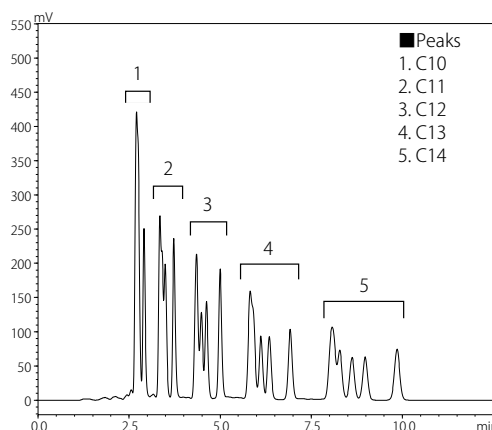


図1 陰イオン界面活性剤標準液のクロマトグラム (FC-ODS)

■ 陰イオン界面活性剤の高速分析

分析システムや配管、移動相は前項と同じもので、分析カラムを高速高分離カラムへ変更しました。図2に陰イオン界面活性剤標準液（各10 mg/L、5成分合計で50 mg/L）の分析結果を、表2にその分析条件を示します。

粒径2.2 μmの XR-ODS II カラムを用いることにより、約5分で全成分を溶出でき、各炭素数ごとの分離も確保できました。

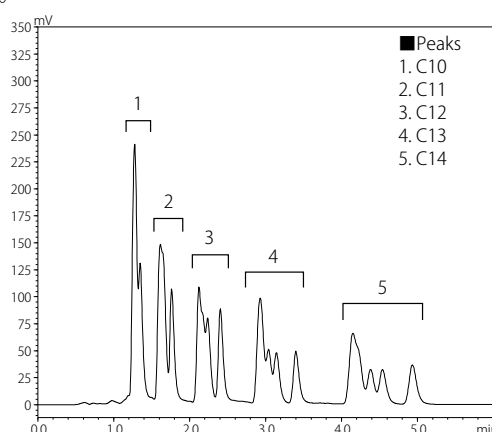


図2 陰イオン界面活性剤標準液のクロマトグラム (XR-ODS II)

表2 分析条件 (XR-ODS II)

System	: Prominence-i
Column	: Shim-pack XR-ODS II (100 mm L. × 3.0 mm I.D., 2.2 μm)
Flow rate	: 0.7 mL/min
Mobile phase	: Water/Acetonitrile=35/65 (v/v) containing 0.1 mol/L Sodium perchlorate
Column temp.	: 40 °C
Injection volume	: 5 μL
Detection	: RF-20A, Ex at 221 nm, Em at 284 nm

■ 検量線

検量線作成用の標準液は、市販の陰イオン界面活性剤混合標準液（C10～C14を各1 mg/mL含む）をメタノールで希釈することにより調製しました。図3に Shim-pack FC-ODS カラム、Shim-pack XR-ODS II カラムにおける、各0.5～10 mg/L（検水濃度としては、各0.002～0.04 mg/L）の検量線を、表3には調製した濃度における誤差率を示します。いずれの炭素数においても寄与率0.9999以上、かつ、いずれの濃度においても誤差率10%以内の正確さであることが確認できました。

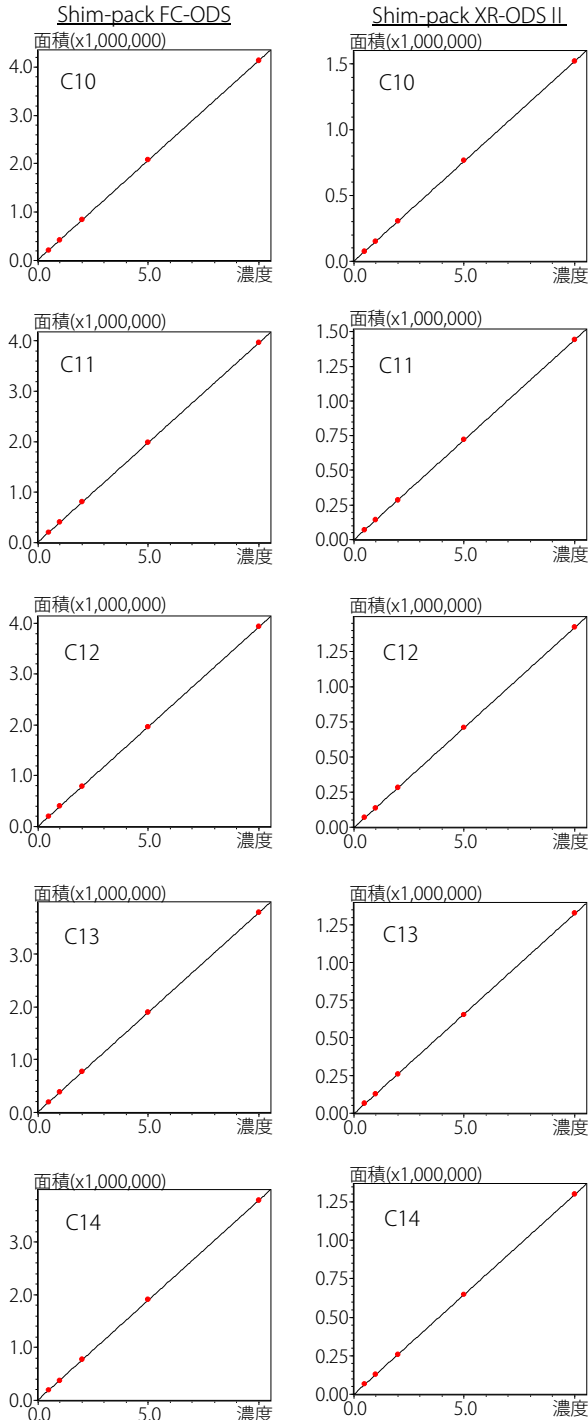


図3 検量線

（左：Shim-pack FC-ODS カラム、右：Shim-pack XR-ODS II カラム）

表3 各濃度での誤差率 (%)

Shim-pack FC-ODS	C10	C11	C12	C13	C14
0.5 mg/L	4.95	2.53	1.04	2.73	3.52
1.0 mg/L	0.97	0.49	0.22	1.51	1.29
2.0 mg/L	1.40	1.04	0.6	1.58	0.99
5.0 mg/L	0.40	0.01	0.27	0.05	0.50
10 mg/L	0.13	0.03	0.04	0.05	0.14

Shim-pack XR-ODS II

Shim-pack XR-ODS II	C10	C11	C12	C13	C14
0.5 mg/L	2.93	0.53	1.89	4.89	1.67
1.0 mg/L	0.42	0.78	2.40	0.68	0.15
2.0 mg/L	0.15	0.13	0.80	0.56	0.40
5.0 mg/L	0.61	0.30	0.01	0.82	0.11
10 mg/L	0.15	0.07	0.01	0.21	0.04

■ ピーク面積の併行精度

表4には、粒径の異なる2種類のカラムで、各0.5 mg/L および1.0 mg/L 含む標準液を6回繰り返し分析した時の面積の相対標準偏差を示します。各0.5 mg/L（検水濃度としては、基準値の1/20濃度）、各1.0 mg/L（同、基準値の1/10濃度）共に、相対標準偏差1%以下の結果が得られました。

表4 6回繰り返し分析における面積の相対標準偏差 (%)

Shim-pack FC-ODS	C10	C11	C12	C13	C14
0.5 mg/L	0.30	0.48	0.55	0.60	0.81
1.0 mg/L	0.21	0.24	0.21	0.38	0.51

Shim-pack XR-ODS II

Shim-pack XR-ODS II	C10	C11	C12	C13	C14
0.5 mg/L	0.52	0.59	0.54	0.56	0.84
1.0 mg/L	0.41	0.24	0.50	0.52	0.38

■ まとめ

Prominence-iに蛍光検出器 RF-20A を接続し、配管や検出器セルは標準仕様の状態で高速化を検討しました。

本稿で分析に用いた FC-ODS カラムは、水質基準に準拠していながら、既報の VP-ODS カラムを用いた場合に比べ、約1/2の時間で全成分を溶出可能となりました。さらに、XR-ODS II カラムを用いることで、分析時間を約1/4に短縮できました。

なお、いずれの分析カラムにおいても、検量線の直線性、濃度誤差率およびピーク面積の併行精度は良好でした。

【参考文献】

- 1) 厚生労働省令第101号（平成15年5月30日）、[一部改正 厚生労働省令第29号（平成27年3月2日）]
- 2) 厚生労働省告示第261号（平成15年7月22日）、[一部改正 厚生労働省告示第138号（平成30年3月28日）]

Shim-pack および Prominence は、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。