

一対多型校正による JCSS 陰イオン界面活性剤 標準液の開発と水道法関連分析への活用

発 表 者：田原 佳子（化学標準部門）

1. 背景及び目的

化学標準部は、計量法トレーサビリティ制度(JCSS)に基づく標準物質(標準ガス・標準液)の指定校正機関として指定されており、日本における国家計量標準である特定標準物質(特定標準ガス・特定標準液)の製造及び維持管理を行うとともに、登録事業者が使用する特定二次標準物質の濃度の校正(値付け)を実施している。登録事業者は、この特定二次標準物質を用いて実用標準物質の濃度を校正(値付け)し、一般ユーザーへ向けて供給している。JCSS により供給される実用標準液(JCSS 標準液)は、国際単位系(SI)にトレーサブルな濃度が付与された信頼性の高い標準物質であり、様々な分析の現場で使用されている。また、その活用の一つとして、水質基準に関する省令の規定に基づき環境大臣が定める方法¹⁾(告示法)における使用も認められている。告示法において機器分析による評価を行う水質基準項目は 44 項目あり、そのうち 43 項目の測定に対応する JCSS 標準液は 2020 年度までに供給が開始されていた。しかしながら、残る 1 項目である陰イオン界面活性剤の測定に使用できる JCSS 標準液は、技術的な課題が多く、未供給の状況にあった。

陰イオン界面活性剤は、高い洗浄力及び優れた乳化・分解性を持つという特性から家庭用洗剤、工業用洗浄剤等として広く用いられており²⁾、動物及び植物に対する毒性は比較的弱いものの、排水などを通じて環境中に放

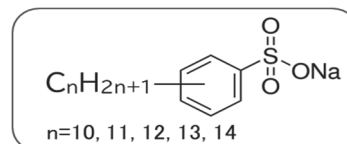


図 1 アルキルベンゼン
スルホン酸ナトリウム (ABS)

出されることで河川、湖沼等の環境水の発泡や水質低下を引き起こすことが懸念されている³⁾。このため、環境基本法に基づく水生生物の保全に係る水質環境基準値⁴⁾及び水道法に基づく水質基準値⁵⁾が定められている。陰イオン界面活性剤の測定では、主に 5 種類のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS) の混合標準液が用いられる。これら 5 種類の ABS (デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム:10C-ABS、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム:11C-ABS、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム:12C-ABS、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム:13C-ABS 及びテトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム:14C-ABS) は、アルキル基を構成する炭素数が 1 ずつ異なる類似した化学構造を持つ化合物群である(図 1)。さらに、アルキル基の炭素数が同じ ABS においても、アルキル基の分岐状態及びアルキル基のベンゼン環への結合位置等が異なる異性体が複数存在する。このように、陰イオン界面活性剤混合標準液は各々が異性体混合物で

ある成分を複数混合した標準液であるが、現在の分析技術では、これら個々の異性体について全てを区別し、定性・定量することは難しい。そのため、標準液の各成分に対する計量トレーサビリティの確保方法及び精確な値付け方法の確立が重要な課題であった。

そこで、国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センターとの CERI 提案型共同研究のもと、本報告における開発を行った。開発では、値付けすべき ABS 成分を明確にし、一つの物質を基準として複数成分の値付けを実施する一対多型校正を利用した同一炭素数の ABS の総濃度を SI トレーサブルに定量する技術を構築した。さらに、混合標準液(特定標準液)から混合標準液(特定二次標準液)への値付けにおける各 ABS 成分の精確な値付け技術を確立した。これにより、SI へのトレーサビリティが確保された、濃度の精確な陰イオン界面活性剤 5 種混合標準液の JCSS による供給が可能となったので報告する。

2. 標準液成分と計量トレーサビリティの確保

2.1 定量対象とする成分

JCSS により供給する陰イオン界面活性剤混合標準液に含まれ、値付けが必要な成分は、アルキル基の炭素数が 10~14 の 5 種類の ABS である。各成分の濃度は、ABS ごとに、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムに加えてアルキル基が分岐した異性体も含めた同一モル質量の物質の濃度の総和として付与することとした。

2.2 標準液の供給体系及び計量トレーサビリティ

陰イオン界面活性剤混合標準液について、JCSS 標準液として市販されるまでの供給体系及び各工程を図 2 に示す。

特定標準液は、アルキル基の炭素数が 10~14 であり、直鎖を主成分とする 5 種類の ABS を原料物質として使用し、質量比混合法により調製した 5 種混合標準液とした。各 ABS の原料物質の濃度は、4-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(12C-LAS)標準液を基準物質とした一対多型校正により決定する。

高速液体クロマトグラフ-UV 検出法(HPLC-UV)を応用したモル質量補正 HPLC-UV 法により、各 ABS の原料物質中の異性体混合物の総量濃度を値付ける。また、12C-LAS 標準液の濃度は、SI トレーサブルな純度が付与された 1,4-ビス(トリメチルシリル)ベンゼン- d_4 (1,4-BTMSB- d_4)を基準として ^1H を用いた定量核磁気共鳴分光法(^1H -qNMR)により

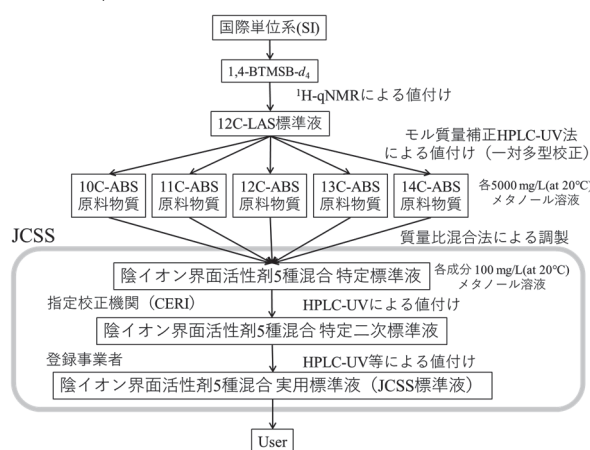


図2 陰イオン界面活性剤混合標準液の供給体系及び各工程

決定するため、陰イオン界面活性剤 5 種混合特定標準液の各成分の濃度は SI へのトレーサビリティが確保される。

特定標準液の濃度を基準として値付けられる特定二次標準液は、アルキル基の炭素数が 10~14 である直鎖を主成分とする 5 種類の ABS の混合標準液である。特定二次標準液の各成分の濃度は、特定標準液を用いて、HPLC-UV により同一モル質量の異性体混合物の総量の濃度として付与する。

JCSS 標準液の製造者である登録事業者において、特定二次標準液を基準として値付けられた標準液が、JCSS 標章付きの証明書とともにユーザーへ供給される。

3. 開発の内容

3.1 5 種類の原料物質の濃度決定

一対多型校正による基準物質からの 5 種類の原料物質の濃度決定には、モル質量補正 HPLC-UV 法を確立して採用した。検討段階において、各 ABS のそれぞれの異性体と 12C-LAS の UV 吸収スペクトルが類似していることが明らかとなった。そこで、ABS のアルキル基の炭素数の違いや各異性体間の化学構造の差異等に関わらず、HPLC-UV の測定における感度が同等であるとみなし、測定により得られたピーク面積値を各成分のモル質量で補正することとした。この方法により、12C-LAS から各 ABS 中の同一モル質量の異性体混合物の総量の濃度を値付けた。クロマトグラム例を図 3 に示す。

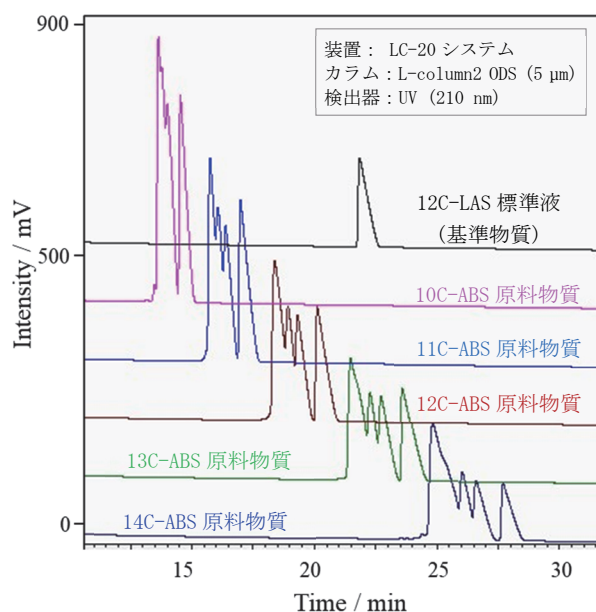


図 3 原料物質の濃度決定時のクロマトグラム例

3.2 特定標準液による特定二次標準液の校正(値付け)

特定二次標準液の値付けは、特定標準液を基準とした HPLC-UV による 1 点検量線法で行った。測定条件の最適化により各成分及び各異性体由来のピークの分離改善を行ったが、一部、分離が十分ではないピークがあった。この部分については、各 ABS の原料物質である単成分溶液を測定したクロマトグラムから、ピークの

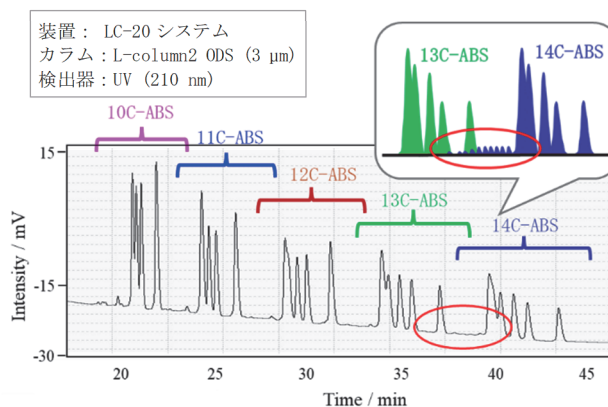


図 4 混合標準液の値付け時のクロマトグラム例

重なる部分の面積値の比率を求め、その比率をもとに混合標準液のクロマトグラムにおける面積値を補正し、混合標準液に含まれる各成分の正しい面積値を算出した。クロマトグラム例を図 4 に示す。

3.3 不確かさの評価

特定標準液により値付けた特定二次標準液の濃度の不確かさを算出した。不確かさは、基準物質の濃度、一对多型校正の方法由来、原料物質の濃度測定の一連の繰り返し、特定標準液の調製、特定標準液の均質性、特定標準液の保存安定性及び特定二次標準液の校正(値付け)の各不確かさについて評価した。これらの不確かさを合成した結果、特定標準液により値付けた特定二次標準液の濃度の相対標準不確かさは、拡張不確かさ($k=2$)として 10C-ABS が 4.4 %、11C-ABS が 4.2 %、12C-ABS が 4.3 %、13C-ABS が 4.6 %、14C-ABS が 4.3 %であり、いずれの成分についても 5 %以内であった。

4. おわりに

SI トレサブルな 12C-LAS 標準液を共通の基準物質として用いた一对多型校正による 5 種類の ABS の原料物質の濃度決定方法を確立した。また、陰イオン界面活性剤 5 種混合特定標準液の各成分について濃度のトレサビリティを確保した。さらに、混合標準液から混合標準液への濃度校正(値付け)では、原料物質溶液のクロマトグラムから得た面積値の比率を利用した補正算出により、混合標準液中の各 ABS 成分の濃度について精確な値付けを行う技術を確認した。これにより、計量トレサビリティの確保された濃度の精確な JCSS 陰イオン界面活性剤混合標準液の供給が可能となった。また、この結果、告示法において機器分析による評価を行う 44 項目の水質基準項目の測定に対応した全ての JCSS 標準液の供給が実現された。自己調製を行うよりも簡便であり、濃度の信頼性の高い JCSS 標準液を、ぜひ測定にご活用いただきたい。

(本報告内容を含む論文を、現在、分析化学誌に投稿中である。)

5. 参考文献

- 1) 平成 15 年 7 月 22 日厚生労働省告示第 261 号(最終改正 令和 7 年 3 月 26 日環境省告示第 25 号) “水質基準に関する省令の規定に基づき環境大臣が定める方法”
- 2) 市場有子, ぶんせき, 2018, 4, 154-155.
- 3) 前田絵梨子ほか, 環境化学, 2006, 16(2), 239-248.
- 4) 昭和 46 年 12 月 28 日環境庁告示第 59 号(最終改正 平成 25 年 3 月 27 日環境省告示第 30 号) “水質汚濁に係る環境基準について”
- 5) 平成 15 年 5 月 30 日厚生労働省令第 101 号(最終改正 令和 6 年 3 月 29 日厚生労働省令第 65 号) “水質基準に関する省令”