

## Agilent 8890 GC/5977B GC/MSD 複合システムを用いた飲料水メソッドの エンドリンと DDT の安定性の研究

### 著者

Angela Smith Henry, Ph.D.  
Agilent Technologies, Inc.

### はじめに

有機塩素系農薬のエンドリンと 4,4'-DDT は、ガスクロマトグラフ (GC) システムの流路の不活性度と清浄度の測定に使用されています。活性点、マトリックス、セプタムかす、高温が原因となって、特に注入口では 4,4'-DDT が 4,4'-DDE や 4,4'-DDD に分解されることがあります。同様の条件で、エンドリンからエンドリンケトンおよびエンドリンアルデヒドへの異性化も生じることがあります<sup>1, 2, 3</sup>。化合物が、マトリックス、セプタムかす、不活性化されていない金属などの活性表面にさらされると、一般的に 4,4'-DDT の分解が生じます<sup>4</sup>。エンドリンは温度の影響を受けやすく、触媒の使用または不使用に関係なく異性化する可能性があります<sup>5, 6</sup>。

定量分析の前に機器の不活性度を確認するために、米国環境保護庁 (US EPA) ではエンドリンと 4,4'-DDT の試験を組み合わせたメソッドを規定しています。US EPA メソッド 525.2 は、エンドリンまたは 4,4'-DDT の分解限度を 20 % 以下と定めています<sup>7</sup>。US EPA メソッド 525.3 は、4,4'-DDT の分解限度を同じく 20 % 以下と定めています<sup>8</sup>。中国の規格であるメソッド HJ 699-2014<sup>9</sup> は、エンドリンおよび 4,4'-DDT の分解限度を同じく 20 % 以下としています。この分解限度を超えた場合は、システムを分析に使用する前に必ずメンテナンスを行わなければなりません。以前のアプリケーションノートでは、このメソッドを使用して他の Agilent GC システムの性能を検証してきました<sup>10</sup>。

本アプリケーションノートでは、Agilent 8890 GC が US EPA メソッド 525.2 およびメソッド 525.3 に基づく機器性能のチェック基準や、飲料水の品質に関する他の内部基準を満たすことを実証します。

## 実験方法

### 機器と消耗品

- Agilent 8890 GC
- 不活性 EI イオン源を搭載した Agilent 5977B MSD
- Agilent 7650A 自動液体サンブラ
- Agilent J&W DB-8270D  
30 m × 0.25 mm × 0.25 μm カラム  
(部品番号 122-9732)
- Agilent ウルトライナートライナ、  
シングルテーパ、スプリットレス  
(部品番号 5190-2292)
- Agilent 注入口用セプタム、高性能  
グリーン、ノンスティック、11 mm  
(部品番号 5183-4759、50 パック用)
- Agilent ALS シリンジ、ブルーライン、  
10 μL、PTFE-チップ付きプランジヤ  
(部品番号 G4513-80203)
- Agilent A-Line スクリューバイアル、  
認定、茶色、100 個  
(部品番号 5190-9590)
- Agilent 不活性化バイアルインサート、  
5.6 × 30 mm、250 μL、100 個  
(部品番号 5181-8872)
- Agilent スクリューキャップ、  
PTFE/シリコン/PTFE セプタム、  
キャップサイズ: 12 mm、500 個  
(部品番号 5185-5862)

表 1 に詳細なパラメータを示します。GC と質量分析システム (MS) のパラメータは、EPA メソッド 525.2 のガイドラインと、HJ 699-2014 や EU 水政策枠組み指令<sup>11</sup> に対応しています。

### サンプル前処理

機器性能チェック (IPC) 溶液の前処理では DFTPP、4,4'-DDT、エンドリン (GCM-160A、アジレント製、旧 ULTRA Scientific) の標準溶液を希釈し、塩化メチレン (DCM) 中で 5 ng/μL の濃度に行いました。

表 1. GC および MSD 機器の条件

パラメータ	設定値
注入量	1 μL
インレット	スプリット/スプリットレス、200 °C パルスドスプリットレス、1 分間 50 psi 1 分で 50 mL/min でバージ 標準セプタムバージ
カラム温度プログラム	40 °C (1 分間保持)、25 °C/min で 160 °C まで昇温 (3 分間保持)、 6 °C/min で 312 °C まで昇温
キャリアガスと流量	ヘリウム、1.2 mL/min、定流量
トランスファライン温度	270 °C
イオン源温度	300 °C
四重極温度	180 °C

## 結果と考察

繰り返しセクションを伴う一連の注入を実行しました。酢酸エチルを 1 回ブランク注入した後、IPC 溶液を 5 回注入しました。その後、10 回のブランク酢酸エチル注入と 3 回の IPC 注入のセットを、ブランク注入が 310 回となるまで繰り返しました。最後に、IPC 溶液を 5 回注入し、合計で 412 回の注入を実行しました。IPC 溶液を注入するたびに、メソッド 525.2 の所定の方法で 4,4'-DDT とエンドリンの分解率を計算しました。また、すべての IPC 溶液の注入で、EPA メソッド 525.2 のイオン比基準を基にチューニングの安定性も検証しました。それぞれの注入で、DFTPP のチューニング基準を満たしていました。

図 1 に、注入回数に対する平均分解率を示します。エラーバーは標準偏差の計算値を表しています。いずれの化合物でも、各測定 of 分解率の計算結果が 20 % の限界を大幅に下回りました。すべての測定結果で、平均分解率はエンドリンが 5.95 %、4,4'-DDT が 0.54 % で、平均分解率の合計は 6.50 % でした。

図 2 は、最初と最後の ICP 溶液注入を比較したものです。2 つのクロマトグラムは類似しています。19.1 分のピークは、暫定的に DFTPP の酸化副生成物であると特定されました。DFTPP は酢酸エチル中よりも DCM 中の方が安定するため<sup>8</sup>、DFTPP の酸化生成物は残留した洗浄溶媒 (酢酸エチル) の干渉によって生じた可能性があります。あるいは、自動液体サンブラでのサンプルの待機中に、室温で光や空気にさらされたため生じた可能性があります。

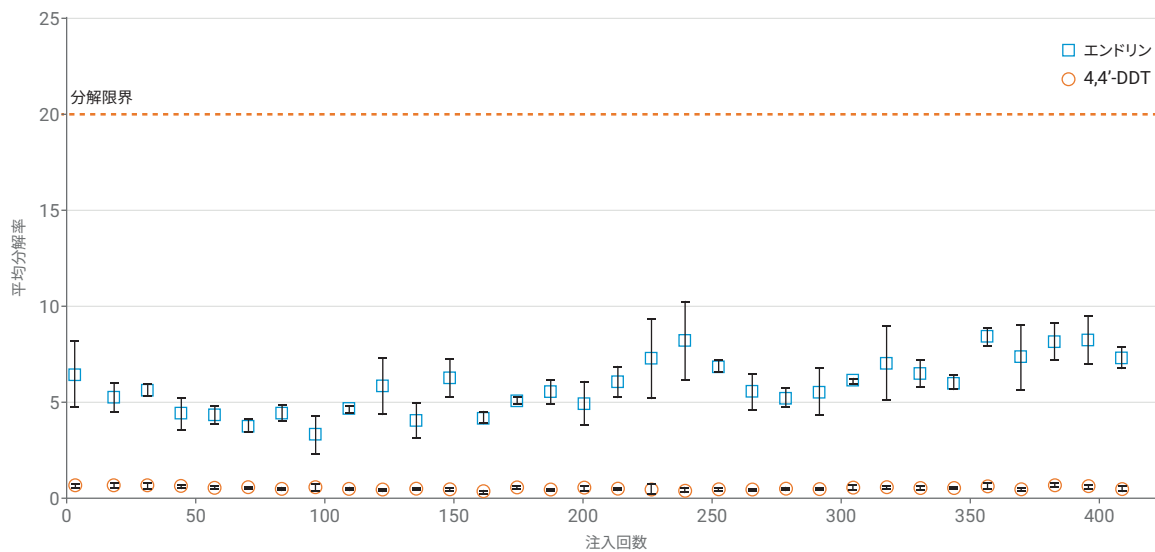


図 1. 4,4'-DDT とエンドリンの分解率の測定結果

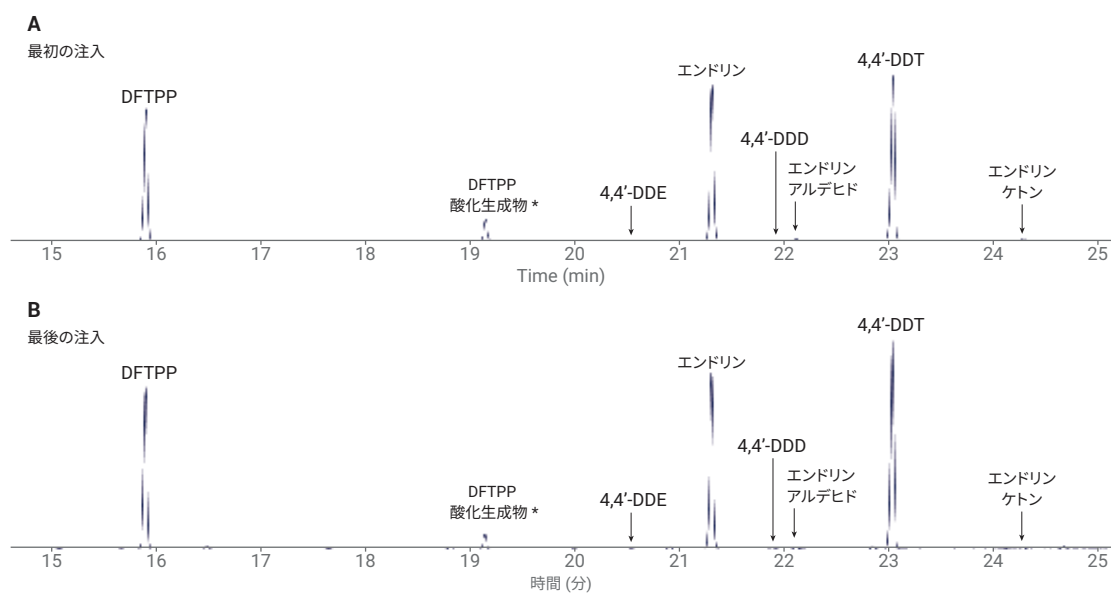


図 2. IPC 溶液の最初と最後の注入から得られたトータルイオンクロマトグラム

## 結論

8890 GC は、エンドリンと 4,4'-DDT の試験において、注入口から検出器までの優れた流路不活性度を示しました。このシステムは次の規格で規定されているシステムの不活性度基準を十分に満たしています。

- US EPA メソッド 525.2
- US EPA メソッド 525.3
- National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China HJ 699-2014
- EU 水政策枠組み指令

## 参考文献

1. Grob, K. Split and Splitless Injections for Quantitative Gas Chromatography; Wiley-VCH:Weinheim, **2003**, p. 134.
2. Wylie, P. L. Using Electronic Pressure Programming to Reduce the Decomposition of Labile Compounds During Splitless Injection, *HRC J. High Resolut. Chromatogr.* **1992**, *15*, 763–768.
3. Westland, J.; Organtini, K.; Dorman, F. L. Evaluation of Lifetime and Analytical Performance of Gas Chromatographic Inlet Septa for Analysis of Reactive Semivolatile Organic Compounds. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1239*, 72–77.
4. Gryglewicz, S.; Piechocki, W. Conversion Pathways of DDT and Its Derivatives during Catalytic Hydrodechlorination. *Polish J. of Environ. Stud.* **2010**, *19(4)*, 715–721.
5. Phillips, D. D.; et al. Thermal Isomerization of Endrin and Its Behavior in Gas Chromatography; *J. Agric. Food Chem.* **1962**, *10(3)*, 217–221.
6. Fukunaga, T.; Clement, R. A. Thermal and Base-Catalyzed Isomerization of Birdcage and Half-Cage Compounds, *J. Org. Chem.* **1997**, *42(2)*, 270–274.
7. Munch, J. W. Method 525.2: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/ Mass Spectrometry. *United States Environmental Protection Agency, Department of Water*, **1995**.
8. Munch, J. W.; et al. Method 525.3: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column gas chromatography/ mass spectrometry. *United States Environmental Protection Agency*, **2012**.
9. Water quality-Determination of organochlorine pesticides and chlorobenzenes-gas chromatography mass spectrometry. *National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China: HJ699-2014*, **2014**.
10. Endrin and DDT Stability Study for Drinking Water Method EPA 525.2 on the Intuvo. *Agilent Technologies Application Brief*, publication number 5991-9277EN, **2018**.
11. Directive 2000/60/EC of the European Parliament. *Official Journal of the European Communities* **2000**.

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタマコンタクトセンター

**0120-477-111**

**email\_japan@agilent.com**

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2018

Printed in Japan, December 19, 2018

5994-0444JAJP