

Agilent 焼結ガラスフリットライナを用いた ガスクロマトグラフィー / 質量分析法による 半揮発性有機化合物の分析

著者

Angela Smith Henry, PhD
Agilent Technologies, Inc.

概要

ガスクロマトグラフィー / 質量分析 (GC/MS) は、環境マトリックス中の半揮発性有機化合物の分析において重要な役割を果たしています。土壌または廃水マトリックスなど、多くの非揮発性化合物が含まれる一部の複雑な環境マトリックスについては、GC/MS システムの寿命を延ばしダウンタイムを低減する上で、ライナの選択がきわめて重要です。Agilent 焼結ガラスフリットライナなら、注入口メンテナンスを実施するまで GC/MS システムを長期にわたり使用でき、優れた再現性を得られます。

はじめに

GC/MS は、半揮発性有機化合物 (SVOC) の分析のための選抜された分析手法です¹。政府の規制機関は、環境および産業マトリックスの汚染物質として同定される SVOC の測定に関してメソッドや性能基準を規定しています。例えば、米国環境保護庁 (U.S. EPA) メソッド 8270 (バージョン 8270D および 8270E) には、GC/MS 分析に適した固形廃棄物、土壌、空気、水の抽出物中の 200 種類以上の化合物のリストが記載されています^{2, 3}。メソッド 8270 には、酸性、塩基性、中性化合物の複数の成分クラスタイプにまたがる SVOC や多環芳香族炭化水素 (PAH) が含まれています。また、このメソッドでは、SVOC を定量分析するための詳細な仕様と要件も規定されています。

GC 注入口ライナは、GC/MS における重要な消耗品です。クリーンで不活性な GC/MS システムの保持は注入口、特にライナ付き注入口から始まります。不活性化されたライナを使用することで、注入口内でのピーク劣化を防ぎ、さい先の良いスタートを切ることができます。不活性パッキング付きのライナを選択すると、より適切な気化を実現する大きな表面が得られ、土壌のような複雑で非揮発性のマトリックスから GC カラムと MS イオン源を保護できます。一般的に使用されるパッキングの 1 つがガラスウールです。しかし、ライナ内のガラスウールは、ライナ寿命を通じて活性点を再作成して、ピークレスポンスの低下や 4,4'-DDT などの反応性の高い化合物の分解を引き起こすことがあります。焼結ガラスフリットライナは、ガラスウールライナと同程度の気化スペースや複雑な非揮発性マトリックスに対する保護を提供しますが、ウールの破損に起因するピークレスポンスの損失の可能性を低減します。

このアプリケーションノートでは、焼結ガラスフリットライナがその交換まで長期にわたり使用できること、また複数のライナにわたって優れた再現性を保持する能力があることを示します。このため、複数回のライナ交換とカラムトリミングにわたって同じ検量線を使用できます。

実験方法

酸性、塩基性、中性の化合物の代表的な混合物と、ニトロフェノールから PAH までのさまざまな化合物クラスで構成される混合物を生成するため、97 種類のターゲット化合物とサロゲート化合物を含む標準原液のセットを選択しました。分析対象物の回収とキャリブレーションには、6 種類の重水素化 PAH の内部標準混合物を使用しました。標準原液を混合してジクロロメタンで希釈し、200 µg/mL の分析用標準を作成しました。次にこの分析用標準を希釈して、公称濃度 0.1、0.2、0.5、0.8、1、2、5、10、20、35、50、75、100 µg/mL のキャリブレーション標準用のターゲット化合物とサロゲート化合物を作成しました。内部標準を、各キャリブレーション標準に濃度レベル 40 µg/mL で追加しました。表 1 は実験で使用した化合物のリストです。表 1 の化合物番号はターゲット化合物とサロゲート化合物の溶出順序に基づいています。内部標準については溶出順ではなく、表の最後にまとめて記載しています。化合物番号はグラフをシンプルにするために割り当てました。

ベンジジン、ペンタクロロフェノール、4,4'-ジクロロジフェニルトリクロロエタン (4,4'-DDT)、デカフルオロジクロロジフェニルトリクロロエタン (DFTPP) を 25 µg/mL で含む混合物のチューニング標準使用して、MS キャリブレーションおよびチューニング設定を得ました。

メソッド 8270 分析のためにジクロロメタンで抽出した土壌抽出化合物の混合物は、ラボで通常見られる代表的なマトリックス残留物ですが、今回は ESC Lab Sciences から購入しました。

表 1. ターゲット化合物、サロゲート化合物、内部標準

No.	化合物
1	N-ニトロソジメチルアミン
2	2-ピコリン
3	メタンスルホン酸メチルエステル
4	2-フルオロフェノール (サロゲート)
5	メタンスルホン酸エチルエステル
6	フェノール-d ₅ (サロゲート)
7	フェノール
8	アニリン
9	ビス(2-クロロエチル)エーテル
10	2-クロロフェノール
11	1,3-ジクロロベンゼン
12	1,4-ジクロロベンゼン
13	ベンジルアルコール
14	1,2-ジクロロベンゼン
15	2-メチルフェノール (o-クレゾール)
16	ビス(2-クロロ-1-メチルエチル)エーテル
17	アセトフェノン
18	p-クレゾール
19	N-ニトロソジ-n-プロピルアミン
20	ヘキサクロロエタン
21	ニトロベンゼン-D ₅ (サロゲート)
22	ニトロベンゼン
23	1-ニトロソピペリジン
24	イソホロン
25	2-ニトロフェノール
26	2,4-ジメチルフェノール
27	ビス(2-クロロエトキシ)メタン
28	安息香酸
29	2,4-ジクロロフェノール
30	1,2,4-トリクロロベンゼン
31	ナフタレン
32	2,6-ジクロロフェノール
33	m-クロロアニリン
34	ヘキサクロロブタジエン

No.	化合物
35	N-ニトロソジブチルアミン
36	4-クロロ-3-メチルフェノール
37	2-メチルナフタレン
38	ヘキサクロロシクロペンタジエン
39	1,2,4,5-テトラクロロベンゼン
40	2,4,6-トリクロロフェノール
41	2,4,5-トリクロロフェノール
42	2-フルオロピフェニル (サロゲート)
43	1-クロロナフタレン
44	2-クロロナフタレン
45	o-ニトロアニリン
46	フタル酸ジメチル
47	2,6-ジニトロトルエン
48	アセナフチレン
49	m-ニトロアニリン
50	アセナフテン
51	2,4-ジニトロフェノール
52	4-ニトロフェノール
53	ペンタクロロベンゼン
54	2,4-ジニトロトルエン
55	ジベンゾフラン
56	1-ナフタレンアミン
57	2,3,4,6-テトラクロロフェノール
58	2-ナフタレンアミン
59	フタル酸ジエチル
60	フルオレン
61	4-クロロフェニルフェニルエーテル
62	p-ニトロアニリン
63	2-メチル-4,6-ジニトロフェノール
64	ジフェニルアミン
65	アゾベンゼン
66	2,4,6-トリプロモフェノール (サロゲート)
67	フェナセチン
68	4-プロモフェニルフェニルエーテル

No.	化合物
69	ヘキサクロロベンゼン
70	ペンタクロロフェノール
71	4-アミノピフェニル
72	ペンタクロロニトロベンゼン
73	プロナミド
74	フェナントレン
75	アントラセン
76	フタル酸ジブチル
77	フルオランテン
78	ベンジジン
79	ピレン
80	p-テルフェニル-d14 (サロゲート)
81	p-ジメチルアミノアゾベンゼン
82	フタル酸ベンジルブチル
83	3,3-ジクロロベンジジン
84	ベンゾ[a]アントラセン
85	クリセン
86	フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)
87	フタル酸ジ-n-オクチル
88	ベンゾ[b]フルオランテン
89	7,12-ジメチルベンゾ[a]アントラセン
90	ベンゾ[k]フルオランテン
91	ベンゾ(a)ピレン
92	3-メチルコラントレン
93	ジベンズ[a,j]アクリジン
94	インデノ[1,2,3-cd]ピレン
95	ジベンズ(a,h)アントラセン
96	ベンゾ[ghi]ペリレン
97	1,4-ジクロロベンゼン-d4 (内部標準)
98	ナフタレン-d ₈ (内部標準)
99	アセナフタレン-d ₁₀ (内部標準)
100	フェナントレン-d ₁₀ (内部標準)
101	クリセン-d ₁₂ (内部標準)
102	ペリレン-d ₁₂ (内部標準)

機器と分析メソッド

Agilent 7890B GC をシングル MS 用流路で構成し、不活性 EI イオン源と 30 m の DB-8270D ウルトライナートカラムを接続しました。EPA 8270 に関する過去の実験では、9 mm ドローアウトプレート进行测试しました⁴。このテストを基に、今回の実験では 9 mm ドローアウトプレートの使用に焦点を当てました。表 2 に、使用した GC/MS 機器と消耗品をまとめています。GC および MSD メソッドパラメータ (表 3) は、約 24 分のメソッドを実現するために最適化したものです。同時に、異性体対に必要な分離能を保持しており、スキャン範囲やスキャン速度などのメソッドパラメータについて EPA 8270 ガイドラインにも準拠しています。EPA 8270 のテストには、アジレントのフリット付きウルトラライナートスプリットレスシングルテーパーライナを使用しました (図 1)。

装置構成

表 2. GC および MSD 機器および消耗品

パラメータ	設定値
GC	Agilent 7890 GC
MS	不活性 EI イオン源を搭載した Agilent 5977 GC/MSD
ドローアウトプレート	9 mm (部品番号 G3870-20449)
シリンジ	Agilent ブルーライン 10 µL PTFE-チッププランジャターバードシリンジ (G4513-80203)
カラム	Agilent DB-8270D ウルトライナート、30 m × 0.25 mm × 0.25 µm (部品番号 122-9732)
ライナ	Agilent ウルトライナートスプリットレスシングルテーパーライナ、フリット付き (部品番号 5190-5112)
注入口セプタム	Agilent 高性能グリーン、ノンスティックセプタム、11 mm (部品番号 5183-4759、50 バック用)
オートサンプラ	Agilent 7650A 自動液体サンプラ
バイアル	Agilent A-Line スクリューバイアル、認定、茶色、100 個 (部品番号 5190-9590)
バイアルインサート	Agilent 不活性化バイアルインサート、100 個 (部品番号 5181-8872)
バイアル用 スクリューキャップ	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)

分析条件

表 3. GC および MSD 機器の条件

パラメータ	設定値
注入量	1 µL
注入口	スプリット/スプリットレス、280 °C、 パルスドスプリットレス、0.6 分まで 30 psi、 0.6 分で 50 mL/min でバージ、 スイッチドセプタムバージ、3 mL/min
カラム温度プログラム	40 °C で 0.5 分間保持、 10 °C/min で 100 °C まで、 25 °C/min で 260 °C まで、 5 °C/min で 280 °C まで、 15 °C/min で 320 °C まで、2 分間保持
キャリアガスと流量	ヘリウム、1.30 mL/min、定流量
トランスファーライン温度	320 °C
イオン源温度	300 °C
四重極温度	150 °C
スキャン	35 ~ 500 m/z
ゲイン係数	0.4
スレッシュホールド	0
A/D サンプル	4



図 1. 焼結ガラスフリット付きウルトラライナートスプリットレスシングルテーパーライナ

結果と考察

メソッド 8270 では、サンプルを分析する前に、GC/MS が所定の試験に合格し、定量分析に対する適合性を示す必要があります。これは、データの用途が規制当局へのレポートである場合に特に重要です。この適合性試験では、DFTPP、4,4'-DDT、ペンタクロロフェノール、ベンジジンを含む DFTPP チューニング標準で、MSD のチューニングと流路の不活性度を評価します。DFTPP は、質量分析計でのイオン化機能と検出の適合性のチェックに用いました。4,4'-DDT の 4,4'-DDE および 4,4'-DDD への分解または損失によって、流路の不活性度をテストしました。ベンジジンおよびペンタクロロフェノール化合物も、システムの不活性度の調査に使用しました。ベンジジンのピークテーリングは塩基性活性作用を示し、酸性活性作用はペンタクロロフェノールのピークテーリングによって識別されます。メソッド 8270 の性能基準を満たさない場合、そのシステムは分析には不適切で、メンテナンスが必要です。

図 2 に、濃度 25 µg/mL でのチューニング標準液のクロマトグラムを示します。メソッド 8270D では濃度 50 µg/mL が推奨されていますが、感度の優れた機器であれば、より低い濃度でも使用可能との記述があります。今回の実験では、カラムのオーバーロードを避けるため、またピーク対称性測定にバイアスをかけないようにするため、25 µg/mL を選択しました。表 4 に、測定した DFTPP イオン比と、メソッド 8270D に規定された比率と範囲を示します。メソッド 8270E では、報告されるイオン数が EPA メソッド 525 のイオン数に合わせて変更され、表 4 に示すように、イオンセットが少なくなりました³。測定されたすべての比率が、要求される範囲に十分に収まっています。テーリング係数 (TF) を使用し

て、ペンタクロロフェノールおよびベンジジン化合物でシステムの酸性/塩基性活性作用をチェックしました。メソッドの要件では、抽出した定量イオンについてピーク高 10 % 位置で測定される TF は、2.0 以下である必要があります。ペンタクロロフェノールの TF は 1.0、ベンジジンの TF は 0.9 で、要件を十分に満たしています。

4,4' -DDT の分解率 (%) を用いてシステム不活性度を測定しました。システム適合性に合格するには、4,4'-DDD と 4,4'-DDE の抽出イオンのピーク面積の合計が、4,4'-DDT の面積の 20 % を超えないようにする必要があります。焼結ガラスフリットライナ付きシステムの初回起動時には、分解率が 0.9 % と測定されました。

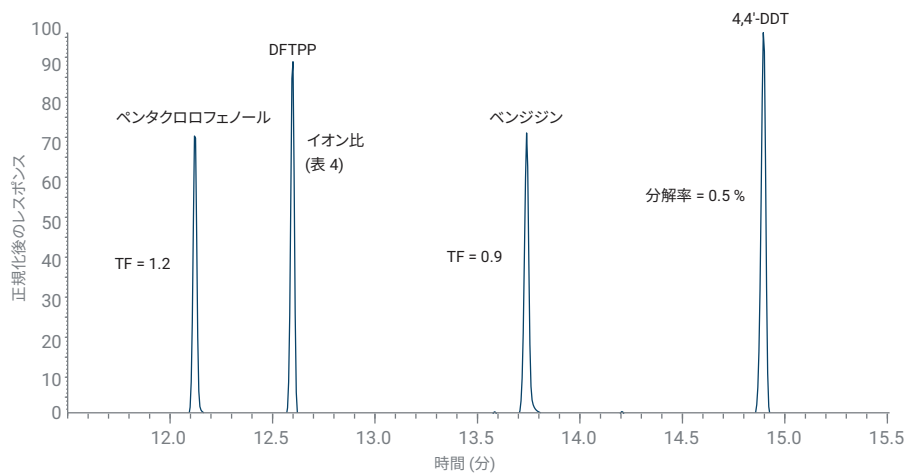


図 2. Agilent 7890 GC と 5977 MSD を組み合わせて使用し Agilent ウルトラライナート焼結ガラスフリットライナを用いた場合のメソッド 8270 DFTPP チューニング混合物のトータルイオンクロマトグラム

表 4. DFTPP チューニングチェック

ターゲット質量	比較質量	下限 %	上限 %	相対アバundance (%)	合格/不合格
51	198	10	80	27.4	合格
68	69	0	2	1.7	合格
70	69	0	2	0.5	合格
127	442	40	60	41.0	合格
197	442	0	1	0.7	合格
198	442	50	100	74.7	合格
199	198	5	9	6.8	合格
275	442	10	30	28.8	合格
365	198	1	100	4.1	合格
441	442	1	100	84.9	合格
442	442	100	100	100	合格
443	442	17	23	19.4	合格

メソッド 8270 では、システムの不活性度や MSD チューニングの検証に加え、ベンゾ (b)フルオランテンとベンゾ(k)フルオランテンなど、近接して溶出する構造異性体対に対してクロマトグラフィー分離能が示される必要があると規定されています。これらの異性体が報告される場合、2 個の構造異性体間のピークバレー (谷) が、異性体ピークの平均最大高の 50 % 以下になることが必要です。

異性体を分離するためのシステムおよびメソッドパラメータ性能の測定には、一般的にベンゾ (b)フルオランテンとベンゾ(k)フルオランテンが用いられます。他の構造異性体も、特にベンゾ[a]アントラセンとクリセン、フェナントレンとアントラセン、1-ナフタレンアミンと 2-ナフタレンアミンのそれぞれの対が、近接して溶出する異性体として同定され、分離能が確認されました。図 3A は、ベンゾ(b)フルオランテンとベンゾ(k)フルオランテンで達成した分離能を示しています。谷は平均最大ピーク高の 25 % よりも低く、分離能基準を満たしています。図 3B

～3D は、他の異性体対の分離を示しており、すべてがベースラインまたはベースライン付近で分離されています。システムが適合性試験に合格した後に、キャリブレーションデータを取り込むことができます。図 4 は、ターゲット化合物、サロゲート化合物、内部標準を 24 分メソッドで分離した結果を示しています。

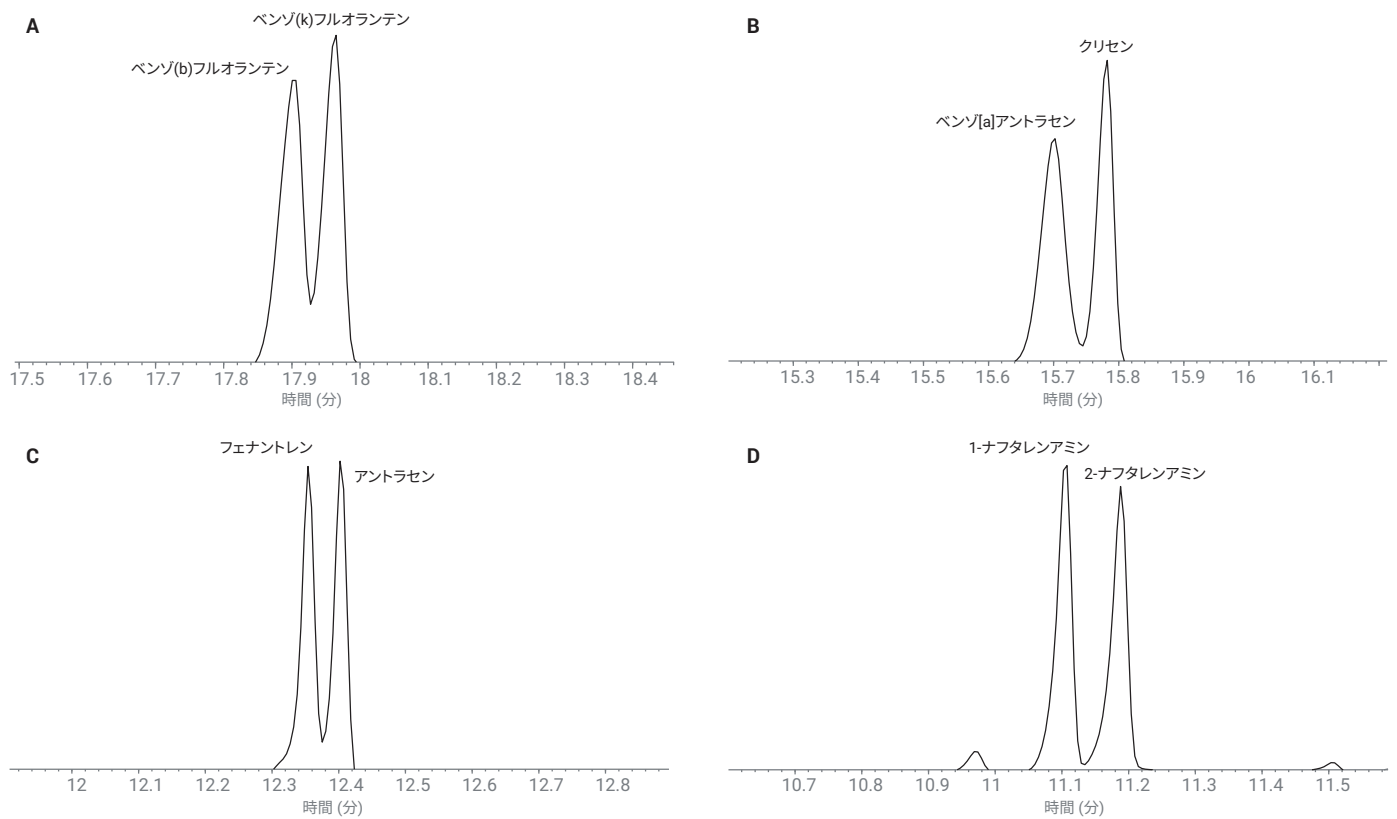


図 3. 異性体対の抽出イオンクロマトグラム: (A) ベンゾ(b)フルオランテンとベンゾ(k)フルオランテン、252 m/z、(B) ベンゾ[a]アントラセンとクリセン、228 m/z、(C) フェナントレンとアントラセン、178 m/z、(D) 1-ナフタレンアミンと 2-ナフタレンアミン、143 m/z

キャリブレーション要件

キャリブレーションは、メソッド 8270 において達成と維持が最も困難な要件となることがあります。ターゲット化合物リストは、さまざまな成分クラスにまたがる酸性、塩基性、中性化合物から成ります。図 4 に混合物全体のクロマトグラムを示します。特定の成分のキャリブレーションのタイプとキャリブレーション範囲は、GC/MS 機器の感度と化合物の性質によって異なります。一部の化合物は、表面活性、温度、検出効率の影響を受けやすいため、複数のキャリブレーションメソッドが定量に使用され、受け入れられています。最も容易で広く使われているキャリブレーションは、平均レスポンス係数を使用します。このメソッドでは、最少で 5 種類の標準レベルを使用し、レスポンス係数の相対標準偏差 (RSD) が $\pm 20\%$ 以内となる必要があります。図 5 から、 $0.1 \sim 100 \mu\text{g/mL}$ の範囲の 13 のキャリブレーションレベルを使用して、97 種類の化合物のうち 93 種類で $\pm 20\%$ 以内の RSD を達成したことが分かります。93 種類の化合物の平均 RSD は 10.25% でした。

活性度が高い化合物や不安定な化合物には、濃度とともにレスポンス係数が変化する傾向にあるものがあります。特にジニトロフェノール化合物です。メソッド 8270D は、このような分析対象物のキャリブレーションに曲線フィッティングを認めています。このメソッドでは、相関係数 (R) が 0.99 以上で、計算された最低標準溶液の濃度が実際の濃度の $\pm 20\%$ 以内の必要があると規定されています。表 5 に、97 種類のうち残りの 4 種類の化合物を、 $1/x$ の重み付け係数で重み付き線形最小二乗法回帰を用いてキャリブレーションし

た結果を示します。すべてのケースで、規定のキャリブレーション基準に適合しました。最も広いダイナミックレンジとなるようにキャリブレーション範囲が選択され、線形モデルによって基準を満たしました。ダイナミックレンジを狭くしたり、より高次のキャリブレーションモデルを使用したりした場合、偏差 (%) はより低くなります。

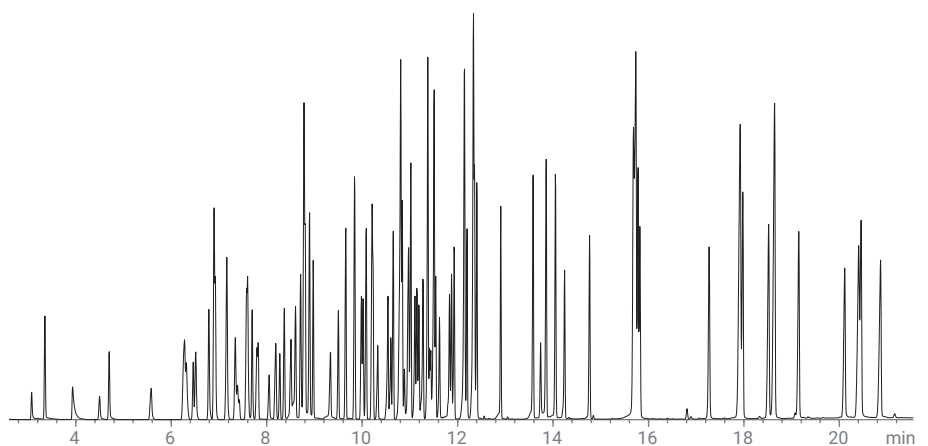


図 4. ターゲット化合物およびサロゲート化合物 (ターゲット化合物およびサロゲート化合物では $10 \text{ ng}/\mu\text{L}$) と、内部標準 ($40 \text{ ng}/\mu\text{L}$) の分離を示すトータルイオンクロマトグラム

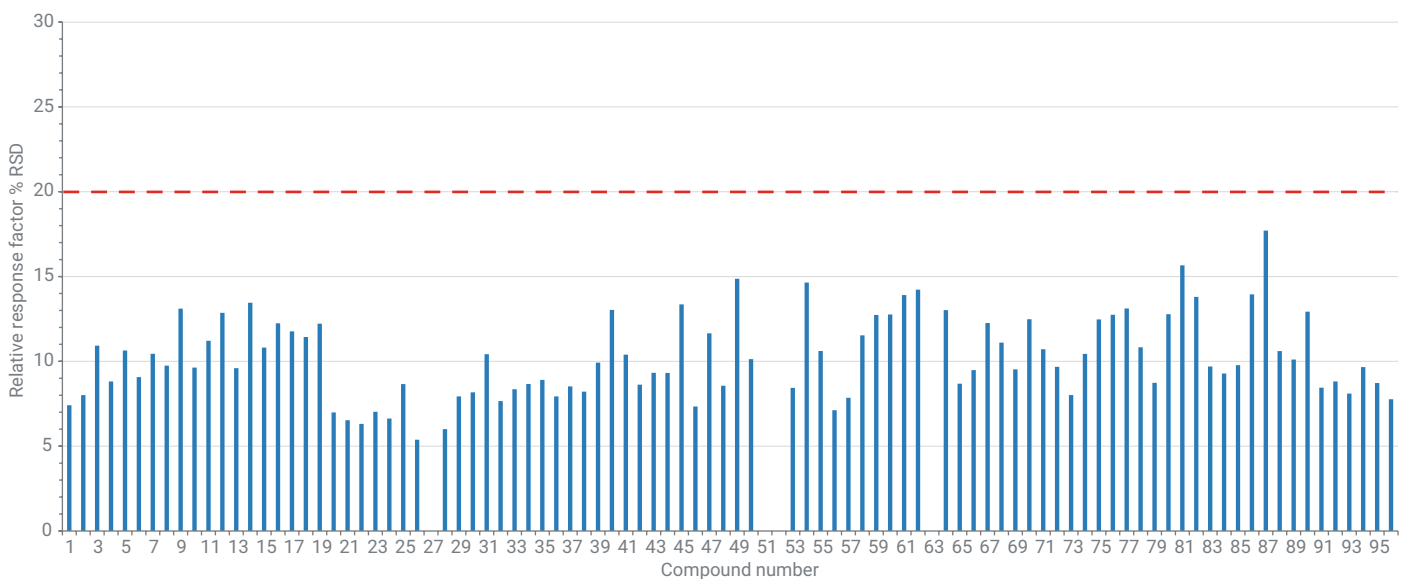


図 5. $0.1 \sim 100 \mu\text{g/mL}$ のキャリブレーションの平均レスポンス係数のパーセント RSD。メソッド 8270E のレスポンス係数の % RSD の上限値を赤色の破線で示しています。レスポンス係数の詳細については付録に記載しています。

マトリックス実験/再現性

焼結ガラスフリットライナの耐久性を理解するために、マトリックス注入を繰り返し、性能チェックを実施しました。環境分析ラボでは通常、ライナの交換やカラムのトリミングなどの予防メンテナンスを定期的に行い、カラムやイオン源の汚染を防ぐことによって、システム適合性とキャリブレーションの完全性を長時間保持しています。一方、今回の実験では、不適合またはキャリブレーションミスとなるまでマトリックスサンプルを注入した後、ライナ交換などの適切なメンテナンスによって許容可能な性能に回復させる手法を用いました。

このテストでは 10 回のマトリックス注入ごとに、メソッド 8270E の仕様に関連する次の 3 つの測定値で構成される性能チェックを実施しました。

- **QC:** 正確な DFTPP チューニング比、ペンタクロロフェノールおよびベンジジンのテーリング係数が 2.0 未満、4,4'-DDT の分解率が 20 % 未満
- **CCV:** ターゲット化合物の 10 % 以上でキャリブレーションの中間点のドリフトが ± 20 % 以内
- **ISTD:** 内部標準のピーク面積のドリフトの係数が 2 以内であることを確認

初回のマトリックス注入のセットの前に、前のセクションで説明したように、システムとフリット付きライナのシステム適合性をテストし、表 1 の化合物と表 2 のメソッド 8270D パラメータを使用してキャリブレーションしました。

表 5. 重み付き最小二乗法回帰を用いたキャリブレーション結果

化合物番号	化合物	R ²	キャリブレーション範囲 (ng/mL)	最低標準溶液濃度の誤差率 (規定は ±30 %)
27	安息香酸	0.9983	0.5 ~ 100	20.0
51	2,4-ジニトロフェノール	0.9989	0.5 ~ 100	8.0
52	4-ニトロフェノール	0.9958	0.2 ~ 100	-5.0
63	2-メチル-4,6-ジニトロフェノール	0.9964	0.5 ~ 100	-14.0

実験結果

QC 結果

実験全体を通して 10 回のライナを合計 260 回のマトリックス注入によってテストしました。溶媒ブランクや QC チェックを含めると、注入は全体で 370 回です。このシーケンスでは、マトリックス注入の前に必ず、QC および CCV チェックを実施しました。QC および CCV チェックは、10 回のマトリックスサンプル注入ごとにも実施し、効率を高めるために、全体のシーケンスを 20 回のマトリックス注入でバッチ化して処理しました。20 回の各マトリックス注入シーケンスの後に、QC と CCV の結果をレビューしました。チェックに合格すると、QC および/または CCV チェックが不合格になるまで、次のシーケンスの 20 回のマトリックス分析を実行しました。DDT 分解率 (%) が 20 % を超えると、ライナとセプタムを交換して、ジクロロメタンを浸み込ませた綿棒で注入口とターントップをすばやく清掃しました。その後、QC および CCV チェックでシステムを再テストしました。各ライナの交換後、分解率は 20 % 未満に、平均分解率は 0.9 % に低下し、初回の最高分解率は 1.7 %、最低分解率は 0.4 % でした。焼結ガラスフリットライナでは、DDT 分解率 (%) が上限 (20 %) に達するか超える前に、平均で 23 回のマトリックス

注入が実施されました。ライナの交換によって分解率が 20 % の限界値未満に適切に回復したことから、ライナでの残留物の蓄積が 4,4'-DDT の分解の原因として考えられます (図 6)。グラフに記されているカラムトリミングは、大半が 3 回のフリットライナデータセット後に実施されました。

QC サンプルにはペンタクロロフェノールとベンジジンも含まれ、テーリング係数を追跡できます。図 7 に、ライナの取り付けと 10 回のマトリックス注入の各セットの後に測定したペンタクロロフェノールとベンジジンのテーリング係数を示します。50 回から 80 回のマトリックス注入で、ペンタクロロフェノールのテーリング係数は 1.1 から上限値 2.0 に近付き 1.6 に上昇しました。カラムをトリミングして新しいライナを取り付けた後、テーリング係数は 1.0 に回復しました。マトリックス注入の回数が 220 ~ 240 の付近でペンタクロロフェノールのテーリング係数が高くなった後、カラムをトリミングしました。ライナ交換とカラムのトリミングの後、テーリング係数は 0.8 に低下しました。平均で、ペンタクロロフェノールのテーリング係数は 1.06、ベンジジンのテーリング係数は 0.94 でした。

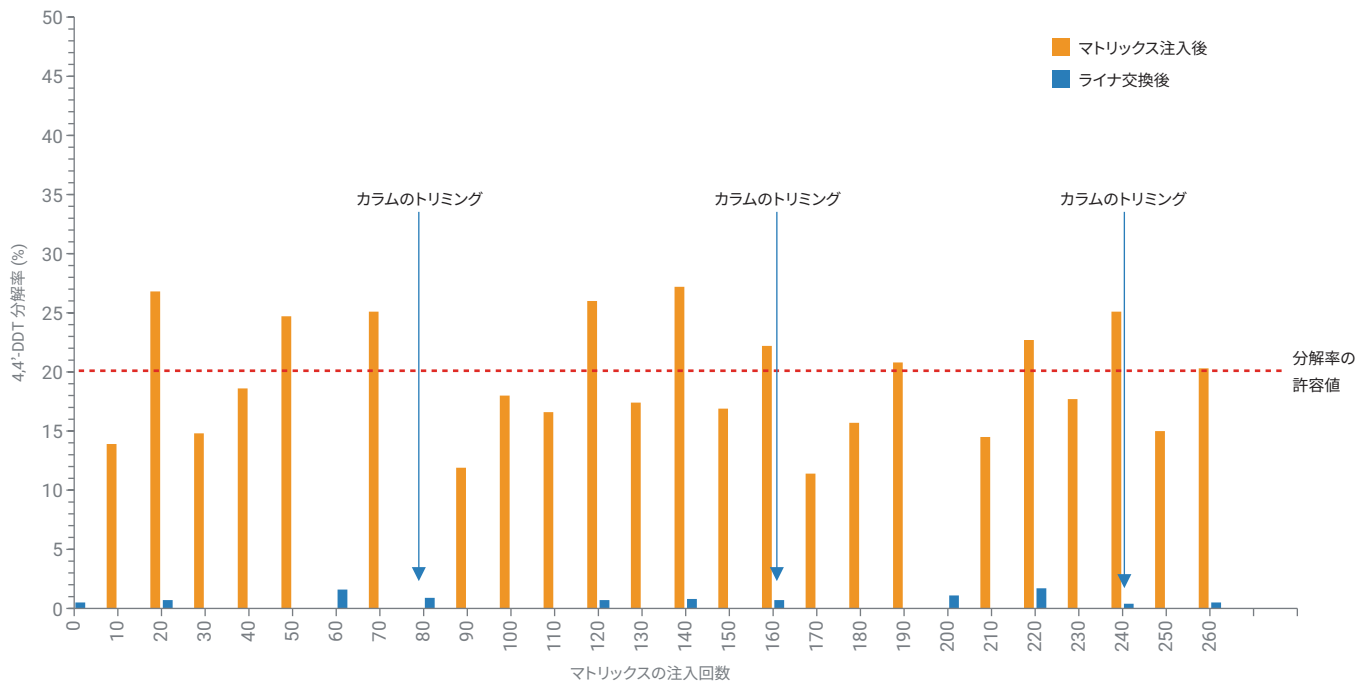


図 6. ライナ交換後(青)とマトリックス注入後(オレンジ)の4,4'-DDTの分解と回復。メソッド 8270E の分解率上限を赤色の破線で示しています。該当するマトリックス注入回数の位置に、カラムトリミングを矢印で示しています。

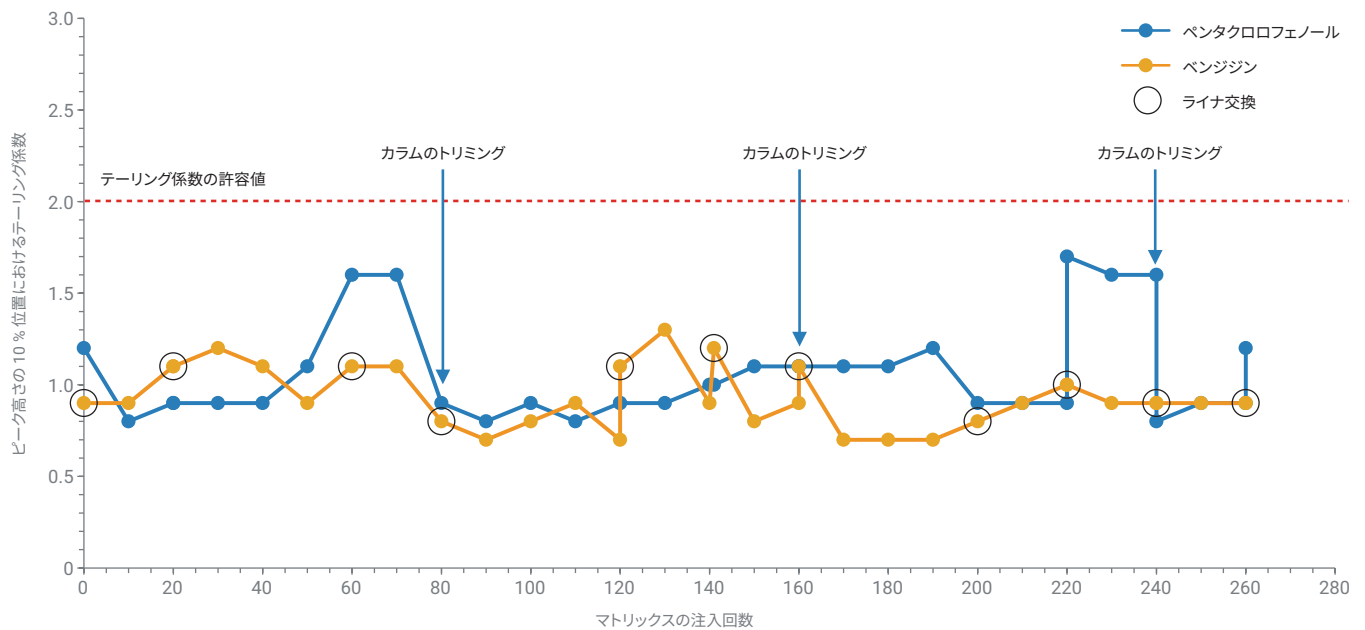


図 7. ライナ交換およびカラムトリミング後のペンタクロロフェノール(青)およびベンジジン(オレンジ)のテーリング係数測定。メソッド 8270E のテーリング係数上限値を赤色の破線で示しています。各ライナ交換は黒色の丸がベンジジンのテーリング係数測定値に重ねて示され、マトリックス注入にわたってのライナ交換を簡素化して表示しています。該当するマトリックス注入回数の位置に、カラムトリミングを矢印で示しています。

CCV 結果

メソッド 8270 では、検量線の中央点で標準を注入することによって、12 時間ごとにキャリブレーションを検証する必要があります。検量線が有効となるためには、計算された濃度が実際の濃度の $\pm 20\%$ 以内にあることが必要です。また、化合物の 20% 以上がキャリブレーションチェックで不合格となる場合は、システムは分析に不適合となり、是正措置が必要となります。今回の実験では、96 種類のターゲット化合物とサロゲート化合物について、是正措置の許容値を失敗率 10% (すなわち、9 種類を超える化合物が $\pm 20\%$ の境界から外れる) に引き下げました。図 8 に、CCV 結果を示します。DDT 分解率 (%) の上限に合格し

た場合と同じ注入回数でも、その前においても、CCV の不合格率は 10% に達しませんでした。ライナ 2 では、30 回のマトリックス注入後、9 種類の化合物がメソッド仕様から外れ、実験上限付近となりました。ライナを取り付けて、各ライナが DDT の分解率 (%) の許容値 20% に達するかまたは超えた後に、CCV 境界から外れた化合物のリストを付表 A3 に示します。ライナの交換後は必ず、キャリブレーションに不合格となる化合物の数が減少するか、または今回の実験の 10% 許容値未満を維持していました。200 回以上のマトリックス注入後にライナ交換を実施する場合を除き、大半のケースで、ライナの交換によりキャリブレーションで不合格となる化合物数が減少し

ました。マトリックス注入が 200 回を超えたライナでは、不合格率は 10% の実験許容値以下に十分に維持されていますが、マトリックスがカラムに移動してしまったため、不合格率はそれまでの値よりも高くなった可能性があります。カラム交換により、CCV 不合格率が 4-アミノフェニルとベンジジンの 2 種類の化合物で低下しました。この 2 種類の化合物には初期キャリブレーションよりも高いレスポンスがあることから、CCV 不合格率の原因がカラムに特定され、流路やイオン源が原因ではないことが示されました。

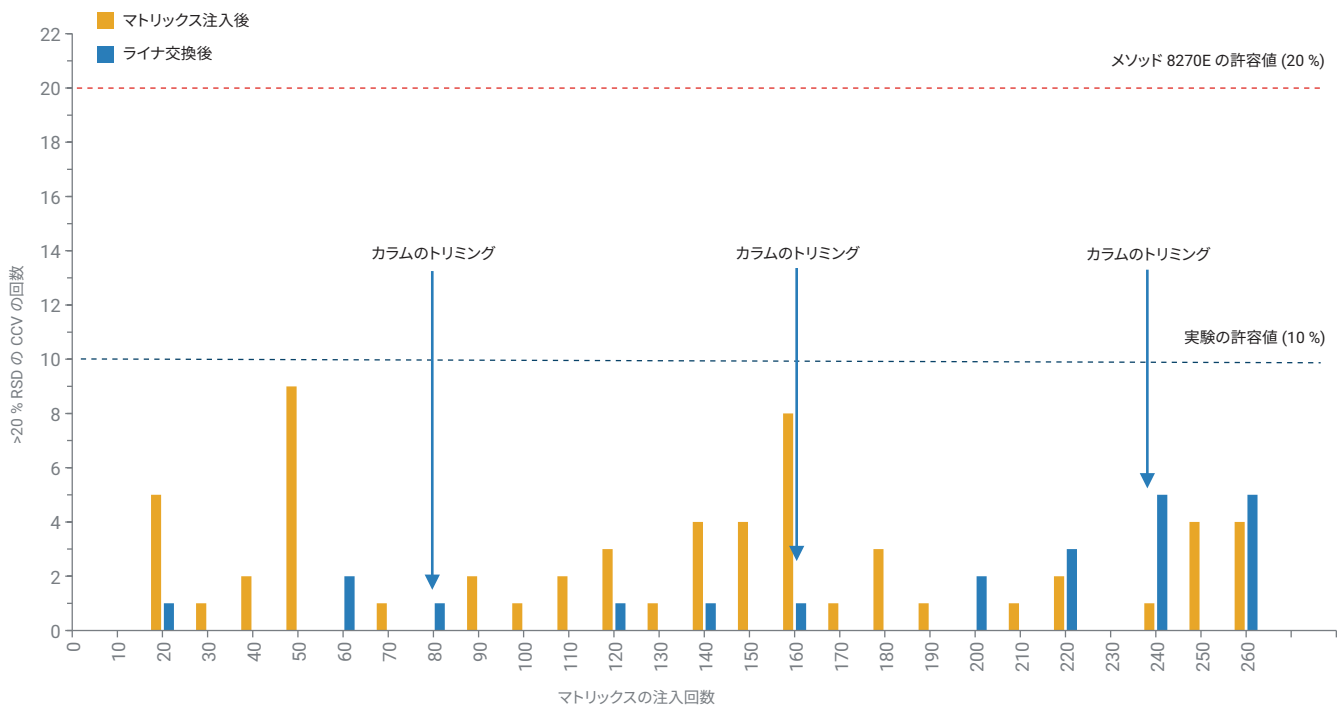


図 8. ライナ交換後 (青) およびマトリックス注入後 (オレンジ) の CCV 不合格の回数。8270E メソッドの上限値を赤色の破線で示し、実験上限値を青色の破線で示しています。該当するマトリックス注入回数の位置に、カラムトリミングを矢印で示しています。

ISTD 結果

メソッド 8270 では、内部標準のピーク面積を正規化した場合、この面積の変動について係数が 2 (50 % ~ 200 %) を超えてはならないと規定されています。また、キャリブレーション面積の係数が 2 を超えた場合、システムは分析には不適合で、是正措置が必要となります。一般的に、内部標準のレスポンスの低下はイオン源の汚染と関連付けられます。図 9 に、260 回の注入における内部標準の正規

化後の面積を示します。実験を通して内部標準の面積は規定範囲内に維持されてきました。ライナ 2 (マトリックス注入 20 ~ 50) では、30 回のマトリックス注入中に正規化した ISTD の面積が 1.25 になるまで着実に増大しました。この時点で、DDT の分解率 (%) が 20 % を超え (図 6)、CCV が不合格となった化合物の数は 9 種類に達しました (図 8 と付表 A3)。新しいライナを取り付けるとすぐに、正規化面積はわずかに減少し、ISTD 面積境

界内に残りました。時間経過とともに、正規化 ISTD 面積が低下していく傾向がありました。これは、カラムとイオン源が連続的な土壌マトリックス注入により汚染されたことが原因であると考えられます。

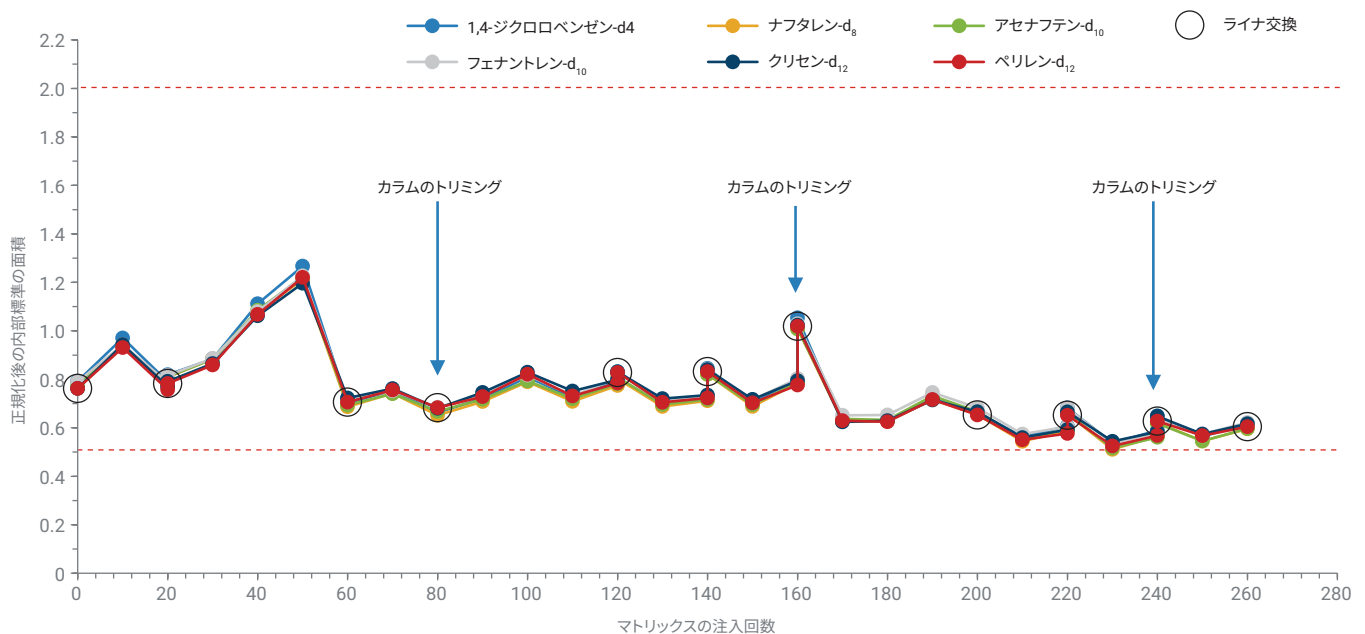


図 9. 6 個の内部標準化合物の 260 回の注入にわたって正規化した内部標準のピーク面積。各ライナ交換は黒色の丸が正規化された ISTD のピーク面積測定値に重ねて示され、マトリックス注入にわたってのライナ交換を簡素化して表示しています。該当するマトリックス注入回数に、カラムトリミングを矢印で示しています。

結論

今回の実験では、半揮発性有機化合物の分析における Agilent ウルトライナートスプリットレスシングルテーパフリットライナの適合性を示しました。このライナは、US EPA メソッド 8270E で指定されている性能要件を優に満たします。また、土壌抽出物を繰り返し注入した結果、マトリックスの課題に対するフリットライナの堅牢性が示されました。焼結ガラスフリットにより、マトリックスに対する優れた保護が実現します。また、焼結ガラスフリットライナは、ガラスウール破損による新たな活性点の形成や注入口での圧力変化によるガラスウールの移動などのリスクを低減します。非常に高い不活性度が示され、ライナ交換時における 4,4'-DDT 分解率 (%) は一貫して低く (平均 1 % 以下)、10 回のライナ交換を通して同じ検量線を使用することができました。

参考文献

1. Padilla-Sánchez, J. A.; Plaza-Bolaños, P.; Frenich, A. G. Applications and Strategies based on Gas Chromatograph-Low-Resolution Mass Spectrometry (GC-LRMS) for the Determination of Residues and Organic Contaminants in Environmental Samples. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Capiello, A.; Palma, P., Eds.; Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry, Volume 61; Ferrer, I.; Thurman, E., Eds; Elsevier, Oxford, 2013, pp 181-199.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D; *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, February **2007**.
3. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E; *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, June **2018**.
4. Analysis of Semivolatile Organic Compounds Using the Agilent Intuvo 9000 Gas Chromatograph, *Agilent Technologies*, publication number 5991-7256EN, **2016**.

付録 A

付録 A1. 0.1~100 µg/µL のターゲットおよびサロゲート化合物のリテンションタイム、レスポンス係数、平均レスポンス係数、% RSD

No.	化合物	RT (分)	濃度レベル (µg/mL)													平均	% RSD
			1 (0.1)	2 (0.2)	3 (0.5)	4 (0.8)	5 (1.0)	6 (2.0)	7 (5.0)	8 (10.0)	9 (20.0)	10 (35.0)	11 (50.0)	12 (75.0)	13 (100.0)		
1	N-ニトロソジメチルアミン	3.079	0.346	0.317	0.345	0.376	0.359	0.403	0.341	0.375	0.347	0.361	0.336	0.323	0.311	0.349	7.41
2	2-ピコリン	3.940	0.601	0.550	0.631	0.677	0.658	0.739	0.608	0.693	0.667	0.696	0.647	0.627	0.585	0.645	8.01
3	メタンスルホン酸メチルエステル	4.486	0.364	0.287	0.328	0.347	0.340	0.366	0.351	0.361	0.301	0.309	0.289	0.277	0.268	0.322	10.93
4	2-フルオロフェノール (サロゲート)	4.684	0.587	0.576	0.662	0.716	0.688	0.791	0.650	0.702	0.717	0.729	0.674	0.651	0.623	0.674	8.81
5	メタンスルホン酸エチルエステル	5.556	0.628	0.514	0.570	0.583	0.596	0.612	0.596	0.612	0.514	0.528	0.488	0.473	0.455	0.551	10.64
6	フェノール-d ₅ (サロゲート)	6.224	0.890	0.790	0.889	0.939	0.922	1.003	0.929	0.985	0.870	0.886	0.814	0.777	0.742	0.880	9.07
7	フェノール	6.251	1.021	0.758	0.840	0.917	0.916	0.988	1.031	1.073	0.955	0.961	0.885	0.830	0.796	0.921	10.44
8	アニリン	6.299	1.233	1.035	1.152	1.206	1.203	1.281	1.224	1.278	1.084	1.099	1.011	0.967	0.993	1.136	9.75
9	ビス(2-クロロエチル)エーテル	6.443	0.876	0.722	0.803	0.830	0.830	0.859	0.830	0.842	0.713	0.720	0.663	0.626	0.560	0.759	13.11
10	2-クロロフェノール	6.497	0.883	0.752	0.864	0.900	0.898	0.961	0.901	0.933	0.830	0.841	0.770	0.737	0.700	0.844	9.63
11	1,3-ジクロロベンゼン	6.780	1.067	0.929	0.998	1.074	1.050	1.124	1.009	1.040	0.958	0.945	0.864	0.806	0.760	0.971	11.21
12	1,4-ジクロロベンゼン	6.920	1.139	0.963	1.052	1.089	1.075	1.136	1.027	1.051	0.961	0.944	0.856	0.792	0.739	0.986	12.86
13	ベンジルアルコール	7.133	0.586	0.493	0.556	0.580	0.578	0.619	0.620	0.651	0.549	0.556	0.512	0.495	0.478	0.559	9.60
14	1,2-ジクロロベンゼン	7.160	1.108	0.913	1.001	1.045	1.033	1.082	1.000	1.026	0.909	0.890	0.808	0.751	0.708	0.944	13.46
15	2-メチルフェノール (o-クレゾール)	7.326	0.762	0.607	0.697	0.752	0.751	0.797	0.762	0.794	0.675	0.686	0.629	0.607	0.581	0.700	10.81
16	ビス(2-クロロ-1-メチルエチル)エーテル	7.380	0.528	0.409	0.475	0.501	0.489	0.513	0.494	0.523	0.442	0.446	0.409	0.391	0.350	0.459	12.24
17	アセトフェノン	7.556	1.310	1.064	1.187	1.260	1.275	1.330	1.297	1.328	1.119	1.129	1.032	0.983	0.938	1.173	11.77
18	p-クレゾール	7.572	1.016	0.833	0.943	1.022	1.002	1.082	1.052	1.089	0.920	0.931	0.843	0.808	0.763	0.946	11.43
19	N-ニトロソジ-n-プロピルアミン	7.577	0.465	0.349	0.412	0.449	0.439	0.475	0.451	0.476	0.400	0.404	0.369	0.353	0.331	0.413	12.22
20	ヘキサクロロエタン	7.690	0.149	0.146	0.155	0.161	0.165	0.177	0.162	0.168	0.161	0.165	0.153	0.148	0.135	0.157	6.99
21	ニトロベンゼン-d ₅ (サロゲート)	7.775	0.326	0.277	0.313	0.336	0.336	0.361	0.345	0.358	0.323	0.337	0.319	0.322	0.323	0.329	6.53
22	ニトロベンゼン	7.802	0.325	0.278	0.305	0.332	0.330	0.356	0.335	0.345	0.312	0.325	0.305	0.309	0.311	0.321	6.31
23	1-ニトロソピペリジン	8.032	0.161	0.141	0.155	0.171	0.171	0.185	0.175	0.186	0.167	0.175	0.166	0.169	0.171	0.169	7.03
24	イソホロン	8.166	0.573	0.485	0.551	0.589	0.590	0.633	0.611	0.635	0.570	0.597	0.566	0.567	0.573	0.580	6.63
25	2-ニトロフェノール	8.267	0.192	0.159	0.188	0.198	0.202	0.221	0.218	0.227	0.203	0.216	0.205	0.213	0.211	0.204	8.66
26	2,4-ジメチルフェノール	8.358	0.344	0.282	0.317	0.334	0.334	0.346	0.336	0.351	0.327	0.341	0.321	0.320	0.323	0.329	5.38
27	ビス(2-クロロエトキシ)メタン	8.497	0.405	0.347	0.385	0.410	0.410	0.429	0.424	0.430	0.386	0.401	0.382	0.379	0.382	0.398	6.00
28	安息香酸	8.551	直線回帰														
29	2,4-ジクロロフェノール	8.594	0.310	0.261	0.296	0.321	0.327	0.350	0.344	0.358	0.323	0.334	0.312	0.310	0.307	0.319	7.93
30	1,2,4-トリクロロベンゼン	8.706	0.414	0.356	0.383	0.397	0.399	0.415	0.398	0.404	0.361	0.369	0.343	0.331	0.328	0.377	8.17
31	ナフタレン	8.802	1.251	1.054	1.138	1.176	1.177	1.240	1.155	1.169	1.035	1.048	0.964	0.931	0.907	1.096	10.42
32	2,6-ジクロロフェノール	8.888	0.329	0.280	0.315	0.325	0.329	0.354	0.338	0.344	0.308	0.316	0.294	0.288	0.281	0.316	7.66
33	m-クロロアニリン	8.888	0.445	0.374	0.427	0.452	0.459	0.486	0.472	0.488	0.431	0.442	0.413	0.397	0.386	0.436	8.36
34	ヘキサクロロブタジエン	8.973	0.246	0.209	0.229	0.239	0.237	0.248	0.236	0.240	0.213	0.220	0.202	0.196	0.192	0.224	8.67
35	N-ニトロソジブチルアミン	9.321	0.195	0.149	0.182	0.194	0.198	0.216	0.208	0.219	0.201	0.209	0.198	0.201	0.203	0.198	8.90
36	4-クロロ-3-メチルフェノール	9.492	0.268	0.233	0.263	0.280	0.289	0.309	0.309	0.320	0.287	0.302	0.286	0.285	0.286	0.286	7.93
37	2-メチルナフタレン	9.653	0.783	0.668	0.738	0.772	0.782	0.808	0.787	0.791	0.707	0.719	0.664	0.642	0.633	0.730	8.52
38	ヘキサクロロシクロペンタジエン	9.835	0.262	0.208	0.238	0.251	0.259	0.268	0.270	0.280	0.250	0.254	0.240	0.227	0.224	0.249	8.21
39	1,2,4,5-テトラクロロベンゼン	9.840	0.434	0.371	0.393	0.407	0.411	0.425	0.410	0.412	0.365	0.368	0.342	0.327	0.316	0.383	9.92
40	2,4,6-トリクロロフェノール	9.974	0.235	0.190	0.219	0.228	0.249	0.273	0.260	0.288	0.257	0.298	0.288	0.282	0.300	0.259	13.03
41	2,4,5-トリクロロフェノール	10.011	0.246	0.213	0.235	0.271	0.257	0.277	0.286	0.269	0.248	0.221	0.288	0.282	0.300	0.261	10.39
42	2-フルオロピフェニル (サロゲート)	10.075	1.620	1.390	1.548	1.586	1.596	1.655	1.556	1.579	1.413	1.403	1.318	1.322	1.301	1.484	8.62

No.	化合物	RT (分)	濃度レベル (µg/mL)													平均	% RSD
			1 (0.1)	2 (0.2)	3 (0.5)	4 (0.8)	5 (1.0)	6 (2.0)	7 (5.0)	8 (10.0)	9 (20.0)	10 (35.0)	11 (50.0)	12 (75.0)	13 (100.0)		
43	1-クロロナフタレン	10.198	2.674	2.248	2.509	2.578	2.573	2.679	2.560	2.597	2.310	2.276	2.134	2.109	2.063	2.408	9.32
44	2-クロロナフタレン	10.198	2.673	2.249	2.509	2.578	2.573	2.679	2.559	2.597	2.310	2.276	2.134	2.109	2.063	2.408	9.32
45	o-ニトロアニリン	10.316	0.323	0.263	0.334	0.371	0.378	0.416	0.421	0.443	0.401	0.421	0.407	0.420	0.425	0.386	13.36
46	フタル酸ジメチル	10.525	1.387	1.180	1.407	1.473	1.457	1.527	1.483	1.493	1.361	1.381	1.335	1.226	1.372	1.391	7.34
47	2,6-ジニトロトルエン	10.589	0.257	0.220	0.275	0.295	0.305	0.331	0.339	0.347	0.330	0.310	0.293	0.302	0.297	0.300	11.65
48	アセナフチレン	10.642	1.980	1.718	1.991	2.052	2.056	2.176	2.105	2.099	1.893	1.874	1.774	1.711	1.705	1.933	8.56
49	m-ニトロアニリン	10.755	0.208	0.188	0.236	0.275	0.279	0.307	0.312	0.323	0.296	0.303	0.285	0.276	0.264	0.273	14.87
50	アセナフテン	10.835	1.545	1.272	1.360	1.385	1.386	1.434	1.354	1.350	1.229	1.213	1.153	1.111	1.110	1.300	10.13
51	2,4-ジニトロフェノール	10.867	直線回帰														
52	4-ニトロフェノール	10.931	直線回帰														
53	ペンタクロロベンゼン	10.963	0.706	0.595	0.645	0.676	0.672	0.694	0.661	0.665	0.606	0.598	0.557	0.564	0.557	0.631	8.43
54	2,4-ジニトロトルエン	11.001	0.317	0.280	0.346	0.402	0.413	0.459	0.459	0.467	0.429	0.429	0.413	0.362	0.361	0.395	14.65
55	ジベンゾフラン	11.011	1.956	1.664	1.830	1.895	1.879	1.977	1.865	1.819	1.665	1.628	1.539	1.471	1.430	1.740	10.61
56	1-ナフタレンアミン	11.092	1.148	1.019	1.139	1.184	1.200	1.236	1.035	1.113	1.000	1.047	1.005	1.073	1.077	1.098	7.12
57	2,3,4,6-テトラクロロフェノール	11.140	0.329	0.299	0.345	0.362	0.362	0.390	0.392	0.403	0.371	0.376	0.354	0.348	0.341	0.359	7.85
58	2-ナフタレンアミン	11.177	1.231	0.987	1.212	1.257	1.215	1.230	0.846	1.084	0.948	1.072	1.031	1.068	1.077	1.097	11.53
59	フタル酸ジエチル	11.257	1.763	1.370	1.631	1.502	1.518	1.588	1.501	1.499	1.377	1.372	1.224	1.184	1.131	1.435	12.74
60	フルオレン	11.364	1.515	1.239	1.418	1.468	1.471	1.528	1.453	1.432	1.297	1.250	1.149	1.065	1.042	1.333	12.76
61	4-クロロフェニルフェニルエーテル	11.370	0.749	0.635	0.718	0.723	0.735	0.750	0.713	0.705	0.641	0.614	0.561	0.507	0.486	0.657	13.91
62	p-ニトロアニリン	11.380	0.251	0.223	0.287	0.313	0.323	0.352	0.361	0.372	0.340	0.286	0.281	0.305	0.283	0.306	14.23
63	2-メチル-4,6-ジニトロフェノール	11.418	直線回帰														
64	ジフェニルアミン	11.493	2.231	1.880	2.185	2.239	2.271	2.379	2.257	2.244	2.013	1.955	1.790	1.635	1.550	2.048	13.02
65	アゾベンゼン	11.530	0.647	0.556	0.629	0.666	0.679	0.715	0.695	0.806	0.726	0.708	0.685	0.656	0.638	0.678	8.68
66	2,4,6-トリプロモフェノール (サロゲート)	11.610	0.167	0.140	0.163	0.175	0.173	0.189	0.191	0.193	0.173	0.179	0.164	0.152	0.150	0.170	9.48
67	フェナセチン	11.803	0.283	0.240	0.287	0.319	0.322	0.359	0.365	0.370	0.336	0.347	0.302	0.302	0.280	0.316	12.26
68	4-プロモフェニルフェニルエーテル	11.867	0.261	0.228	0.254	0.266	0.268	0.276	0.274	0.273	0.243	0.242	0.227	0.199	0.196	0.247	11.10
69	ヘキサクロロベンゼン	11.921	0.336	0.294	0.316	0.327	0.334	0.345	0.335	0.333	0.299	0.296	0.279	0.263	0.258	0.309	9.53
70	ペンタクロロフェノール	12.124	0.158	0.139	0.164	0.179	0.185	0.205	0.213	0.216	0.193	0.191	0.178	0.168	0.165	0.181	12.48
71	4-アミノビフェニル	12.129	0.781	0.682	0.779	0.805	0.786	0.836	0.755	0.834	0.751	0.742	0.687	0.603	0.589	0.741	10.71
72	ペンタクロロニトロベンゼン	12.140	0.104	0.091	0.107	0.116	0.114	0.125	0.126	0.126	0.112	0.112	0.105	0.102	0.100	0.111	9.68
73	プロナミド	12.188	0.352	0.300	0.362	0.387	0.394	0.420	0.407	0.394	0.357	0.358	0.338	0.321	0.309	0.361	10.44
74	フェナントレン	12.348	1.451	1.198	1.219	1.211	1.248	1.285	1.227	1.218	1.100	1.059	1.021	0.925	0.958	1.163	12.47
75	アントラセン	12.391	1.296	1.120	1.190	1.261	1.272	1.293	1.230	1.169	1.042	0.999	0.917	0.925	0.958	1.129	12.75
76	フタル酸ジブチル	12.899	1.503	1.172	1.285	1.318	1.341	1.435	1.427	1.372	1.225	1.193	1.099	1.013	0.968	1.258	13.12
77	フルオランテン	13.573	1.281	1.155	1.248	1.315	1.317	1.399	1.370	1.311	1.170	1.146	1.072	1.028	0.993	1.216	10.83
78	ベンジジン	13.734	0.467	0.433	0.482	0.438	0.394	0.452	0.368	0.438	0.350	0.427	0.427	0.437	0.451	0.428	8.74
79	ピレン	13.846	1.415	1.300	1.397	1.447	1.476	1.540	1.502	1.432	1.276	1.233	1.102	1.053	1.062	1.326	12.78
80	p-テルフェニル-d ₁₄ (サロゲート)	14.044	1.000	0.876	0.968	1.028	1.018	1.111	1.036	1.051	0.963	0.981	0.924	0.863	0.854	0.975	8.01
81	p-ジメチルアミノアゾベンゼン	14.231	0.224	0.188	0.246	0.277	0.274	0.319	0.311	0.333	0.311	0.331	0.322	0.311	0.318	0.290	15.66
82	フタル酸ベンジルブチル	14.755	0.445	0.394	0.472	0.517	0.511	0.599	0.598	0.629	0.591	0.627	0.609	0.583	0.600	0.552	13.80
83	3,3'-ジクロロベンジジン	15.665	0.419	0.355	0.404	0.448	0.458	0.495	0.476	0.503	0.473	0.488	0.456	0.426	0.403	0.446	9.69
84	ベンゾ[a]アントラセン	15.686	1.535	1.610	1.409	1.407	1.393	1.487	1.365	1.395	1.258	1.341	1.263	1.185	1.188	1.372	9.28
85	クリセン	15.761	1.254	1.134	1.220	1.228	1.257	1.325	1.230	1.220	1.098	1.131	1.073	1.012	0.920	1.162	9.78
86	フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	15.814	0.666	0.571	0.689	0.783	0.809	0.882	0.895	0.939	0.890	0.908	0.863	0.784	0.715	0.799	13.95
87	フタル酸ジ-n-オクチル	17.253	0.948	0.867	1.044	1.185	1.234	1.393	1.439	1.559	1.454	1.535	1.493	1.441	1.448	1.311	17.71

No.	化合物	RT (分)	濃度レベル (µg/mL)													平均	% RSD
			1 (0.1)	2 (0.2)	3 (0.5)	4 (0.8)	5 (1.0)	6 (2.0)	7 (5.0)	8 (10.0)	9 (20.0)	10 (35.0)	11 (50.0)	12 (75.0)	13 (100.0)		
88	ベンゾ[b]フルオランテン	17.874	1.270	1.076	1.203	1.300	1.342	1.438	1.385	1.488	1.469	1.535	1.480	1.518	1.588	1.392	10.60
89	7,12-ジメチルベンゾ[a]アントラセン	17.879	0.517	0.439	0.507	0.546	0.556	0.607	0.598	0.630	0.598	0.623	0.614	0.610	0.628	0.575	10.11
90	ベンゾ[k]フルオランテン	17.933	1.215	1.089	1.217	1.303	1.284	1.428	1.311	1.375	1.237	1.145	1.087	0.938	0.924	1.196	12.93
91	ベンゾ[a]ピレン	18.489	1.119	0.945	1.072	1.176	1.159	1.298	1.240	1.319	1.223	1.275	1.216	1.194	1.214	1.189	8.45
92	3-メチルコラントレン	19.120	0.529	0.475	0.545	0.575	0.588	0.644	0.637	0.665	0.615	0.633	0.603	0.599	0.591	0.592	8.82
93	ジベンズ[a,j]アクリジン	20.077	0.838	0.738	0.842	0.887	0.909	0.997	0.960	1.018	0.937	0.955	0.906	0.905	0.890	0.906	8.10
94	インデノ[1,2,3-cd]ピレン	20.355	1.065	0.935	1.021	1.071	1.097	1.208	1.172	1.238	1.158	1.215	1.314	1.289	1.244	1.156	9.66
95	ジベンズ[a,h]アントラセン	20.414	1.067	0.945	1.050	1.108	1.130	1.232	1.196	1.245	1.134	1.111	1.034	0.998	0.968	1.094	8.72
96	ベンゾ[ghi]ペリレン	20.810	1.089	0.956	1.039	1.106	1.005	1.210	1.137	1.177	1.084	1.069	0.996	0.977	0.956	1.061	7.76

表 A2. 直線回帰を用いたターゲット化合物のリテンションタイムと計算した濃度

No.	化合物	RT (分)	濃度レベル (µg/mL)														
			1 (0.1)	2 (0.2)	3 (0.5)	4 (0.8)	5 (1.0)	6 (2.0)	7 (5.0)	8 (10.0)	9 (20.0)	10 (35.0)	11 (50.0)	12 (75.0)	13 (100.0)		
28	安息香酸	8.551	NA	NA	0.6	0.68	0.86	NA	4.3	8.8	19	37	51.7	77.1	97.3	$y = 0.004829x - 0.002393, 1/x$ の重み付け, $R^2 = 0.9983$	
51	2,4-ジニトロフェノール	10.867	NA	NA	0.54	0.82	0.99	1.8	4.8	10.6	18.8	36.5	50.5	76.5	102.2		
52	4-ニトロフェノール	10.931	NA	0.19	0.4	0.68	0.85	1.9	4.9	9.6	18.5	30.2	45.1	76.4	99.7	$y = 0.007200x - 8.818888 \times 10^{-4}, 1/x$ の重み付け, $R^2 = 0.9958$	
63	2-メチル-4,6-ジニトロフェノール	11.418	NA	NA	0.43	0.74	0.96	2.2	5.7	11.9	21.5	34.8	46.9	77.8	96.5		

表 A3. ライナを取り付けた時点と 4,4'-DDT の分解率 20 % に達した時点において、
 ライナごとの CCV チェックが不合格になった (検量線から ± 20 % の平均 RF)
 継続的キャリブレーション確認 (CCV) 混合物中の化合物の名前

ライナ 番号	CCV 不合格化合物	
	ライナの取り付け/交換	ライナ/システムが DDT 分解率 >20 % に達する時点の CCV 不合格化合物
ライナ 1	-	ビス(2 - クロロ - 1 - メチルエチル)エーテル 2,4-ジニトロフェノール p-ニトロアニリン フタル酸ビス(2-エチルヘキシル) フタル酸ジ-n-オクチル
ライナ 2	2-メチル-4,6-ジニトロフェノール	2,4,6-トリクロロフェノール o-ニトロアニリン 2,6-ジニトロトルエン ペンタクロロフェノール ベンジジン p-ジメチルアミノアゾベンゼン フタル酸ベンジルブチル フタル酸ジ-n-オクチル インデノ[1,2,3-cd]ピレン
ライナ 3	2-メチル-4,6-ジニトロフェノール ベンジジン	2,4-ジニトロフェノール
ライナ 4	2-メチル-4,6-ジニトロフェノール	安息香酸 ペンタクロロフェノール 2,4,6-トリプロモフェノール
ライナ 5	2-メチル-4,6-ジニトロフェノール	2,6-ジニトロトルエン p-ニトロアニリン 2,4,6-トリプロモフェノール ペンタクロロフェノール
ライナ 6	2-メチル-4,6-ジニトロフェノール	o-ニトロアニリン 2,6-ジニトロトルエン 2,4-ジニトロトルエン 2,3,4,6-テトラクロロフェノール p-ニトロアニリン 2,4,6-トリプロモフェノール ペンタクロロフェノール ベンジジン
ライナ 7	2-メチル-4,6-ジニトロフェノール	安息香酸
ライナ 8	2-メチル-4,6-ジニトロフェノール ベンジジン	p-ニトロアニリン 2,6-ジニトロトルエン
ライナ 9	安息香酸 2,4-ジニトロフェノール 2-ナフチルアミン	ヘキサクロロシクロペンタジエン
ライナ 10	安息香酸 p-ニトロアニリン 2-メチル-4,6-ジニトロフェノール 2,4,6-トリプロモフェノール ペンタクロロフェノール	2,4-ジニトロトルエン p-ニトロアニリン 2,4,6-トリプロモフェノール ペンタクロロフェノール

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

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おりません。
 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. 2019

Printed in Japan, May 14, 2019

5994-0953JAJP