

飲料水メソッド EPA 525.2 に基づく Intuvo によるエンドリンと DDT の 安定性の研究

革新技术: Agilent Intuvo 9000 GC と MSD

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ィー (GC) における流路の不活性度とクリーンアップの測定に広く使用されています。露出活性点、残留マトリックス、または高温のセプタム片によって、4,4' -DDT が 4,4' -DDD と 4,4' -DDE に分解されたり、エンドリンがエンドリネトンとエンドリンアルデヒドに異性化されたりする可能性があります^{1, 2, 3}。DDT は GC による環境分析で一般的に使用される温度で熱安定性が高くなりますが、分解における脱塩素反応の触媒には、活性表面 (マトリックスや破片) の存在が必要です⁴。ただし触媒や破片がないと、高温でエンドリン異性化が発生する場合があります^{5, 6}。このため Agilent Intuvo 9000 GC でエンドリンを分析するときは、ガードチップとバスを適温に設定してください。

エンドリンと 4,4' -DDT は不安定であるため、定量分析の前にこれらを使用してシステム不活性度を確認することが、米国環境保護庁 (US EPA) の複数のメソッドで指定されています。例えば US EPA Method 525.2 では、飲料水中の有機化合物の測定について、各化合物の分解限界を 20 % 以下と定めています。この限界を超えるシステムは分析に不適合と見なされ、修理が必要となります⁷。

このアプリケーションノートでは、US EPA Method 525.2 が定める機器性能チェック条件に Intuvo 9000 GC が適合することを示します。

実験方法

装置構成

- Agilent Intuvo 9000 GC
- Agilent 5977 MSD と不活性 EI
- Agilent DB-UI 8270D
30 m x 0.25 mm, 0.25 μm カラム
(122-9732-INT)
- Agilent ウルトライナートダブルテーパ
スプリットレスライナ (5190-4007)

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、ULTRA Scientific) を含む標準溶液を希釈し、塩化メチレン中で 5 ng/μL の最終濃度にしました。

結果と考察

IPC を 3 ~ 5 回注入した後、酢酸エチルを 10 回ブランク注入し、最後に IPC を 3 ~ 5 回注入するという手順を繰り返しました。ブランク注入が 310 回、注入合計が 404 回になるまで、この一連の手順を繰り返し実行しました。IPC 溶液を注入するたびに、Method 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。

図 1 に、注入回数ごとの平均分解率を示します。エラーバーは 1 つの標準偏差を表しています。いずれのプロープでも、各測定の分解の計算結果が 20 % の限界を大幅に下回りました。すべての測定の平均分解率は、4,4'-DDT で 0.91 %、エンドリンで 3.71 % でした。これらの結果を得るには、ガードチップの温度をプログラミング (またはトラックオープンモードの使用) によってカラム温度と一致させ、バスの温度設定を 245 ~ 270 °C に維持することが重要です。

分析条件

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、250 °C パルスドスプリットレス、0.5 分まで 30 psi 0.5 分で 50 mL/min でパージ セプタム/パージスイッチドフローモード、3 mL/min
ガードチップ	40 °C で 1 分、25 °C/min で 160 °C まで昇温 (3 分)、6 °C/min で 260 °C まで昇温
カラム温度	40 °C で 1 分、25 °C/min で 160 °C まで昇温 (3 分)、6 °C/min で 260 °C まで昇温
バス温度	260 °C (デフォルト)
流量	1.2 mL/min 定流量モード
トランスファーライン温度	260 °C
ドロアアウトプレート	6 mm (オプション)
イオン源温度	260 °C
四重極温度	180 °C

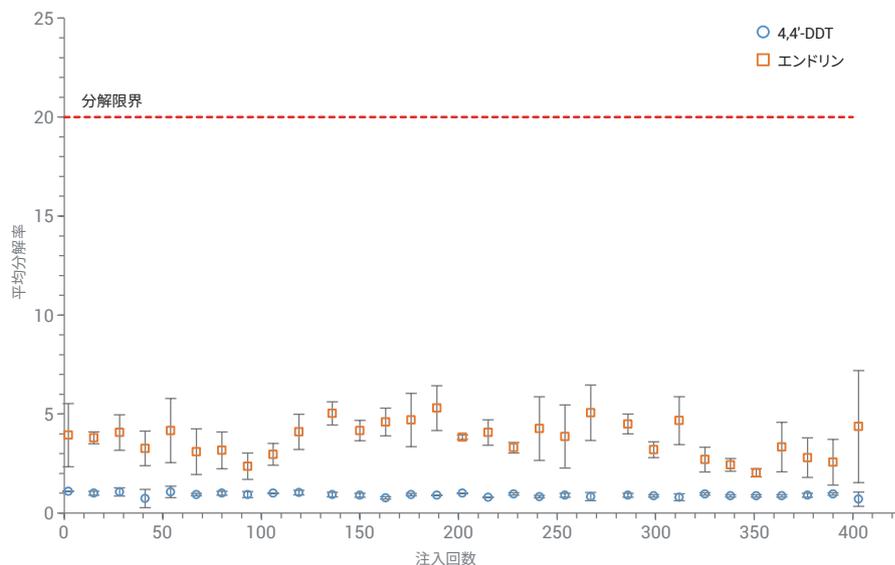


図 1. 4,4'-DDT とエンドリンの分解の測定結果

図 2 は、性能チェックの最初と最後の溶液注入を比較したものです。2 つのクロマトグラムにほとんど違いはありません。最後のクロマトグラムの 18.5 分での小さなピークは、暫定的に DFTPP の酸化生成物であると同等されました。オートサンプラ内において室温で光と空気に長時間さらされたため、バイアル内で DFTPP の酸化が発生したと考えられます。

システム不活性度を測定したほか、Method 525.2 に定められたイオン比条件に基づいて、チューニングの安定性を評価しました。性能チェック溶液のすべての注入において、DFTPP のチューニング条件を達成しました。

結論

4,4'-DDT とエンドリンを用いて測定した結果、Intuvo 9000 GC の注入口から検出器までの流路における優れた不活性度が実証されました。このシステムでは、飲料水中の有機物の分析において、US EPA Method 525.2 に定められたシステムの不活性度条件を容易に達成できます。

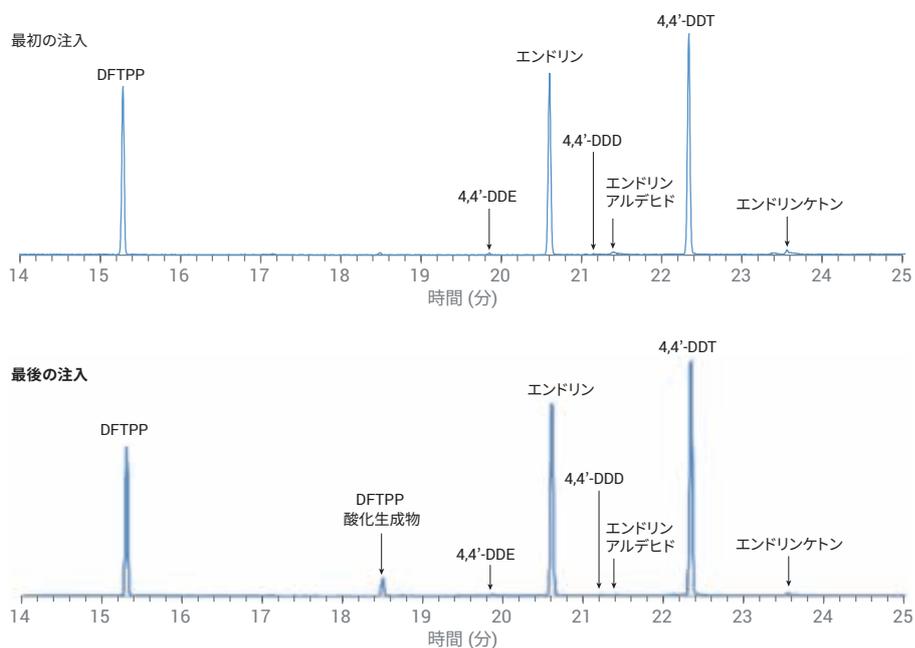


図 2. 性能チェック溶液の最初と最後の注入のクロマトグラム

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.; et al. 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**.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタム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. 2018
Printed in Japan, April 16, 2018
5991-9277JAJP