

## キャリブレーション範囲を拡大した Agilent 8890 GC と 5977 GC/MSD による 飲料水中の半揮発性有機化合物の分析

### 著者

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

### 概要

このアプリケーションノートでは、Agilent 8890 GC と Agilent 5977 MSD を組み合わせて、飲料水中の半揮発性有機化合物を米国環境保護庁 (EPA) メソッド 525 に従って分析しました。このワークフローでメソッド 525 のキャリブレーション基準を満たす結果が得られ、このシステムにより分析対象の低濃度の標準物質の大半を十分な感度で検出できることが実証されました。

はじめに

政府機関は飲料水中の有機汚染物質をモニタリングするように通達を出しています。ガスクロマトグラフ/質量選択検出器 (GC/MSD) は、その優れた感度と選択性から、多数の有機汚染物質の定量における重要な技術です<sup>1</sup>。米国の EPA メソッド 525 (バージョン 525.2 および 525.3) には、幅広い分析対象物中の 100 を超える有機化合物の抽出と分析の手順について、詳細に記載されています。これには、多環芳香族炭化水素 (PAH)、有機塩素系農薬、有機窒素系農薬および有機リン系農薬、一部のポリ塩化ビフェニル、その他の半揮発性有機化合物などがあります<sup>2,3</sup>。メソッド 525 は、トキサフェン、アロクロール、テクニカルクロルデンなどの多成分分析にも適用できます。EPA メソッドに記載の化合物は、極性、揮発性、安定性が幅広く、分析が困難なものです。

EPA メソッドバージョン 525.2 および 525.3 のキャリブレーション範囲はそれぞれ、0.1 ~ 10 ng/μL および 0.1 ~ 5 ng/μL に規定されています。一部の州政府機関は検出下限を低く設定し、キャリブレーション範囲を広げて 0.02 ng/μL を低濃度基準として含めるよう義務づけました<sup>4</sup>。広いダイナミックレンジ (0.02 ~ 15 ng/μL) では直線性を得るのが困難な化合物もあるため、広範囲にわたるキャリブレーションを実施することは通常ありません。キャリブレーション範囲を超える濃度のサンプルは、最終飲料水以外のサンプルの分析に使用するシステムの場合は特に、再分析が必要になることがあります。Agilent Intuvo 9000 GC と Agilent 5977 MSD を用いた以前の研究では、ドローアウトプレートの口径が EPA 525 メソッドの化合物に与える影響と直線範囲の拡大について検討しました<sup>5</sup>。

今回の研究では、5977 MSD と組み合わせた Agilent 8890 GC の 0.02 ~ 15 ng/μL の範囲におけるキャリブレーションの性能を評価します。分析対象の全化合物について直線範囲の拡大が可能であり、大半の低濃度の標準物質で十分な検出感度を維持し、飲料水メソッドで規定されているキャリブレーション要件を満たせることが実証されました。

実験方法

サンプル前処理

半揮発性化合物 (SVM-525)、有機塩素系農薬 (PPM-525E)、有機窒素系/有機リン系農薬 (NPM-525C) の 3 種類の多成分標準物質は、100 ng/μL の濃度のものをアジレント (旧 Ultra Scientific) から購入し、混合して原液としました。原液の一部を酢酸エチルで希釈し、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.0、2.53、5.0、10、15.3 ng/μL (一部の化合物を除く) のキャリブレーション標準に調製しました (付表 A1)。cis および trans ペルメトリン異性体は有機塩素系農薬の標準物質中に合わせて 200 ng/μL の濃度で存在しました。混合物は等モルと想定され、表 A1 のリストに挙げた濃度に近いものでした。ペンタクロロフェノールは、半揮発性化合物の混合物中に 4 倍の濃度で存在しました。MGK-

264 は、有機窒素系/有機リン系農薬の標準物質中に合計 100 ng/μL の濃度で異性体の混合物として存在し、2 つの主要な異性体が同定されました。それぞれの異性体は別々に定量し、表 A1 のリストの濃度の半分の濃度と推定されました。アラクロールとアトラジン は、2 種類の混合物 (有機塩素系農薬および有機窒素系/有機リン系農薬) 内に存在し、それぞれのキャリブレーションレベルにおいてキャリブレーション標準の 2 倍の濃度でした。各キャリブレーションレベルで 5 ng/μL の濃度とするために、内部標準とサロゲート化合物 (ISM-510) をそれぞれのキャリブレーション標準に添加しました。

EPA 525 と Intuvo 9000 GC/MSD に関する以前の研究では、異なるドローアウトプレートの口径 (3、6、9 mm) をテストしました。その結果、口径が大きくなるとより広いダイナミックレンジで良好な結果が得られ、9 mm のドローアウトプレートが 3 mm より適していることが示されました<sup>5</sup>。以前の研究に基づき、今回の分析では 9 mm のドローアウトプレートを用いました。

装置構成

表 1. GC および MSD 機器および消耗品

| パラメータ              | 設定値                                                                         |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| GC                 | 8890 GC                                                                     |
| MS                 | 不活性 EI イオン源を搭載した 5977 GC/MSD                                                |
| ドローアウトプレート         | 9 mm (部品番号 G3870-20449)                                                     |
| カラム                | Agilent DB-8270D ウルトラライナート、30 m × 0.25 mm × 0.25 μm (部品番号 122-9732)         |
| ライナ                | Agilent ウルトラライナート、スプリットレス、シングルテーパーライナ、ガラスウール入り (部品番号 5190-2293)             |
| 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 パック用)                  |
| オートサンブラ            | Agilent 7650A 自動液体サンブラ                                                      |
| 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<br>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) |

結果と考察

機器性能の検証

EPA メソッド 525 では、サンプルを分析する前に GC/MS が機器適合性試験に合格する必要があります。この試験ではまず、機器性能チェック (IPC) 標準 (DFTPP、エンドリン、4,4'-DDTを含む) で MSD のチューニングとシステムの流路の不活性度を評価します。バージョン 525.2 および 525.3 では、DFTPP がチューニングチェックに合格し、4,4'-DDT 分解率が 20 % 未満となる必要があります。また、メソッド 525.2 には、システムが最適であることを宣言するには、エンドリン分解率が 20 % 未満であることが必要と記載されています<sup>2,3</sup>。8890 GC と 5977 MSD における IPC 試験の結果については、参考文献を参照してください<sup>6</sup>。

図 1 は、ターゲット化合物、サロゲート化合物、内部標準を 35 分メソッドで分離した結果を示しています。EPA メソッド 525.2 では、クロマトグラフィー分離能を 2 セットの異性体で示す必要があります。アントラセン、フェナントレン、ベンゾ[a]アントラセン、クリセンのそれぞれのペアです。アントラセンとフェナントレンはベースラインで分離する必要があり、ベンゾ[a]アントラセンとクリセンは 25 % の最小分離能が必要です。分離能は中程度の濃度で 2 つの化合物のピーク高さの平均に対する谷の高さの比率で求めます。図 1 に、中間濃度 (2.5 ng/μL) の全ターゲット化合物、内部標準 (5 ng/μL)、サロゲート化合物 (5 ng/μL) の分離を示します。図 2A にフェナントレンとアントラセン (*m/z* 178) の抽出イオンクロマトグラム (EIC) を示します。図 2B に 1.0 ng/μL のベンゾ[a]アントラセンとクリセンペア (*m/z* 228) の EIC を示します。フェナントレンとアントラセンの異性体はベースライン分離を示し、ベンゾ[a]アントラセンとクリセンの異性体はほぼベースラインで分離し、いずれの異性体セットもメソッド基準に合格しています。

分析条件

表 2. 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、250 °C、パルスドスプリットレス、1 分まで 50 psi、1 分で 50 mL/min でパージ、スイッチドセプタム/パージ |
| 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                                                             |
| トランスファーライン温度 | 270 °C                                                                          |
| イオン源温度       | 320 °C                                                                          |
| 四重極温度        | 200 °C                                                                          |

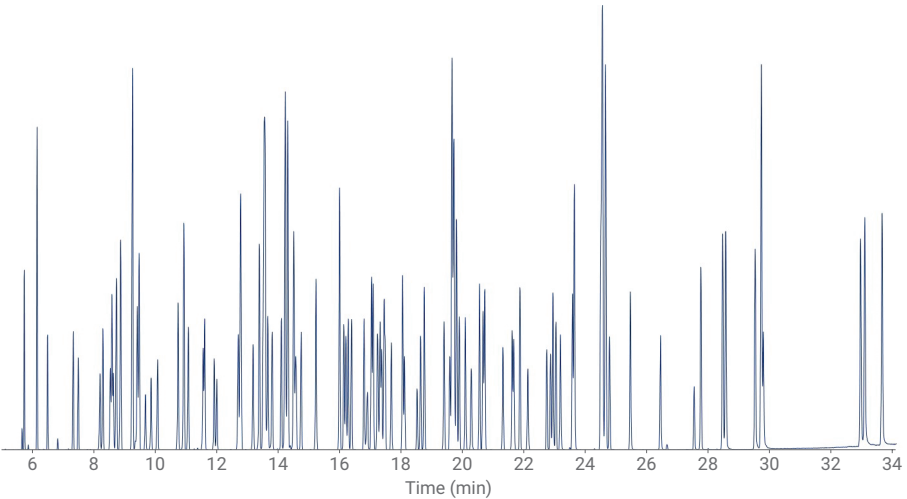


図 1. ターゲット化合物 (2.5 ng/μL)、内部標準 (5 ng/μL)、サロゲート化合物 (5 ng/μL) の分離を示すトータルイオンクロマトグラム (TIC)。「サンプル前処理」の項に記載のとおり、一部のターゲット化合物の実際の濃度は 2.5 ng/μL ではありません。

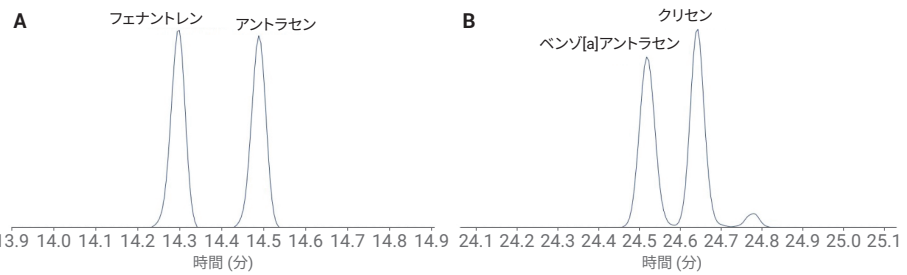


図 2. フェナントレンおよびアントラセンのベースライン分離 (A) と、ベンゾ[a]アントラセンおよびクリセンがほぼベースライン分離していること (B) を示す EIC

### 直線キャリブレーション範囲の拡大

102 種類のターゲット化合物すべてについてキャリブレーション範囲を 0.02 ~ 15 ng/μL に広げて、EPA メソッド 525.2 の規定値 0.1 ~ 10 ng/μL と、EPA メソッド 525.3 の規定値 0.1 ~ 5 ng/μL のキャリブレーションと比較しました。検量線の計算は、メソッド要件と環境ラボでの一般的な方法に従いました。最初に平均レスポンス係数に基づき、10 種類すべてのキャリブレーションレベルを用いてキャリブレーションを実施しました。メソッド 525.2 では、許容基準を満たす場合、平均レスポンス係数または直線回帰によるキャリブレーションは許容可能です。

- 平均レスポンス係数において 30 % RSD 未満の標準偏差が実現した場合、各レベルで計算した濃度は真値の 30 % 以内になることが実証されました。
- 計算した濃度が 30 % 閾値または % RSD 基準を満たさなかった場合は、要件を満たすまでキャリブレーションレベルを下のほうから削除しました。

- レベルを減らすことで最少である 5 つのキャリブレーションポイントを確認できない場合は、重み付き直線回帰を用いました。直線回帰と平均レスポンス係数のキャリブレーションメソッドはいずれも、計算された濃度が各キャリブレーションレベルで実際の濃度の 30 % 以内となる必要があります。

図 3 に、平均レスポンス係数に基づく、全ターゲット化合物の 3 つのキャリブレーション範囲における RSD の比較を示します。ただし、クロロタロニル、エンドスルファン I、硫酸エンドスルファンは除きます。この 3 つの化合物は、拡大したキャリブレーション範囲 (0.02 ~ 15 ng/μL) でのみ重み付き直線回帰が必要でした (付表 A2)。EPA 525.2 と 525.3 のキャリブレーション範囲を評価したとき、すべての化合物の平均レスポンス係数 %RSD は 30 % RSD 未満で、計算された濃度はすべてのターゲット化合物について実際の濃度の 30 % 以内でした。表 3 に各キャリブレーション範囲におけるターゲット化合物の RSD の平均と標準偏差を示します。0.1 ~ 5 ng/μL と 0.1 ~ 10

ng/μL でのキャリブレーションの RSD の分布はほぼ同じでしたが、EPA 525.2 の範囲よりも低い濃度を 2 つ、高い濃度を 1 つ含む拡大した範囲では、平均 RSD が大きくなることが示されました。また、ターゲット化合物の 10 種類の濃度をすべて 5 ng/μL としたサロゲート化合物のレスポンス係数もモニタリングしました。リストを付表 A3 に示します。これらのレスポンス係数は表 3 で示した計算には含まれていませんでした。拡大範囲で大きくなったことは、シングル四重極 MSD でより幅広いダイナミックレンジと低濃度を用いたことで理解できます。3 つのキャリブレーション範囲すべてにおいて、メソッド基準 (付表 A1 に示した全ターゲット化合物のレスポンス係数) に基づくキャリブレーションを達成しました。

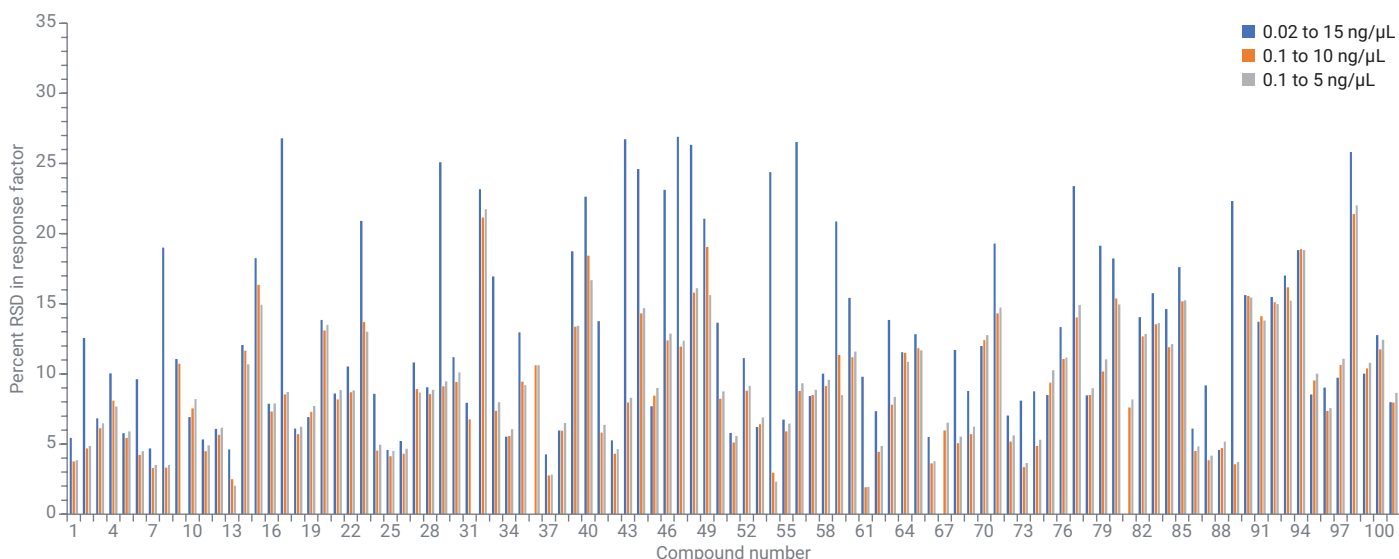


図 3. 0.02~15 ng/μL (青)、0.1~10 ng/μL (オレンジ)、0.1~5 ng/μL (グレー) のターゲット化合物のキャリブレーション範囲のパーセント RSD の比較。ターゲット化合物の識別は付表 A1 に示します。

表 3. ターゲット化合物の 3 つのキャリブレーション範囲の統計特性

| キャリブレーション範囲<br>(ng/μL) | RF の<br>平均 RSD | 平均 RSD RF の<br>標準偏差 | 直線回帰が必要なターゲット化合物              |
|------------------------|----------------|---------------------|-------------------------------|
| 0.02 ~ 15              | 12.71          | 6.60                | クロロタロニル、エンドスルファン I、硫酸エンドスルファン |
| 0.1 ~ 10               | 8.97           | 4.46                |                               |
| 0.1 ~ 5                | 8.96           | 4.45                |                               |

## 結論

EPA メソッド 525 に従った飲料水中の半揮発性化合物の分析におけるキャリブレーション要件は、8890 GC と 5977 MSD によって満たすことができます。102 種類のターゲット化合物の大半について、EPA メソッドの検量線作成ガイドラインに従い、0.02 ~ 15 ng/μL の拡大した範囲でキャリブレーションが可能です。9 mm ドローアウトレンズが化合物の検出と拡大したキャリブレーション範囲の直線性に適しているという結果は、Intuvo 9000 GC および 5977 MSD を用いた以前の研究とも一致しています。

## 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*; Cappiello, 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, 181-202.
2. 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**.
3. 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**.
4. Title 18. Environmental Quality, Chapter 11. Department of Environmental Quality – *Water Quality Standard, Arizona Department of State*, Phoenix, AZ, USA, **2016**.
5. Giardina, M. Analysis of Semivolatile Organic Compounds in Drinking Water on the Agilent Intuvo and 5977 with Extended Calibration Range, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5994-0013EN, **2018**.
6. 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 アジレントテクノロジー、アプリケーションノート、資料番号 5994-0444JAJ, **2019**.

## 付表 A

表 A1. 0.02~15 ng/μL のターゲッ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<br>(分) | 濃度 (ng/μL)  |             |            |            |            |            |             |            |           |           | 平均 RF | % RSD |
|-----|--------------------------|-----------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|-----------|-----------|-------|-------|
|     |                          |           | 1<br>(0.02) | 2<br>(0.05) | 3<br>(0.1) | 4<br>(0.2) | 5<br>(0.5) | 6<br>(1.0) | 7<br>(2.53) | 8<br>(5.0) | 9<br>(10) | 10 (15.3) |       |       |
| 1   | イソホロン                    | 5.671     | 1.106       | 1.039       | 0.979      | 1.010      | 1.035      | 1.067      | 1.088       | 1.102      | 1.066     | 0.983     | 1.048 | 4.42  |
| 2   | ジクロルボス                   | 6.426     | 0.636       | 0.695       | 0.737      | 0.678      | 0.714      | 0.742      | 0.750       | 0.748      | 0.754     | 0.693     | 0.715 | 5.44  |
| 3   | ヘキサクロロシクロペンタジエン          | 7.249     | NA          | 0.349       | 0.338      | 0.324      | 0.342      | 0.345      | 0.364       | 0.370      | 0.362     | 0.333     | 0.347 | 4.37  |
| 4   | EPTC                     | 7.412     | 0.437       | 0.391       | 0.408      | 0.443      | 0.431      | 0.459      | 0.482       | 0.482      | 0.472     | 0.434     | 0.444 | 6.82  |
| 5   | メビンホス                    | 8.109     | 0.641       | 0.809       | 0.758      | 0.740      | 0.812      | 0.815      | 0.883       | 0.893      | 0.910     | 0.843     | 0.811 | 10.04 |
| 6   | 酪酸                       | 8.203     | 0.496       | 0.432       | 0.427      | 0.442      | 0.462      | 0.479      | 0.490       | 0.496      | 0.476     | 0.442     | 0.464 | 5.77  |
| 7   | バーナレート                   | 8.434     | 0.401       | 0.420       | 0.499      | 0.479      | 0.512      | 0.512      | 0.535       | 0.542      | 0.528     | 0.485     | 0.491 | 9.63  |
| 8   | フタル酸ジメチル                 | 8.486     | 1.456       | 1.328       | 1.330      | 1.307      | 1.335      | 1.389      | 1.417       | 1.417      | 1.340     | 1.241     | 1.356 | 4.68  |
| 9   | エトリジアゾール                 | 8.528     | NA          | 0.169       | 0.186      | 0.191      | 0.183      | 0.182      | 0.198       | 0.196      | 0.194     | 0.181     | 0.187 | 4.92  |
| 10  | 2,6-ジニトロトルエン             | 8.628     | 0.212       | 0.222       | 0.220      | 0.220      | 0.242      | 0.249      | 0.267       | 0.282      | 0.285     | 0.263     | 0.246 | 11.06 |
| 11  | ペブレート                    | 8.633     | 0.565       | 0.617       | 0.542      | 0.543      | 0.606      | 0.635      | 0.645       | 0.650      | 0.620     | 0.565     | 0.599 | 6.93  |
| 12  | アセナフチレン                  | 8.769     | 1.868       | 1.893       | 1.954      | 1.912      | 1.984      | 2.083      | 2.134       | 2.152      | 2.045     | 1.887     | 1.991 | 5.32  |
| 13  | クロロネブ                    | 9.309     | 0.424       | 0.471       | 0.422      | 0.438      | 0.489      | 0.466      | 0.491       | 0.484      | 0.460     | 0.422     | 0.457 | 6.09  |
| 14  | 2-クロロビフェニル (BZ #1)       | 9.367     | 1.100       | 1.125       | 1.114      | 1.049      | 1.085      | 1.094      | 1.090       | 1.101      | 1.041     | 0.955     | 1.075 | 4.61  |
| 15  | デブチウロン                   | 9.561     | 0.376       | 0.343       | 0.387      | 0.345      | 0.398      | 0.412      | 0.451       | 0.465      | 0.484     | 0.447     | 0.411 | 12.07 |
| 16  | 2,4-ジニトロトルエン             | 9.755     | 0.220       | 0.274       | 0.267      | 0.266      | 0.275      | 0.300      | 0.346       | 0.374      | 0.387     | 0.360     | 0.307 | 18.26 |
| 17  | モリネート                    | 9.959     | 0.552       | 0.579       | 0.550      | 0.610      | 0.616      | 0.656      | 0.680       | 0.677      | 0.657     | 0.601     | 0.618 | 7.88  |
| 18  | フタル酸ジエチル                 | 10.625    | NA          | NA          | 1.721      | 1.516      | 1.395      | 1.387      | 1.422       | 1.415      | 1.365     | 1.250     | 1.434 | 9.57  |
| 19  | フルオレン                    | 10.814    | 1.208       | 1.336       | 1.268      | 1.237      | 1.358      | 1.381      | 1.432       | 1.443      | 1.370     | 1.266     | 1.330 | 6.11  |
| 20  | プロパクロール                  | 10.95     | 0.614       | 0.678       | 0.669      | 0.599      | 0.652      | 0.694      | 0.732       | 0.738      | 0.718     | 0.663     | 0.676 | 6.93  |
| 21  | エトプロホス                   | 11.438    | 0.203       | 0.218       | 0.209      | 0.222      | 0.240      | 0.265      | 0.288       | 0.289      | 0.287     | 0.266     | 0.249 | 13.86 |
| 22  | シクロエート                   | 11.49     | 0.721       | 0.719       | 0.711      | 0.764      | 0.780      | 0.845      | 0.883       | 0.892      | 0.847     | 0.779     | 0.794 | 8.60  |
| 23  | クロルプロファミ                 | 11.81     | 0.288       | 0.368       | 0.337      | 0.343      | 0.351      | 0.384      | 0.403       | 0.414      | 0.407     | 0.373     | 0.367 | 10.54 |
| 24  | トリフルラリン                  | 11.894    | NA          | 0.155       | 0.214      | 0.188      | 0.184      | 0.210      | 0.242       | 0.253      | 0.259     | 0.239     | 0.216 | 16.38 |
| 25  | α-リンデン                   | 12.575    | 0.179       | 0.223       | 0.217      | 0.225      | 0.237      | 0.233      | 0.244       | 0.248      | 0.235     | 0.217     | 0.226 | 8.59  |
| 26  | 2,3-ジクロロビフェニル (BZ #5)    | 12.649    | 0.663       | 0.679       | 0.670      | 0.682      | 0.689      | 0.728      | 0.731       | 0.750      | 0.705     | 0.657     | 0.695 | 4.57  |
| 27  | ヘキサクロロベンゼン               | 12.67     | 0.474       | 0.427       | 0.434      | 0.447      | 0.457      | 0.476      | 0.476       | 0.492      | 0.456     | 0.421     | 0.456 | 5.21  |
| 28  | アトラトン                    | 13.047    | 0.176       | 0.132       | 0.151      | 0.163      | 0.164      | 0.169      | 0.188       | 0.188      | 0.190     | 0.176     | 0.170 | 10.83 |
| 29  | プロメトン                    | 13.246    | 0.133       | 0.137       | 0.142      | 0.137      | 0.146      | 0.153      | 0.170       | 0.168      | 0.165     | 0.154     | 0.150 | 9.04  |
| 30  | シマジン                     | 13.246    | NA          | 0.103       | 0.114      | 0.102      | 0.112      | 0.122      | 0.131       | 0.130      | 0.129     | 0.118     | 0.118 | 9.35  |
| 31  | アトラジン*                   | 13.403    | 0.196       | 0.210       | 0.227      | 0.208      | 0.241      | 0.255      | 0.270       | 0.269      | 0.259     | 0.240     | 0.237 | 11.19 |
| 32  | β-リンデン                   | 13.388    | 0.129       | 0.115       | 0.131      | 0.125      | 0.130      | 0.138      | 0.150       | 0.148      | 0.140     | 0.130     | 0.134 | 7.94  |
| 33  | ペンタクロロフェノール <sup>†</sup> | 13.445    | NA          | 0.092       | 0.094      | 0.100      | 0.124      | 0.136      | 0.159       | 0.160      | 0.160     | 0.149     | 0.130 | 22.10 |
| 34  | プロバジン                    | 13.529    | NA          | 0.163       | 0.173      | 0.158      | 0.181      | 0.184      | 0.195       | 0.196      | 0.187     | 0.165     | 0.178 | 7.90  |
| 35  | γ-リンデン                   | 13.676    | 0.122       | 0.131       | 0.113      | 0.126      | 0.127      | 0.126      | 0.135       | 0.131      | 0.124     | 0.116     | 0.125 | 5.53  |
| 36  | プロナミド                    | 13.975    | 0.229       | 0.310       | 0.297      | 0.300      | 0.302      | 0.326      | 0.355       | 0.366      | 0.364     | 0.340     | 0.319 | 12.96 |

| No. | 化合物                                  | RT<br>(分) | 濃度 (ng/μL)  |             |            |            |            |            |             |            |           |              | 平均 RF | % RSD |
|-----|--------------------------------------|-----------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|-----------|--------------|-------|-------|
|     |                                      |           | 1<br>(0.02) | 2<br>(0.05) | 3<br>(0.1) | 4<br>(0.2) | 5<br>(0.5) | 6<br>(1.0) | 7<br>(2.53) | 8<br>(5.0) | 9<br>(10) | 10<br>(15.3) |       |       |
| 37  | クロロタロニル                              | 14.179    | 直線回帰        |             |            |            |            |            |             |            |           |              |       |       |
| 38  | フェナントレン                              | 14.184    | 1.134       | 1.253       | 1.218      | 1.175      | 1.225      | 1.221      | 1.278       | 1.252      | 1.197     | 1.119        | 1.207 | 4.28  |
| 39  | アントラセン                               | 14.373    | 1.105       | 1.103       | 1.108      | 1.105      | 1.160      | 1.208      | 1.286       | 1.264      | 1.210     | 1.128        | 1.168 | 5.97  |
| 40  | ターバシル                                | 14.436    | NA          | 0.169       | 0.218      | 0.177      | 0.201      | 0.215      | 0.249       | 0.255      | 0.254     | 0.240        | 0.220 | 14.80 |
| 41  | メチルパラオキソン                            | 14.441    | 0.133       | 0.135       | 0.166      | 0.155      | 0.172      | 0.185      | 0.222       | 0.232      | 0.247     | 0.233        | 0.188 | 22.64 |
| 42  | δ-リンデン                               | 14.62     | NA          | 0.119       | 0.109      | 0.105      | 0.122      | 0.116      | 0.122       | 0.121      | 0.116     | 0.109        | 0.115 | 5.55  |
| 43  | 2,4,5-トリクロロビフェニル (BZ #29)            | 15.107    | 0.308       | 0.322       | 0.328      | 0.319      | 0.338      | 0.345      | 0.361       | 0.354      | 0.335     | 0.314        | 0.333 | 5.26  |
| 44  | アラクロール*                              | 15.867    | NA          | 0.183       | 0.190      | 0.178      | 0.181      | 0.197      | 0.216       | 0.215      | 0.210     | 0.197        | 0.196 | 7.40  |
| 45  | シメトリン                                | 16.009    | NA          | 0.188       | 0.216      | 0.211      | 0.238      | 0.257      | 0.293       | 0.296      | 0.291     | 0.274        | 0.252 | 15.96 |
| 46  | ヘブタクロル                               | 16.072    | 0.148       | 0.160       | 0.153      | 0.142      | 0.159      | 0.170      | 0.177       | 0.179      | 0.173     | 0.165        | 0.163 | 7.70  |
| 47  | アメトリン                                | 16.156    | NA          | 0.147       | 0.164      | 0.189      | 0.178      | 0.198      | 0.226       | 0.225      | 0.220     | 0.207        | 0.195 | 14.41 |
| 48  | プロメトリン                               | 16.26     | NA          | 0.118       | 0.156      | 0.156      | 0.168      | 0.183      | 0.204       | 0.204      | 0.200     | 0.187        | 0.175 | 16.33 |
| 49  | テルプトリン                               | 16.669    | NA          | 0.129       | 0.145      | 0.164      | 0.187      | 0.195      | 0.220       | 0.221      | 0.223     | 0.207        | 0.188 | 18.47 |
| 50  | プロマシル                                | 16.737    | 0.133       | 0.181       | 0.157      | 0.159      | 0.189      | 0.194      | 0.221       | 0.227      | 0.263     | 0.244        | 0.197 | 21.07 |
| 51  | フタル酸ジブチル                             | 16.916    | 1.879       | 1.609       | 1.249      | 1.221      | 1.295      | 1.367      | 1.492       | 1.491      | 1.431     | 1.344        | 1.438 | 13.66 |
| 52  | 2,2',4,4'-テトラクロロビフェニル (BZ #47)       | 16.968    | 0.223       | 0.238       | 0.230      | 0.236      | 0.250      | 0.261      | 0.261       | 0.262      | 0.252     | 0.236        | 0.245 | 5.79  |
| 53  | メトラクロール                              | 17.104    | 0.441       | 0.534       | 0.531      | 0.522      | 0.551      | 0.587      | 0.643       | 0.639      | 0.626     | 0.590        | 0.566 | 11.12 |
| 54  | クロルピリホス                              | 17.194    | 0.154       | 0.138       | 0.143      | 0.141      | 0.148      | 0.155      | 0.167       | 0.163      | 0.158     | 0.148        | 0.152 | 6.22  |
| 55  | アルドリン                                | 17.235    | NA          | 0.131       | 0.103      | 0.102      | 0.106      | 0.103      | 0.109       | 0.104      | 0.099     | 0.093        | 0.099 | 24.39 |
| 56  | DCPA                                 | 17.324    | 0.234       | 0.249       | 0.243      | 0.250      | 0.275      | 0.270      | 0.286       | 0.282      | 0.271     | 0.252        | 0.261 | 6.74  |
| 57  | シアナジン                                | 17.351    | NA          | 0.030       | 0.066      | 0.061      | 0.067      | 0.070      | 0.078       | 0.077      | 0.074     | 0.069        | 0.063 | 26.53 |
| 58  | トリアジメホン                              | 17.56     | 0.369       | 0.302       | 0.316      | 0.308      | 0.321      | 0.344      | 0.374       | 0.377      | 0.365     | 0.343        | 0.342 | 8.42  |
| 59  | ジフェナミド                               | 17.922    | 0.499       | 0.509       | 0.533      | 0.519      | 0.573      | 0.584      | 0.650       | 0.650      | 0.631     | 0.589        | 0.574 | 10.01 |
| 60  | MGK-264a <sup>+</sup>                | 17.99     | NA          | 0.252       | 0.329      | 0.316      | 0.330      | 0.360      | 0.381       | 0.387      | 0.432     | 0.404        | 0.339 | 20.86 |
| 61  | MGK-264b <sup>+</sup>                | 18.404    | 0.138       | 0.132       | 0.157      | 0.161      | 0.171      | 0.190      | 0.202       | 0.206      | 0.201     | 0.189        | 0.175 | 15.42 |
| 62  | ヘブタクロルエポキシド                          | 18.499    | 0.078       | 0.112       | 0.092      | 0.090      | 0.088      | 0.091      | 0.093       | 0.091      | 0.089     | 0.083        | 0.091 | 9.79  |
| 63  | 22,2',3',4,6-ペンタクロロビフェニル (BZ #98)    | 18.64     | 0.151       | 0.178       | 0.180      | 0.173      | 0.185      | 0.192      | 0.196       | 0.194      | 0.185     | 0.174        | 0.181 | 7.34  |
| 64  | γ-クロルデン                              | 19.28     | 0.094       | 0.112       | 0.130      | 0.126      | 0.129      | 0.143      | 0.151       | 0.152      | 0.146     | 0.136        | 0.132 | 13.86 |
| 65  | テトラクロルビンホス                           | 19.463    | 0.287       | 0.217       | 0.231      | 0.219      | 0.226      | 0.245      | 0.277       | 0.282      | 0.288     | 0.267        | 0.254 | 11.55 |
| 66  | ブタクロール                               | 19.589    | 0.195       | 0.188       | 0.196      | 0.206      | 0.219      | 0.224      | 0.257       | 0.261      | 0.262     | 0.243        | 0.225 | 12.83 |
| 67  | ビレン                                  | 19.6      | 1.396       | 1.449       | 1.384      | 1.252      | 1.304      | 1.305      | 1.374       | 1.350      | 1.291     | 1.205        | 1.331 | 5.51  |
| 68  | エンドスルファン I                           | 19.683    | 直線回帰        |             |            |            |            |            |             |            |           |              |       |       |
| 69  | α-クロルデン                              | 19.689    | 0.087       | 0.104       | 0.117      | 0.116      | 0.123      | 0.129      | 0.132       | 0.129      | 0.126     | 0.117        | 0.118 | 11.71 |
| 70  | trans-ノナクロル                          | 19.767    | 0.133       | 0.145       | 0.153      | 0.159      | 0.159      | 0.168      | 0.179       | 0.177      | 0.168     | 0.158        | 0.160 | 8.79  |
| 71  | ナプロバミド                               | 19.972    | 0.362       | 0.368       | 0.370      | 0.357      | 0.377      | 0.424      | 0.472       | 0.476      | 0.467     | 0.435        | 0.411 | 11.99 |
| 72  | トリシクラゾール                             | 20.181    | 0.163       | 0.164       | 0.213      | 0.192      | 0.218      | 0.241      | 0.273       | 0.278      | 0.272     | 0.253        | 0.227 | 19.30 |
| 73  | p,p'-DDE                             | 20.433    | 0.242       | 0.198       | 0.218      | 0.229      | 0.233      | 0.239      | 0.253       | 0.250      | 0.242     | 0.225        | 0.233 | 7.03  |
| 74  | ディルドリン                               | 20.538    | 0.270       | 0.215       | 0.215      | 0.213      | 0.217      | 0.225      | 0.234       | 0.227      | 0.220     | 0.205        | 0.224 | 8.10  |
| 75  | 2,2',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル (BZ #154) | 20.601    | 0.210       | 0.160       | 0.194      | 0.197      | 0.207      | 0.211      | 0.222       | 0.216      | 0.206     | 0.193        | 0.202 | 8.76  |

| No. | 化合物                                          | RT<br>(分) | 濃度 (ng/μL)  |             |            |            |            |            |             |            |           |              | 平均 RF | % RSD |
|-----|----------------------------------------------|-----------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|-----------|--------------|-------|-------|
|     |                                              |           | 1<br>(0.02) | 2<br>(0.05) | 3<br>(0.1) | 4<br>(0.2) | 5<br>(0.5) | 6<br>(1.0) | 7<br>(2.53) | 8<br>(5.0) | 9<br>(10) | 10<br>(15.3) |       |       |
| 76  | エンドリン                                        | 21.193    | 0.059       | 0.060       | 0.062      | 0.047      | 0.055      | 0.051      | 0.060       | 0.057      | 0.056     | 0.053        | 0.056 | 8.50  |
| 77  | クロロベンジレート                                    | 21.492    | 0.259       | 0.280       | 0.303      | 0.289      | 0.316      | 0.341      | 0.375       | 0.377      | 0.376     | 0.354        | 0.327 | 13.34 |
| 78  | エンドスルファン II                                  | 21.544    | NA          | 0.023       | 0.023      | 0.024      | 0.029      | 0.030      | 0.033       | 0.033      | 0.032     | 0.030        | 0.029 | 14.44 |
| 79  | 4,4'-DDD                                     | 21.749    | 0.366       | 0.341       | 0.353      | 0.355      | 0.377      | 0.394      | 0.432       | 0.431      | 0.416     | 0.390        | 0.386 | 8.46  |
| 80  | エンドリンアルデヒド                                   | 22        | 0.108       | 0.055       | 0.080      | 0.062      | 0.065      | 0.077      | 0.079       | 0.079      | 0.077     | 0.072        | 0.076 | 19.13 |
| 81  | ノルフラゾン                                       | 22.614    | NA          | 0.203       | 0.189      | 0.197      | 0.204      | 0.226      | 0.259       | 0.269      | 0.272     | 0.251        | 0.230 | 14.38 |
| 82  | 硫酸エンドスルファン                                   | 22.734    | 直線回帰        |             |            |            |            |            |             |            |           |              |       |       |
| 83  | フタル酸ベンジルブチル                                  | 22.818    | 0.416       | 0.438       | 0.453      | 0.448      | 0.499      | 0.536      | 0.597       | 0.599      | 0.597     | 0.555        | 0.514 | 14.06 |
| 84  | p,p'-DDT                                     | 22.918    | 0.248       | 0.239       | 0.264      | 0.267      | 0.292      | 0.321      | 0.353       | 0.362      | 0.360     | 0.336        | 0.304 | 15.75 |
| 85  | ヘキサジノン                                       | 23.054    | 0.403       | 0.472       | 0.484      | 0.488      | 0.522      | 0.563      | 0.621       | 0.642      | 0.626     | 0.584        | 0.541 | 14.63 |
| 86  | ビス(2-エチルヘキシル)アジピン酸                           | 23.452    | 0.455       | 0.371       | 0.420      | 0.497      | 0.485      | 0.534      | 0.611       | 0.635      | 0.629     | 0.588        | 0.523 | 17.61 |
| 87  | 2,2',3,3',4,4',6-ヘプタクロロビフェニル<br>(BZ #171)    | 24.375    | 0.145       | 0.156       | 0.163      | 0.159      | 0.160      | 0.168      | 0.178       | 0.176      | 0.172     | 0.160        | 0.164 | 6.10  |
| 88  | ベンゾ[a]アントラセン                                 | 24.401    | 1.510       | 1.301       | 1.219      | 1.146      | 1.125      | 1.184      | 1.238       | 1.246      | 1.212     | 1.127        | 1.231 | 9.19  |
| 89  | クリセン                                         | 24.522    | 1.162       | 1.218       | 1.181      | 1.094      | 1.139      | 1.200      | 1.249       | 1.249      | 1.189     | 1.106        | 1.179 | 4.59  |
| 90  | 2,2',3,3',4,5',6,6'-オクタクロロビフェニル<br>(BZ #200) | 24.538    | NA          | 0.243       | 0.236      | 0.258      | 0.239      | 0.252      | 0.257       | 0.254      | 0.243     | 0.225        | 0.245 | 4.47  |
| 91  | メトキシシクロル                                     | 24.658    | 0.537       | 0.535       | 0.525      | 0.528      | 0.610      | 0.655      | 0.727       | 0.757      | 0.760     | 0.706        | 0.634 | 15.63 |
| 92  | フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)                            | 25.334    | 1.035       | 0.817       | 0.706      | 0.697      | 0.732      | 0.817      | 0.910       | 0.959      | 0.955     | 0.890        | 0.852 | 13.71 |
| 93  | フェナリモル                                       | 26.309    | 0.159       | 0.154       | 0.166      | 0.153      | 0.172      | 0.189      | 0.212       | 0.225      | 0.222     | 0.208        | 0.186 | 15.50 |
| 94  | cis-ペルメトリン                                   | 27.405    | 0.278       | 0.242       | 0.269      | 0.267      | 0.286      | 0.312      | 0.360       | 0.379      | 0.389     | 0.361        | 0.314 | 17.01 |
| 95  | trans-ペルメトリン                                 | 27.625    | 0.606       | 0.593       | 0.562      | 0.599      | 0.678      | 0.756      | 0.855       | 0.901      | 0.904     | 0.840        | 0.729 | 18.84 |
| 96  | ベンゾ[b]フルオランテン                                | 28.322    | 1.138       | 1.080       | 1.032      | 1.095      | 1.121      | 1.210      | 1.301       | 1.327      | 1.276     | 1.198        | 1.178 | 8.55  |
| 97  | ベンゾ[k]フルオランテン                                | 28.422    | 0.986       | 1.110       | 1.135      | 1.089      | 1.178      | 1.262      | 1.339       | 1.243      | 1.296     | 1.208        | 1.185 | 9.04  |
| 98  | ベンゾ[a]ピレン                                    | 29.376    | 1.009       | 1.055       | 0.932      | 1.031      | 1.096      | 1.156      | 1.224       | 1.263      | 1.227     | 1.157        | 1.115 | 9.73  |
| 99  | フルリドン                                        | 29.643    | NA          | 0.451       | 0.554      | 0.490      | 0.582      | 0.661      | 0.794       | 0.861      | 0.819     | 0.745        | 0.662 | 22.69 |
| 100 | インデノ[1,2,3-cd]ピレン                            | 32.799    | 1.126       | 1.060       | 1.142      | 1.035      | 1.146      | 1.239      | 1.331       | 1.386      | 1.334     | 1.233        | 1.203 | 10.02 |
| 101 | ジベンズ[a,h]アントラセン                              | 32.935    | 0.993       | 1.078       | 1.041      | 1.119      | 1.189      | 1.299      | 1.375       | 1.442      | 1.362     | 1.262        | 1.216 | 12.76 |
| 102 | ベンゾ[ghi]ペリレン                                 | 33.496    | 1.226       | 1.197       | 1.249      | 1.208      | 1.253      | 1.363      | 1.432       | 1.497      | 1.381     | 1.253        | 1.306 | 7.98  |

\* アトラジンおよびアラクロールの濃度: 0.04、0.1、0.2、0.4、1.0、2.0、5.07、10、20、30.67 ng/μL

† ペンタクロロフェノールの濃度: 0.08、0.2、0.4、0.8、2.0、4.0、10、20、40、60 ng/μL

‡ MGK-264a および b の推定濃度: 0.01、0.03、0.05、0.1、0.25、0.5、1.27、2.5、5.0、7.67 ng/μL

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<br>(分)                                                               | 濃度 (ng/μL)  |             |            |            |            |            |             |            |           |              |
|-----|------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|-----------|--------------|
|     |            |                                                                         | 1<br>(0.02) | 2<br>(0.05) | 3<br>(0.1) | 4<br>(0.2) | 5<br>(0.5) | 6<br>(1.0) | 7<br>(2.53) | 8<br>(5.0) | 9<br>(10) | 10<br>(15.3) |
| 37  | クロロタロニル    | 14.179                                                                  | NA          | 0.039       | 0.117      | 0.193      | 0.495      | 1.017      | 2.710       | 4.948      | 10.513    | 14.648       |
|     |            | $y = 0.053290x - 0.001789$ , $1/x$ の重み付け, $R^2 = 0.9978$                |             |             |            |            |            |            |             |            |           |              |
| 68  | エンドスルファン I | 19.683                                                                  | NA          | 0.054       | 0.106      | 0.193      | 0.537      | 1.066      | 2.747       | 5.250      | 10.149    | 14.584       |
|     |            | $y = 0.007419x - 7.778928 \times 10^{-5}$ , $1/x$ の重み付け, $R^2 = 0.9977$ |             |             |            |            |            |            |             |            |           |              |
| 82  | 硫酸エンドスルファン | 22.734                                                                  | 0.022       | 0.037       | 0.110      | 0.186      | 0.518      | 1.035      | 2.661       | 5.258      | 10.254    | 14.621       |
|     |            | $y = 0.013198x - 2.280692 \times 10^{-4}$ , $1/x$ の重み付け, $R^2 = 0.9981$ |             |             |            |            |            |            |             |            |           |              |

表 A3. ターゲット化合物の濃度 0.02~15 ng/μL に対し、濃度をすべて 5 ng/μL に保持した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. | サロゲート化合物             | RT<br>(分) | 濃度 (ng/μL) |          |          |          |          |          |          |          |          |           | 平均 RF | % RSD |
|-----|----------------------|-----------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-------|-------|
|     |                      |           | 1<br>(5)   | 2<br>(5) | 3<br>(5) | 4<br>(5) | 5<br>(5) | 6<br>(5) | 7<br>(5) | 8<br>(5) | 9<br>(5) | 10<br>(5) |       |       |
| S1  | 1,3-ジメチル-2-ニトロベンゼン   | 6.086     | 0.291      | 0.300    | 0.289    | 0.294    | 0.292    | 0.291    | 0.301    | 0.294    | 0.299    | 0.293     | 0.294 | 1.47  |
| S2  | ビレン-d <sub>10</sub>  | 19.537    | 1.106      | 1.112    | 1.115    | 1.101    | 1.107    | 1.113    | 1.111    | 1.113    | 1.109    | 1.120     | 1.111 | 0.49  |
| S3  | リン酸トリフェニル            | 23.515    | 0.258      | 0.251    | 0.246    | 0.242    | 0.271    | 0.266    | 0.263    | 0.247    | 0.269    | 0.271     | 0.258 | 4.29  |
| S4  | ペリレン-d <sub>12</sub> | 29.586    | 1.024      | 1.029    | 1.002    | 1.021    | 1.022    | 1.069    | 1.039    | 1.050    | 1.068    | 1.077     | 1.040 | 2.39  |

ホームページ

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

カスタムコンタクトセンタ

**0120-477-111**

**[email\\_japan@agilent.com](mailto: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, February 14, 2019

5994-0646JAJP