

フリットライナおよびウールライナの エンドリン/DDT 安定性

著者

Lukas Wieder, Angela Smith
Henry, PhD
Agilent Technologies, Inc.

概要

本アプリケーションノートでは、複雑な非揮発性マトリックスを使用した環境アプリケーション向けウルトラライナートフリットライナの寿命を、ウール充填ライナと比較します。土壌抽出物などの実際のサンプルに曝露されたときの不活性度の安定性およびライナの寿命を、エンドリンおよび $4,4'$ -DDTの分解を用いて決定しました。新規設計のフリットライナを用いたウルトラライナートの不活性処理により、複雑なマトリックスの注入に対してもライナの化学的不活性度が保てるようになり、安定した寿命の延長が実現されます。

はじめに

エンドリンおよび 4,4'-DDT は有機塩素系農薬であり、米国環境保護庁（US EPA）が示すさまざまなメソッドに従ってガスクロマトグラフの不活性度を評価する目的に使用できます。4,4'-DDT から 4,4'-DDE と 4,4'-DDD（以降、DDT、DDE、DDD と呼びます）への分解、およびエンドリンのエンドリンアルデヒドとエンドリンケトンへの異性化は、さまざまな要因により引き起こされます。例としては、流路中に活性点が存在すること、および高温となることが挙げられます。活性点となる可能性があるのは、マトリックス、セプタム、失活していない金属粒子、または自由シラノール基などです。

US EPA 8081B や US EPA 525 などのメソッドは、エンドリンと DDT の分解成分のレベルに制限を設けています。成分ごとおよび合計のいずれにも許容値があります^{1,2,3}。ライナの寿命は、これらのメソッドを適用する上で重要です。分解率が上限に達した場合、GC のメンテナンスを実施して性能を回復する必要があります。これにより、分析に大幅なダウンタイムが発生してしまうおそれがあります。これら 2 つの化合物に対する最も厳しいガイドラインをいくつか組み合わせると、個々の化合物に対して 15 %、または合計で 20 % の分解（どちらか先に到達した方）が許容値となります。US EPA 8081B では、土壌を含むさまざまなマトリックスが試験目的でリストされています。このアプリケーションノートでは、土壌抽出物を使用して、さまざまな注入口ライナの不活性度および堅牢性を試験しました。

実験方法

2 つの標準、エンドリンと DDT の混合物（性能混合物と呼びます）、および分解生成物の混合物を性能試験用に入手しました。エンドリンおよび DDT 標準は、250 µg/mL のエンドリンと 500 µg/mL の DDT を含んでいます。分解生成物標準には、250 µg/mL のエンドリンアルデヒドとエンドリンケトン（エンドリン分解生成物）、および 500 µg/mL の DDD と DDE（DDT 分解生成物）が含まれています。

両方の標準をそれぞれ個別にヘキサンで希釈しました。エンドリンとエンドリン関連の分解生成物は 25 ng/mL の濃度に、DDT と DDT 関連の分解生成物は 50 ng/mL の濃度に希釈しました。β-BHC の原液を入手し、両方の混合物の内部標準として 20 ng/mL の濃度で添加しました。分解生成物の混合物を使用して、β-BHC、エンドリン、および DDT のリテンションタイムに対する分解生成物のリテンションタイムを特定しました。

ジクロロメタンで抽出した土壌の複合混合物を、Pace Analytical 社（Mt. Juliet, TN）から入手しました。マトリックスとして機能させるため、この土壌抽出物もヘキサンで 1:1 に希釈しました。

装置構成

デュアル電子捕獲検出器（ECD）を備えた Agilent 7890B GC システムを、2 台の Agilent 7693A 自動液体サンブラと 2 つの同一流路を備えた同時デュアルインジェクション用に構成しました。試験用に選んだ機器と消耗品を表 1 に示します。前側のスプリット/スプリットレス注入口と前側 ECD を Agilent ウルトラライナート DB-8270D カラムで接続しました。後側のスプリット/スプリットレス注入口と後側 ECD を Agilent ウルトラライナート DB-8270D カラムで接続しました。ECD のメークアップガスとして窒素を使用しました。フリットライナおよびライナ内のフリットまたはウールの位置が異なるウール充填ライナを試験しました。詳細を表 2 に示します。GC メソッドパラメータを表 3 に示します。

表 1. 試験に用いた機器と消耗品

パラメータ	使用機器
GC	Agilent 7890 ガスクロマトグラフ
オートサンブラ	Agilent 7693A オートサンブラ
サンブルトレイ	G4514A 150 バイアルオートサンブラトレイ
シリンジ	Agilent ALS シリンジ、ブルーライン、10 µL、PTFE-チップ付きブランジャ (p/n G4513-80203)
カラム	Agilent DB-8270D GC カラムウルトラライナート、30 m × 0.25 mm × 0.25 µm (p/n 122-9732)
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 (p/n 5183-4759、50 パック入)
バイアル	Agilent A-Line 検定済スクリュウバイアル、茶色、100 個 (p/n 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 (p/n 5181-8872)
バイアル用スクリュウキャップ	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 個入 (p/n 5185-5861)

結果と考察

性能混合物のサンプルクロマトグラム（図 1 の青）に、それぞれの分解生成物のサンプルクロマトグラム（赤）を重ねて示します。分解生成物、エンドリン、および DDT 間で、許容可能なレベルで分離されていることがわかります。

106 回の注入を実行して、さまざまなライナスタイルの耐用寿命を判定しました。このシーケンスには以下で構成される繰り返しセクションが含まれており、10 回繰り返しました。

- ヘキサンブランク注入 1 回
- 性能混合物の注入 1 回
- マトリックスの注入 6 回
- 性能混合物の注入 1 回
- 分解生成物の注入 1 回
(リテンションタイム再確認のため)

表 2. GC-ECD 分析で試験したライナ

ライナ	本文中での名称
ローフリット/ウールライナ	
Agilent ウルトライナートライナ、スプリットレス (p/n 5190-5112)	Agilent ローフリットライナ
Agilent ウルトライナートライナ、スプリットレス、シングルテーパ、ウール入り (p/n 5190-2293)	Agilent ローウールライナ
スプリットレス シングルテーパライナ、ウール入り A	ローウールライナ A
スプリットレス シングルテーパライナ、ウール入り B	ローウールライナ B
スプリットレス シングルテーパライナ、カーボンフリット A	低カーボンフリットライナ A
ミッドフリット/ウール	
Agilent ウルトライナート注入口ライナ、ユニバーサル、ミッドフリット (p/n 5190-5105)	Agilent ミッドフリットライナ
Agilent ウルトライナートライナ、スプリット低圧力損失、ガラスウール入り (p/n 5190-2295)	Agilent ミッドウールライナ
ミッドフリットライナ A	ミッドフリットライナ A
ライナ、低圧力損失、ガラスウール入り A	ミッドウールライナ A

表 3. メソッドパラメータ

パラメータ	設定値
注入量	1 µL
注入口温度	200 °C
注入口モード	パルスドスプリットレス
パルス圧力	60 psi (414 kPa)、0.3 分間
スプリットベントへのバージ流量	0.5 分で 75 mL/min
カラム流量	3 mL/min、ヘリウム定流量
オープン温度ランプ	120 °C (1 分保持)、 30 °C/min で 220 °C まで 8 °C/min で 280 °C まで (1 分保持) 分析時間 12.83 分
検出器 (ECD) 温度	280 °C
メークアップガス流量	N ₂ 、30 mL/min

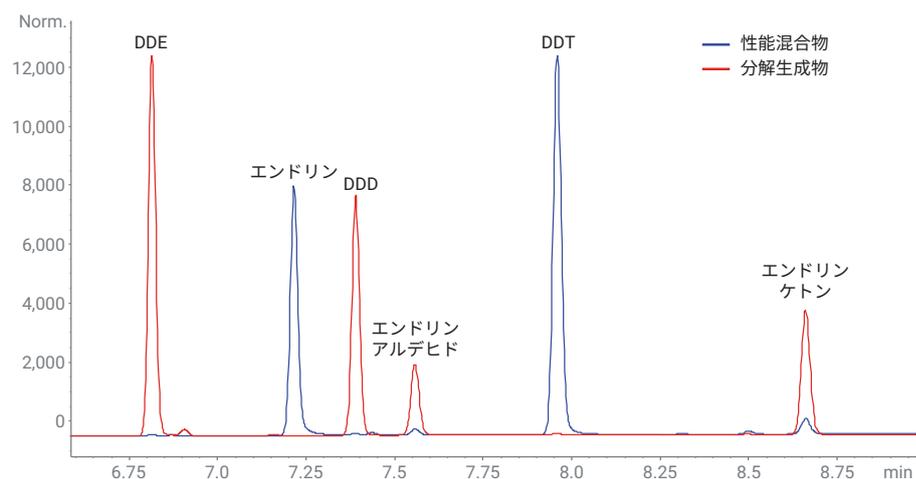


図 1. 性能混合物（青）と分解生成物（赤）のクロマトグラムの重ね表示。エンドリンおよび関連する分解生成物の濃度は 25 ng/mL としました。DDT および関連する分解生成物の濃度は 50 ng/mL としました。

マトリックスを注入する前とシーケンスの最後に、性能混合物の注入を3回実施しました。合計で60回のマトリックスの注入、24回の性能混合物の注入、12回のヘキサンプランク、および10回の分解生成物の注入を行いました。エンドリンとDDT、およびこれらの分解生成物のピーク面積をシーケンスを通して監視し、US EPA 8081B および 525.2^{1,2} で指定されている式1および2を使用して、各化合物の分解率を計算しました。

分解基準が達成できなくなる前までの注入回数を記録し、ライナのタイプごとに平均して耐用寿命を推定しました。一部のライナでは、106回の注入シーケンスの範囲内では、エンドリン、DDTとも15%の分解率に達せず、また合計も20%に到達しませんでした。このような場合、105回という値（最後の性能混合物の注入の回数）を使用しておおよその平均を算出しました。これらの平均値および対応する相対標準偏差を計算した結果を表4に示します。スプリットレス（ローフリットおよびローウール）ライナとミッドウールおよびミッドフリットライナのそれぞれについて、これら平均ライナ寿命を図2および3にグラフ表示します。

ローウールライナとローフリットライナの比較では、スプリットレス（ローウールまたはローフリット）ライナのうち、Agilent ローフリットライナの平均寿命が最長で87回でした。ローウールライナ A が81回で2番目に長い寿命を示したのに対して、Agilent ローウールライナの寿命は74回でした。この原因は、ローウールライナ A のウールの量が多いためだと考えられます。ライナのガラスウールが多いと、注入口活性を大幅に増加させることなくウール内のマトリックスをトラップするため、カラムの寿命が向上するものと考えられます。ローウールライナ B の寿命が最も短く58回でした。このライナにはローウール A と同じぐらいの量のウールが充填されていますが、Agilent ローウールライナよりも多くのウールが含まれています。表4の脚注に記載されているように、ローカーボンフリット A ライナは、最初の3回のパフォーマンス混合の注入で分解要件を満たせませんでした。このスタイルのライナはこの分析用に設計されていないことを示しています。

式1.

$$\text{DDT の \% 分解率} = \frac{\text{分解ピーク面積の和 (DDE + DDD)}}{\text{全ピーク面積の和 (DDT + DDE + DDD)}} \times 100$$

式2.

$$\text{エンドリンの \% 分解率} = \frac{\text{分解ピーク面積の和 (アルデヒド + ケトン)}}{\text{全ピーク面積の和 (エンドリン + アルデヒド + ケトン)}} \times 100$$

表4. 各ライナタイプの平均寿命と相対標準偏差

ライナ	平均寿命 (分析回数)	% RSD
ローフリット/ウール		
Agilent ローフリット	87	17 %
Agilent ローウール	74	34 %
ローウール A	81	27 %
ローウール B	58	40 %
ローカーボンフリット A	-*	-
ミッドフリット/ウール		
Agilent ミッドフリット	96	14 %
Agilent ミッドウール	100	27 %
ミッドフリット A	89	14 %
ミッドウール A	86	29 %

*ローカーボンフリット A ライナの試験を実施しましたが、初期段階で要求分解仕様を満たすことができず、評価不能でした。

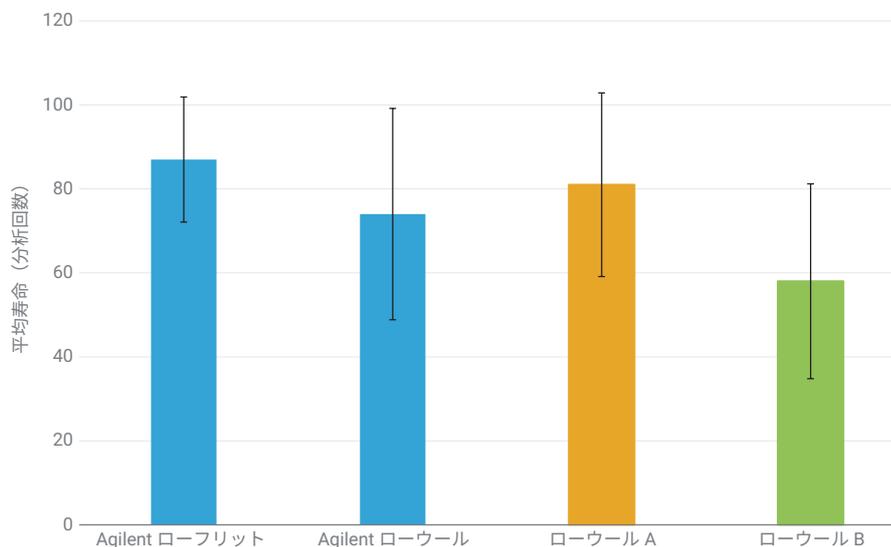


図2. ローウールとローフリットのライナスタイルの寿命の比較。エラーバーは ±1 標準偏差を示します。

ミッドウールライナとミッドフリットライナの寿命について見てみると、Agilent ミッドフリットライナは、ミッドフリット A とミッドウール A の 2 つと比較して、より長い 96 回という寿命を示しました。Agilent ミッドウールライナは、ミドルバリアライナスタイルで最長の注入回数 (100 回) を記録しました。Agilent ミッドウールライナには、フリットのサイズに対して大量のウールが入っています。このため寿命が長かった可能性があります。

全体的に見て、ローフリットライナとミッドフリットライナの寿命はウールライナよりも安定していて、相対的標準偏差が小さいことがわかります (表 4)。これは、全体的なサイズや気孔率などの物理的特性が、ガラスウールではばらつきがあるのに対して、フリットでは正確に管理できるためだと考えられます。Agilent ローフリットおよびミッドフリットライナスタイルの寿命はどちらも比較的長く、%RSD も小さいことがわかりました。フリット付きのウルトラライナートの不活性度が優れていることが実証されました。

結論

注入口ライナの Agilent ウルトラライナート不活性処理により、サンプルを気化させる際の不活性環境が実現できます。Agilent ローフリット、ミッドフリット、ミッドウールライナは寿命が長めです。フリット付きライナは、試験を行った他の複雑なマトリックスを用いたライナと比べて、より安定して機能します。これら 2 つの特性を有する Agilent ウルトラライナート スプリットレス ローフリットライナと Agilent ウルトラライナート ユニバーサル ミッドフリットライナは、エンドリンや DDT などの反応しやすい化合物を日常的に分析する際に、ダウンタイムを最小限に抑えられる最適な選択肢です。

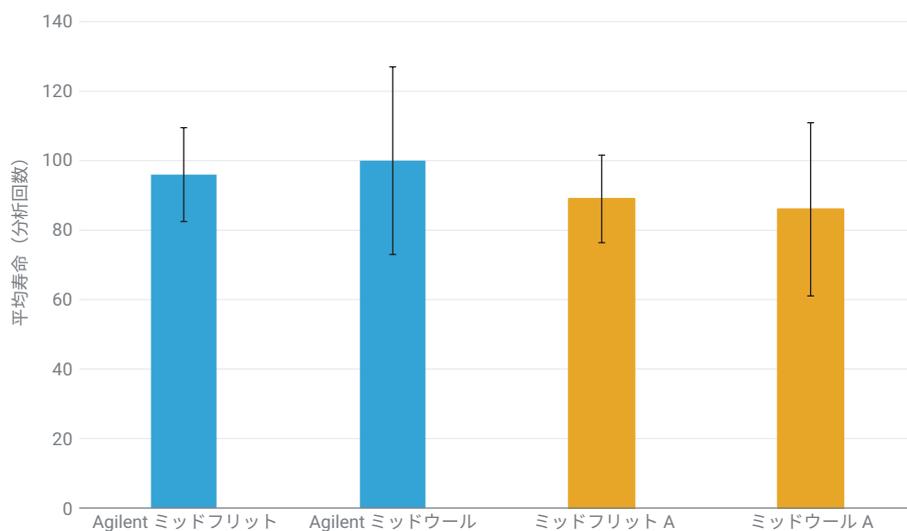


図 3. ミッドウールとミッドフリットのライナスタイルの寿命の比較。エラーバーは ±1 標準偏差を示します。

参考文献

1. Method 8081B: Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography. United States Environmental Protection Agency, **2007**.
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**.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

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. 2020
Printed in Japan, June 17, 2020
5994-2111JAJP
DE.5895717593