

## Agilent J&W VF-5ms Intuvo GC カラムによる 半揮発性有機化合物の GC/MS 分析

### 著者

Yun Zou  
Agilent Technologies  
(Shanghai) Co. Ltd,  
Shanghai 200131, P. R. China

John Oostdijk  
Agilent Technologies, Inc.  
Middelburg, The Netherlands

### 概要

このアプリケーションノートでは、Agilent J&W VF-5ms Intuvo GC カラムの性能を明らかにするために、最大速度 (250 °C/min) で 330 °C まで昇温して数時間保持した場合の安定性を示します。Agilent Intuvo 9000 GC と Agilent 5977B MSD を組み合わせたシステムで J&W VF-5ms Intuvo GC カラムを使用し、米国環境保護庁 (EPA) メソッド 525 標準混合物をテストしました。良好な直線性と再現性が示されました。Intuvo 9000 GC システムと J&W VF-5ms Intuvo GC カラムを使用すると、US EPA メソッド 525.2 によって確立された厳しい品質管理基準を容易に満たすことができます。

## はじめに

US EPA メソッド 525.2<sup>1</sup> は飲料水中の半揮発性有機化合物に対して広く用いられるメソッドの 1 つです。このメソッドは、極性や安定性が変化するターゲット化合物など、多くの分析上の課題を取り上げています。低濃度の塩基性または酸性の半揮発性環境汚染物質を分析するには、分析機器と GC カラムに非常に多くのことが求められます。

J&W VF-5ms カラムは不活性な 5 % フェニルメチルカラムで、感度、精度、機器の稼働時間を向上させます。また、325 °C で 1 pA という最小のブリードが仕様保証されています (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm)。J&W VF-5ms Intuvo GC カラムは、標準の VF-5ms GC カラムをベースとし、Intuvo 9000 GC システムアプリケーション用に製造されています。今回は、J&W VF-5ms Intuvo GC カラムの安定性を 330 °C で評価しました。Intuvo 9000 GC-FID システム内でカラムを 100 °C から最大速度 (250 °C/min) で 330 °C まで昇温 (5 分間保持) する約 10 分のサイクル (冷却を含む) を繰り返しました。

カラムを 500 から 1,000 サイクルごとに取り出して、Intuvo 9000 GC と Agilent 5977B MSD システムによってリークとクロマトグラフィー挙動をテストしました (リークについては Agilent ヘリウムリークディテクタでもテストしました)。膜厚が固定相の安定性を示していません (テスト中、他のカラムパラメータも安定していました)。330 °C で数時間加熱してカラムが破損するまで、リークは検出されませんでした。n = 5 でテストしたカラムでは、330 °C で 389 ~ 1,462 時間の間に破損が観察されました。破損の原因は、フューズドシリカカラムの外側のポリイミドの熱損傷でした。これは通常、高温で長時間加熱した後に観察される破損です。破損の前に、カラムの取り付け部分でリークは検出されませんでした。このアプリケーションノートでは、Intuvo 9000 GC と 5977B MSD システムで J&W VF-5ms Intuvo GC カラムを使用して、US EPA メソッド 525.2 の厳しい要求事項を容易に満たせることを実証します。

## 実験方法

### 化学物質および標準試料

すべての EPA 525.2 標準品は、ANPEL Scientific Instrument Co. Ltd (中国、上海) から入手しました。GC/MS 性能チェックには、デカフルオロトリフェニルホスフィン (DFTPP)、エンドリン、4,4' -DDT それぞれ 5 ng/µL を塩化メチレン中に含んだ溶液を使用しました。

EPA 525.2 で規制されている半揮発性有機化合物 (SVOC) の混合物 (p/n M-525-REG-EA) は、濃度 0.1 ~ 10 ppm にジクロロメタンに希釈され、5 ppm の ISTD (アセナフチレン-d<sub>10</sub>、フェナントレン-d<sub>10</sub>、クリセン-d<sub>12</sub>) と SS (1,3-ジメチル-2-ニトロベンゼン、ピレン-d<sub>10</sub>、リン酸トリフェニル、ペリレン-d<sub>12</sub>) を含むよう調整しました。

今回の標準品は、EPA 525.2 の代表的な物を用意しました。標準品は、濃度 2 ppm でジクロロメタン中に希釈され、5 ppm の ISTD (アセナフチレン-d<sub>10</sub>、フェナントレン-d<sub>10</sub>、クリセン-d<sub>12</sub>) と SS (1,3-ジメチル-2-ニトロベンゼン、ピレン-d<sub>10</sub>、リン酸トリフェニル、ペリレン-d<sub>12</sub>) を希釈しました。ペンタクロロフェノールは EPA 525.2 に記載されているように、他の成分の 4 倍の濃度としました。表 1 は SVOC テスト混合物内の化合物のリストです。

Agilent GC テスト混合物 82 をジクロロメタン中で濃度 100 µg/mL に希釈しました。表 2 は Agilent GC テスト混合物 82 内の化合物のリストです。

### 装置構成

機器設定を表 3 および 4 に示します。

表 1. ターゲット化合物、サロゲート標準、内部標準

| No. | 化合物                          | m/z     |
|-----|------------------------------|---------|
| 1   | イソホロン                        | 82      |
| 2   | 1,3-ジメチル-2-ニトロベンゼン (SS)      | 134     |
| 3   | ジクロロボス                       | 109     |
| 4   | ヘキサクロロシクロペンタジエン              | 237     |
| 5   | フタル酸ジメチル                     | 163     |
| 6   | 2,6-ジニトロトルエン                 | 165     |
| 7   | アセナフチレン                      | 152     |
| 8   | アセナフテン-d <sub>10</sub> (IS1) | 164     |
| 9   | 2-クロロビフェニル                   | 188     |
| 10  | 2,4-ジニトロトルエン                 | 165     |
| 11  | フタル酸ジエチル                     | 149     |
| 12  | フルオレン                        | 166     |
| 13  | プロバクロール                      | 120     |
| 14  | α-BHC                        | 181     |
| 15  | 2,3-ジクロロビフェニル                | 222/152 |
| 16  | ヘキサクロロベンゼン                   | 284     |
| 17  | シマジン                         | 201/186 |
| 18  | アトラジン                        | 200/215 |
| 19  | β-BHC                        | 181     |
| 20  | ペンタクロロフェノール                  | 266     |
| 21  | γ-BHC                        | 181     |
| 22  | ダイアジノン                       | 137/179 |
| 23  | フェナントレン-d10 (IS2)            | 188     |
| 24  | フェナントレン                      | 178     |
| 25  | アントラセン                       | 178     |

| No. | 化合物                        | m/z     |
|-----|----------------------------|---------|
| 26  | δ-リンデン                     | 181     |
| 27  | 2,4,5-トリクロロビフェニル           | 256     |
| 28  | メトリブジン                     | 198     |
| 29  | アラクロール                     | 160     |
| 30  | ヘプタクロル                     | 100     |
| 31  | フタル酸ジ-n-ブチル                | 149     |
| 32  | 2,2',4,4'-テトラクロロビフェニル      | 292     |
| 33  | メトラクロール                    | 162     |
| 34  | アルドリノ                      | 66      |
| 35  | シアナジン                      | 225/68  |
| 36  | ヘプタクロルエポキシド                | 81      |
| 37  | 2,2',3',4,6'-ペンタクロロビフェニル   | 326     |
| 38  | γ-クロルデン                    | 373     |
| 39  | ブタクロール                     | 176/160 |
| 40  | ビレン-d <sub>10</sub> (SS)   | 212     |
| 41  | ビレン                        | 202     |
| 42  | α-クロルデン                    | 375/373 |
| 43  | エンドスルファン I                 | 195     |
| 44  | trans-ノナクロル                | 409     |
| 45  | p,p'-DDE                   | 246     |
| 46  | 2,2',4,4',5,6'-ヘキサクロロビフェニル | 360     |
| 47  | ディルドリン                     | 79      |
| 48  | エンドリン                      | 67/81   |
| 49  | エンドスルファン II                | 195     |
| 50  | p,p'-DDD                   | 235/165 |

| No. | 化合物                             | m/z     |
|-----|---------------------------------|---------|
| 51  | エンドリンアルデヒド                      | 67      |
| 52  | 硫酸エンドスルファン                      | 272     |
| 53  | フタル酸ベンジルブチル                     | 149     |
| 54  | p,p'-DDT                        | 235/165 |
| 55  | ビス(2-エチルヘキシル)アジピン酸              | 129     |
| 56  | リン酸トリフェニル (SS)                  | 326/325 |
| 57  | エンドリノケトン                        | 67/317  |
| 58  | 2,2',3,3',4,4',6'-ヘプタクロロビフェニル   | 394/396 |
| 59  | ベンゾ[a]アントラセン                    | 228     |
| 60  | クリセン-d <sub>12</sub> (IS3)      | 240     |
| 61  | 2,2',3,3',4,5',6,6'-オクタクロロビフェニル | 430/428 |
| 62  | クリセン                            | 228     |
| 63  | メトキシクロル                         | 227     |
| 64  | フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)               | 149     |
| 65  | cis-ペルメトリノ                      | 183     |
| 66  | trans-ペルメトリノ                    | 183     |
| 67  | ベンゾ[b]フルオランテン                   | 252     |
| 68  | ベンゾ[k]フルオランテン                   | 252     |
| 69  | ベンゾ[a]ビレン                       | 252     |
| 70  | ベリレン-d12(SS)                    | 264     |
| 71  | インデノ[1,2,3-cd]ビレン               | 276     |
| 72  | ジベンズ[a,h]アントラセン                 | 278     |
| 73  | ベンゾ[ghi]ベリレン                    | 276     |

表 2. GC テスト混合物 82 中のターゲット化合物

| No. | 成分            |
|-----|---------------|
| 1   | 1,2-ペンタンジオール  |
| 2   | 1-オクタノール      |
| 3   | n-C11         |
| 4   | 2,6-ジメチルフェノール |
| 5   | 2,6-ジメチルアニリン  |
| 6   | n-C12         |
| 7   | ナフタレン         |
| 8   | 1-デカノール       |
| 9   | n-C13         |
| 10  | デカン酸 ME       |

表 3. テスト混合物 82 を用いたクロマトグラフィーテストのための GC/MSD メソッド

| 装置          | Intuvo 9000 GC と 5977B MSD                                       |
|-------------|------------------------------------------------------------------|
| カラム         | J&W VF-5ms Intuvo GC カラム、30 m × 0.25 mm、0.25 μm (p/n CP8944-INT) |
| キャリアガス      | ヘリウム、定流量モード、1.2 mL/min                                           |
| インレット       | 250 °C、スプリットモード、1:100                                            |
| オープン        | 120 °C (10 分)                                                    |
| ガードチップ      | トラックオープン                                                         |
| MSD         | EI、スキャン                                                          |
| トランスファークライン | 250 °C                                                           |
| MS 温度       | 230 °C (イオン源)、150 °C (四重極)                                       |
| 注入          | 1 μL                                                             |

## 結果と考察

### カラム安定性テスト

カラムの寿命を Intuvo 9000 GC-FID システムでテストしました。図 1 は、テストプロファイルの例を示しています。

表 4. US EPA 525.2 テスト混合物用の Intuvo 9000 GC と 5977B MSD のメソッド

|            |                                                                           |
|------------|---------------------------------------------------------------------------|
| カラム        | J&W VF-5ms Intuvo GC カラム、30 m × 0.25 mm、0.25 µm (p/n CP8944-INT)          |
| キャリアガス     | ヘリウム、定流量モード、36 cm/s、45 °C                                                 |
| インレット      | スプリット/スプリットレス、300 °C、スプリットレスモード、0.5 分で 50 mL/min でパージ                     |
| オープン       | 40 °C、30 °C/min で 165 °C まで昇温 (2.3 分間)、<br>10 °C/min で 320 °C まで昇温 (5 分間) |
| ガードチップ     | トラックオープン                                                                  |
| MSD        | EI、スキャン/SIM                                                               |
| トランスファーライン | 300 °C                                                                    |
| ドローアウトプレート | 6 mm                                                                      |
| MS 温度      | 300 °C (イオン源)、180 °C (四重極)                                                |
| スキャンモード    | 質量範囲 (45 ~ 450 amu)                                                       |
| チューニング     | DFTPP                                                                     |
| 注入         | 1 µL                                                                      |

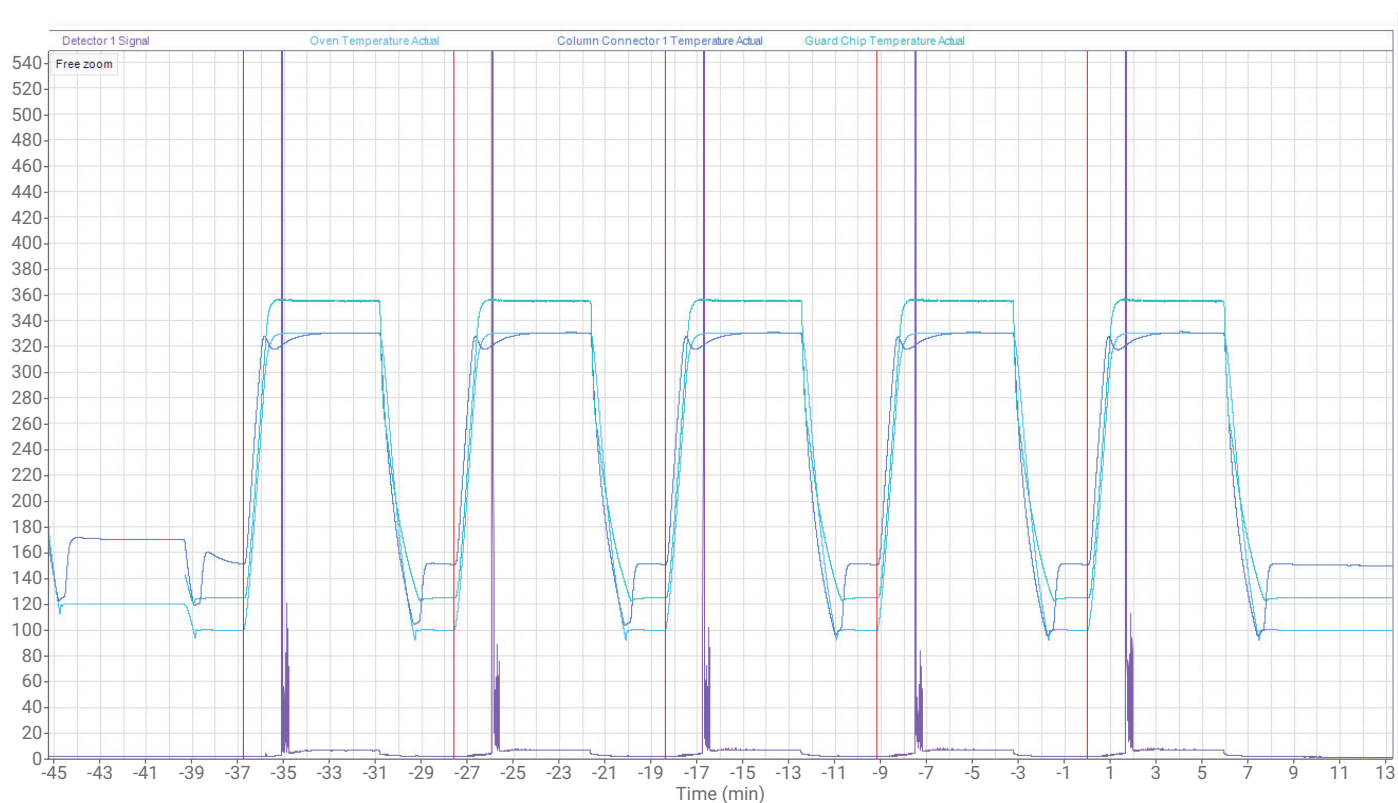


図 1. J&W VF-5ms Intuvo GC カラムの 250 °C/min での 100 ~ 330 °C への温度サイクルのプロファイル

サイクル後、テストのために Intuvo 9000 GC と 5977 GC/MSD を組み合わせたシステムにカラムを移しました。例として、図 2 は寿命テストでカラム 5 が安定した性能 (不活性度と分離) だったことを示しています。また、カラムを再度取り付けた後もリテンションタイムに再現性があることを証明しています。

図 3 は、330 °C でテストした J&W VF-5ms Intuvo GC カラム (n = 5) の安定性を示しています。正規化後の膜厚をデカン酸メチルエステルの k の変化を基にプロットしました。すべてのカラムの膜厚は最初に 0.25 µm で正規化しました。

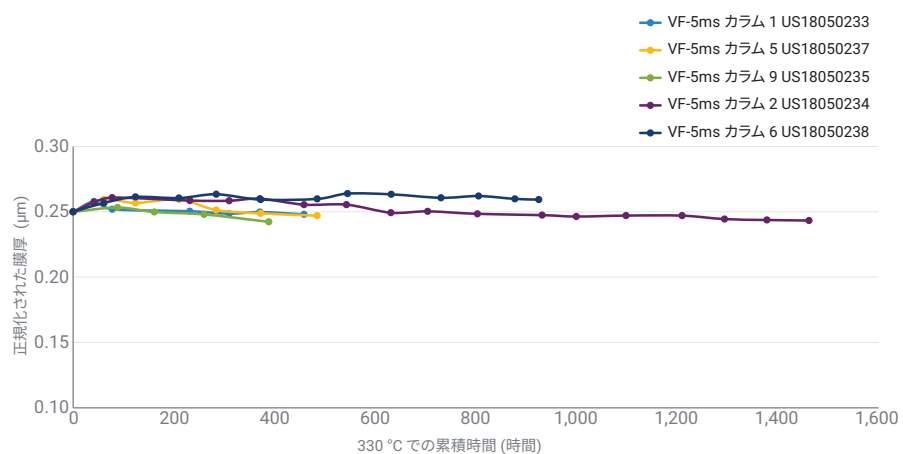


図 3. 数時間にわたる 330 °C までのサイクルの後でテストした J&W VF-5ms Intuvo GC カラム (n = 5) の膜厚の安定性

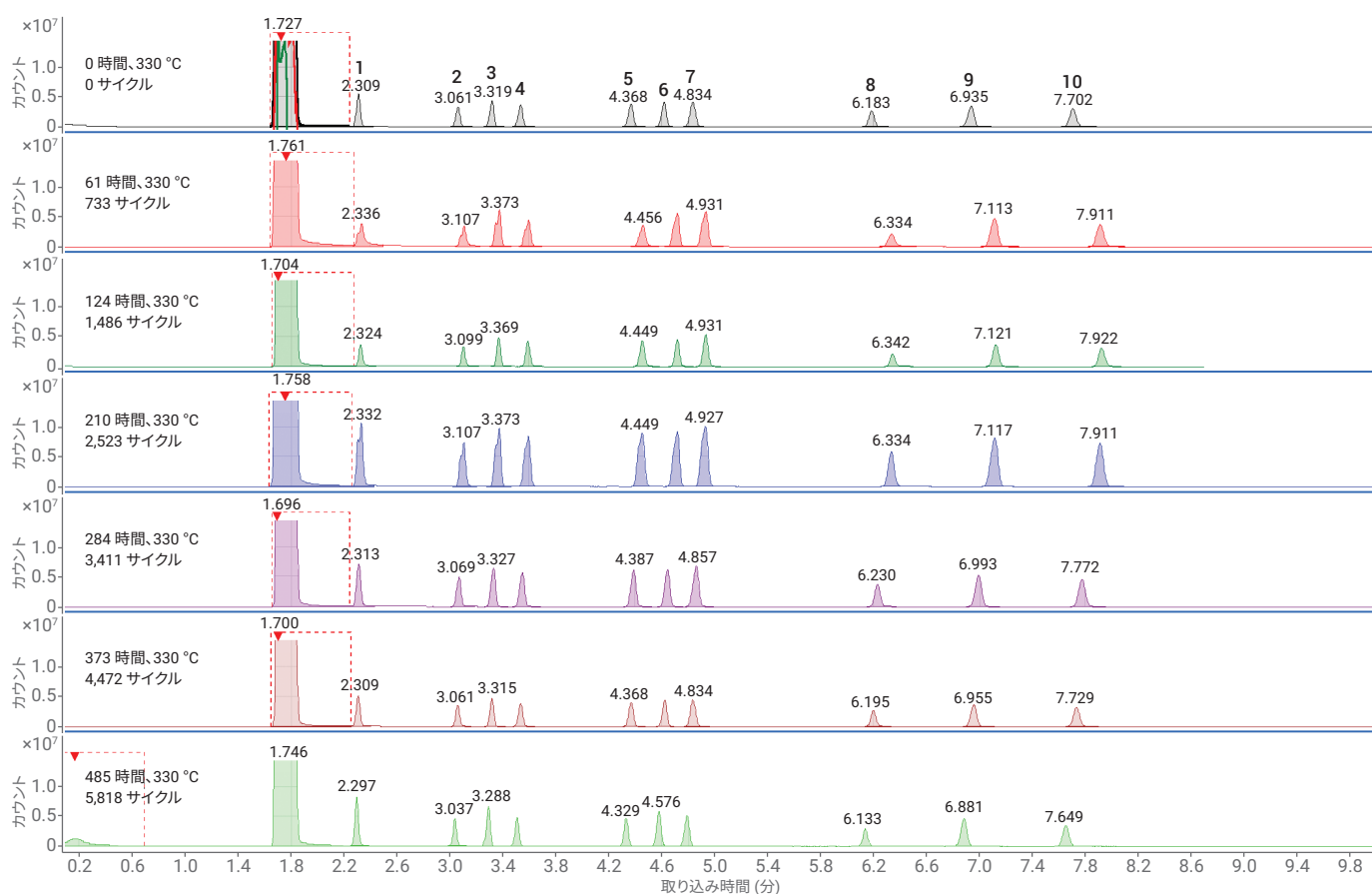


図 2. テスト混合物 82 を使用して、J&W VF-5ms Intuvo カラム 5 をテストしました。寿命テスト (330 °C で 485 時間、5,818 サイクル) を通じて、安定した性能 (不活性度と分離) を示しました。

EPA 525.2 メソッド テスト

EPA メソッド 525.2 に従い、Intuvo 9000 GC と 5977 GC/MSD を組み合わせたシステムで J&W VF-5ms Intuvo GC カラムを使用して、5 ng/μL の DFTPP、エンドリン、4,4' -DDT を塩化メチレン中に含む GC/MS 性能チェック溶液をテストしました。システムは DFTPP チューニングチェックをパスする必要があります。これにはエンドリンまたは DDT の分解生成物が 20 % 未満にならなければなりません。

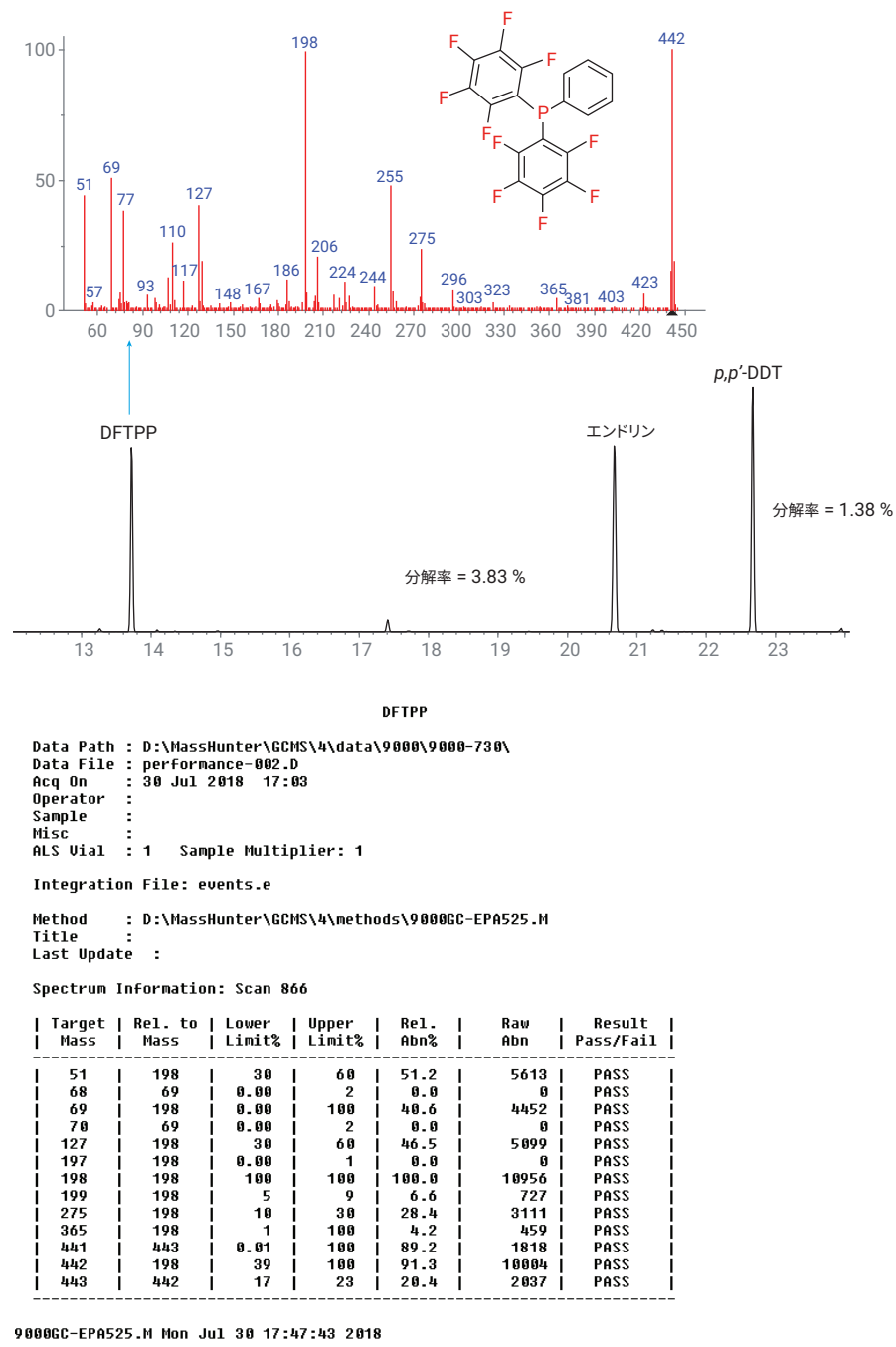


図 4. J&W VF-5ms Intuvo GC カラムを使用した GC/MS 性能チェック溶液のクロマトグラム

図 4 に、測定した DFTPP イオン比と規定されている比率を示します。測定した限度値はすべて規定の範囲内でした。平均分解率は 4,4-DDT で 1.38 %、エンドリンで 3.83 % でした。このシステムは US EPA メソッド 525.2 で規定された性能基準を容易に満たします。

図 5 は、Intuvo 9000 GC と 5977B MSD を組み合わせたシステムで J&W VF-5ms Intuvo GC カラムを使用してテストした規制対象の半揮発性化合物の混合物の代表的なクロマトグラムです。25 種類の規制対象化合物すべてが 10 ng/mL ~ 10 µg/mL のキャリブ

レーション範囲で優れた直線性を示しています。平均相関係数は 0.9978 で、相対レスポンス係数の RSD % は 5.5 ~ 13.9 % でした。

|      |                    |
|------|--------------------|
| SS 1 | 1,3-ジメチル-2-ニトロベンゼン |
| SS 2 | ピレン-d10            |
| SS 3 | リン酸トリフェニル          |
| SS 4 | ペリレン-d12           |
| IS 1 | アセナフテン-d10         |
| IS 2 | フェナントレン-d10        |
| IS 3 | クリセン-d12           |

| No. | 化合物            | R <sup>2</sup> |
|-----|----------------|----------------|
| 1   | ヘキサクロシクロペンタジエン | 0.9998         |
| 2   | 2,6-ジニトロトルエン   | 0.9969         |
| 3   | 2,4-ジニトロトルエン   | 0.9979         |
| 4   | プロバクロール        | 0.9983         |
| 5   | ヘキサクロベンゼン      | 0.9948         |
| 6   | シマジン           | 0.9950         |
| 7   | アトラジン          | 0.9959         |
| 8   | リンデン           | 0.9985         |
| 9   | メトリブジン         | 0.9990         |
| 10  | アラクロール         | 0.9989         |
| 11  | ヘブタクロール        | 0.9979         |
| 12  | メトラクロール        | 0.9988         |
| 13  | アルドリノ          | 0.9993         |

| No. | 化合物                | R <sup>2</sup> |
|-----|--------------------|----------------|
| 14  | シアナジン              | 0.9987         |
| 15  | ヘブタクロールエポキシド       | 0.9991         |
| 16  | γ-クロルデン            | 0.9945         |
| 17  | ブタクロール             | 0.9979         |
| 18  | α-クロルデン            | 0.9975         |
| 19  | trans-ノナクロル        | 0.9961         |
| 20  | ディルドリン             | 0.9978         |
| 21  | エンドリン              | 0.9980         |
| 22  | ビス(2-エチルヘキシル)アジピン酸 | 0.9981         |
| 23  | メトキシクロル            | 0.9998         |
| 24  | フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)  | 0.9997         |
| 25  | ベンゾ[a]ピレン          | 0.9989         |

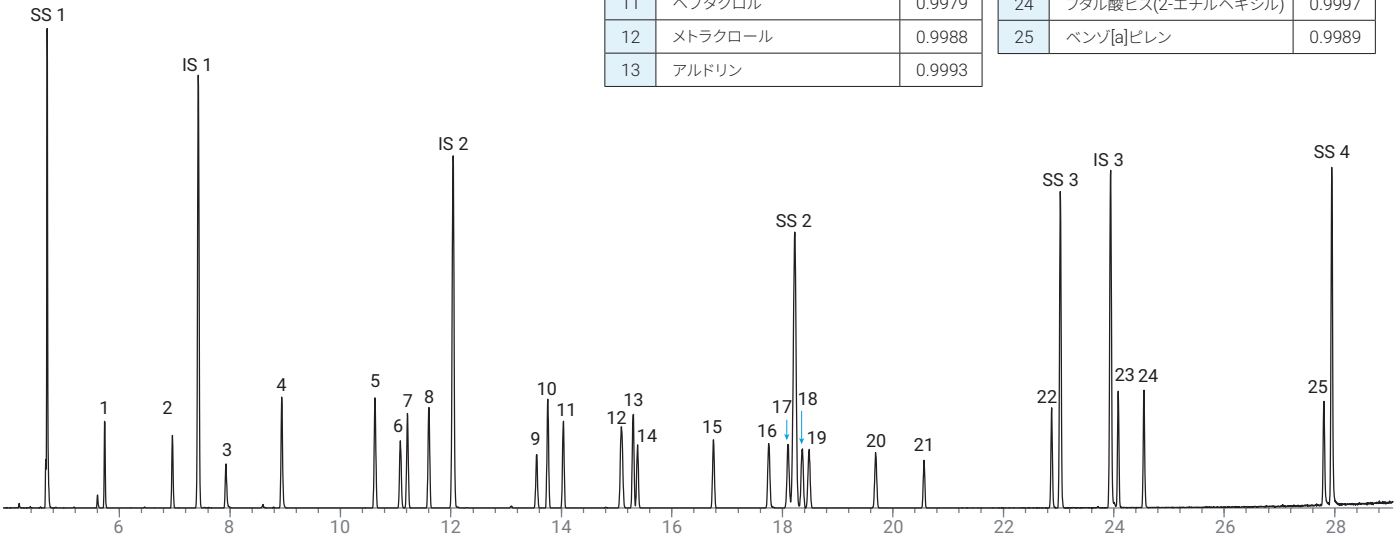


図 5. J&W VF-5ms Intuvo GC カラムを使用した規制対象の半揮発性混合物の TIC

SVOC テスト混合物 (ターゲット化合物は 2 ng/μL、IS/SS は 5 ng/μL) は、Agilent 7890B GC と 5977A GC/MSD で J&W VF-5ms GC カラムを使用して分析しました。同じテスト混合物を、Intuvo 9000 GC と 5977 GC/MSD で同様の GC カラムを使用して分析しました。図 6 では、J&W VF-5ms Intuvo GC カラムが標準の VF-5ms GC カラムと同様の選択性を示しています。

メソッド 525.2 では、クロマトグラフィーの性能要件も規定されています。フェナントレンとアントラセンのベースライン分離能が求められます。ベンゾ[a]アントラセンとクリセンも、この 2 つの化合物の平均ピーク高の 25 % より低い高さの谷によって分離されなければなりません。これらの化合物は同じ定量イオンで隣接して溶出します。図 7 は、

フェナントレン/アントラセンおよびベンゾ[a]アントラセン/クリセンの重要なペアが J&W VF-5ms Intuvo GC カラムで 100 % ベースライン分離されたことを示しています。

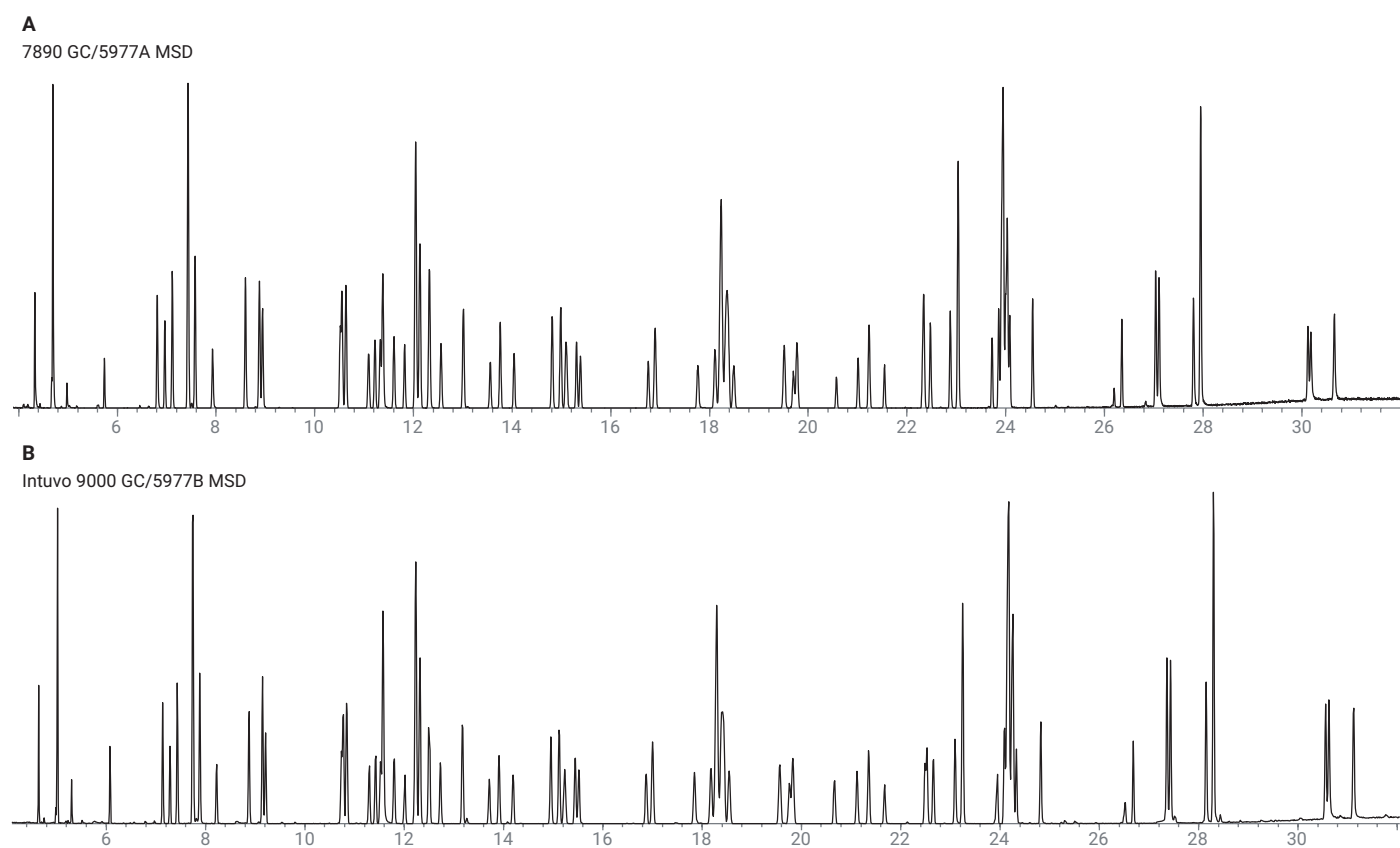


図 6. 7890B GC および 5977A MSD (A) と Intuvo 9000 GC および 5977B MSD (B) を使用した SVOC テスト混合物のクロマトグラムの重ね表示



## 結論

このアプリケーションノートでは、最大速度 (250 °C/min) で 330 °C まで昇温し数時間保持した J&W VF-5ms Intuvo GC カラムの安定性を示しました。カラムの性能と膜厚は安定し、極端な昇温条件で高温になった後もカラムのリークはありませんでした。

低濃度の塩基性または酸性の半揮発性環境汚染物質を分析するには、分析機器と GC カラムに非常に多くのことが求められます。J&W VF-5ms Intuvo GC カラムは、優れた性能、再現性、並外れた熱安定性を示しました。このカラムは、微量の分析困難な活性化化合物などの半揮発性化合物に対するクロマトグラフィー性能が非常に優れています。さらに、この研究では J&W VF-5ms Intuvo GC カラムが標準の VF-5ms カラムと同等の選択性を示しました。

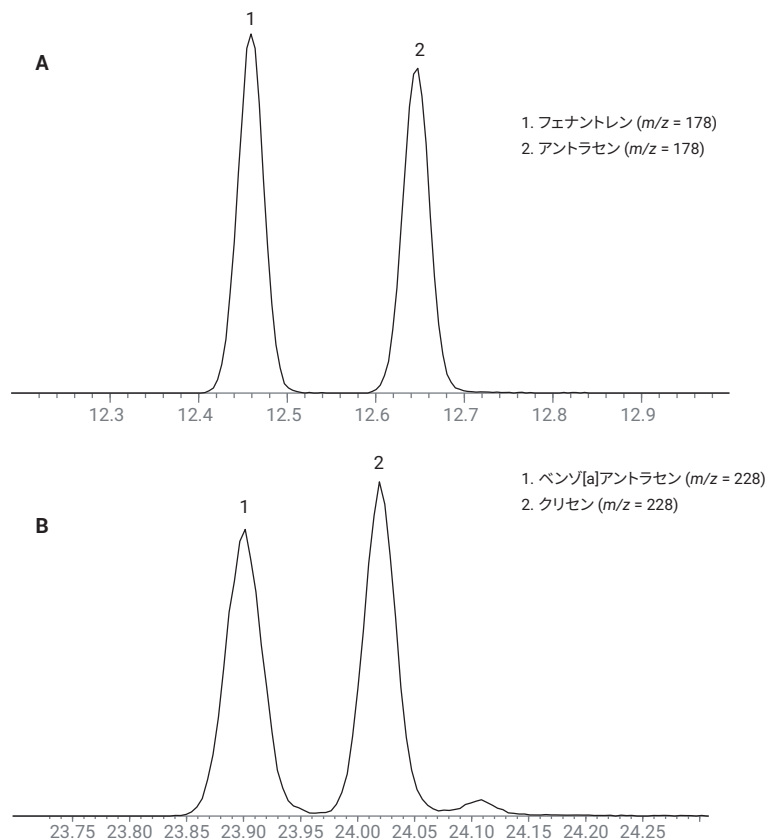


図 7. J&W VF-5ms Intuvo GC カラムでの重要なペアの分離能

## 参考文献

1. US EPA Method 525.2, Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water Supplement III, National Exposure Research and Development U.S. EPA, Cincinnati, OH (August **1995**).
2. 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、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 5991-9277JAJP, **2018**.

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, January 14, 2019  
5994-0581JAJP