

### <その3>カプロラクタム試験への HPLC の適用

研究協力者 阿部 裕  
研究協力者 山口 未来  
研究協力者 藤原 恒司  
研究協力者 片岡 洋平  
研究代表者 六鹿 元雄

国立医薬品食品衛生研究所  
国立医薬品食品衛生研究所  
国立医薬品食品衛生研究所  
国立医薬品食品衛生研究所  
国立医薬品食品衛生研究所

#### A. 研究目的

ポリアミド (PA) はアミド結合を有する合成樹脂の総称であり、ナイロンとも呼ばれる。その原料モノマーの種類により多種多様のポリマーが存在する<sup>1)</sup>。例えば、カプロラクタム (CPL) を原料モノマーとした PA6 (6 ナイロンやナイロン 6 と呼ばれる)、ヘキサメチレンジアミン (HMDA) とアジピン酸 (AA) を原料モノマーとした PA66 (66 ナイロンやナイロン 66 と呼ばれる)、これらを混合した PA6/PA66 等がある (図 1)。PA 製品はいずれも耐熱性、耐衝撃性に非常に優れるため、食品用器具・容器包装として、へら、お玉、オープンバッグ等の調理器具に汎用される。なお、これらに使用される国内の PA 製品はほとんどが PA6、PA66 または

PA6/PA66 である。

食品衛生法では、PA を主成分とする合成樹脂製の器具・容器包装について CPL の溶出試験が規定され、その溶出量は 15 µg/mL 以下とされている。その試験法 (公定法) は、20%エタノール (EtOH) を浸出用液とした 60°C 30 分間の溶出試験により試験溶液を調製したのち、定性試験および定量試験を行う。定性試験では、試験溶液および CPL 標準溶液 (15 µg/mL) をガスクロマトグラフ・水素炎イオン化検出器 (GC-FID) により測定し、CPL のピーク検出時間 (保持時間) を比較し、一致した場合に定量試験を行う。定量試験では試験溶液と CPL 標準溶液の CPL のピーク面積を比較して適否判定を行うこととされている。

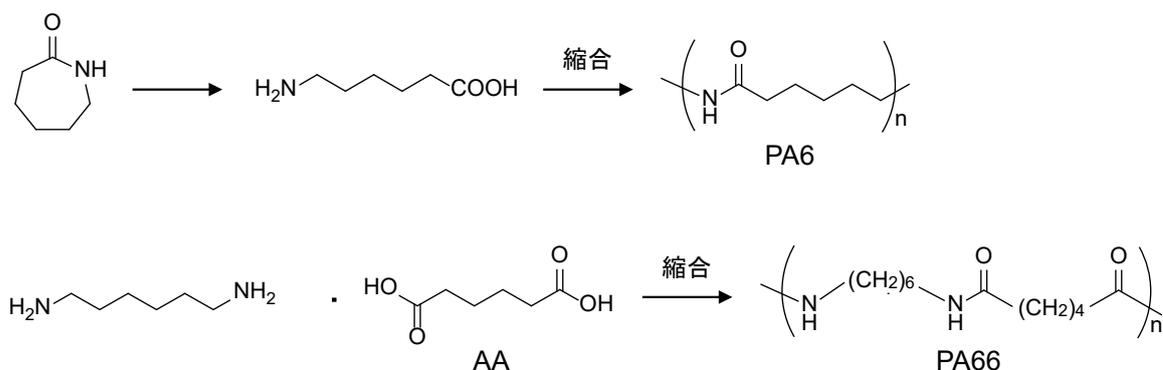


図 1 PA6 および PA66 の生成反応

1) PA6, 2) PA66

平成 26 年度の厚生労働科学研究において、CPL 試験の定量精度について試験室間共同試験を行いその性能を評価した。その結果、各性能パラメーターの値は極めて良好で、規格試験法として十分な性能を有していることが判明した<sup>2)</sup>。しかし、一部の機関から、CPL のピーク割れが発生するとの報告があった。そこで、平成 27 年度の厚生労働科学研究においてその原因および改善策を検討し、原因の一つは試験溶液のオーバーロードであること、改善策は注入口温度を上げ、かつ試験溶液の注用量を半分にするか試験溶液をエタノールなどの有機溶媒で希釈したものを注入することが有効であることを報告した<sup>3)</sup>。

一方で、水を多く含む溶液を GC に注入することは装置の一部のさびを促進する可能性も指摘されたことから、本研究では高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いた分析法の検討を行うとともに、告示試験への適用性を検討した。

## B. 研究方法

### 1. 試料

PA66 製のヘラ 2 検体 (試料 1 および試料 2)。これらは神奈川県内の量販店にて購入した。

PA6 製のペレット (株式会社テクノサイエンス)

### 2. 試薬等

#### 1) 試薬

CPL : 純度 > 99.0%、東京化成工業株式会社製

EtOH : 残留農薬・PCB 試験用、富士フィルム和光純薬株式会社製

水 : ピューリック ω (オルガノ株式会社製) で製造した超純水

アセトニトリル : LC-MS 用、関東化学株式会社製

#### 2) 標準原液および標準溶液

CPL 標準原液 : CPL 30 mg を採り、98% アセトニトリルを加え 20 mL とした (1500 μg/mL)。

CPL 標準溶液 : CPL 標準原液を 98% アセトニトリルで希釈して 1.5 μg/mL とした。

## 3. 試験溶液および添加試験溶液の調製

### 1) 試験溶液の調製

あらかじめ 60°C に加温した 20% EtOH を試料の表面積 1 cm<sup>2</sup> につき 2 mL の割合になるように接触させ、さらに 60°C で 30 分間加温し溶出試験を行い、得られた溶液を試験溶液とした。

### 2) 添加試験溶液の調製

CPL 標準原液 1 mL をとり、試験溶液を加えて 100 mL としたものを添加試験溶液 (15 μg/mL) とした。

## 4. 装置

HPLC (ダイオードアレイ検出器付、Agilent 1260 Infinity シリーズ、Agilent Technologies 社製)

## 5. HPLC 測定条件

用いたカラムは表 1 にまとめた。それ以外の条件は以下に示した。

A 液 : 50% アセトニトリル、B 液 : 98% アセトニトリル

送液条件 : B 液 100% (7 分) → 5 分 → 0% (10 分) → 0.1 分 → 100% (12 分)

流速 : 1 mL/min

注用量 : 20 μL

カラムオープン温度 : 40°C

測定波長 : 205 nm

表1 本研究で用いた HILIC カラム

メーカー	名称	種類	サイズ	粒子径
Waters	XBridge HILIC	シリカ (無修飾)	いずれも 4.6×150 mm	いずれも 5 μm
	Atlantis HILIC	シリカ (無修飾)		
		カルバモイル基		
	XBridge BEH Amide	(トリファンクショナル結合アミド)		
GL サイエンス	InertSustain Amide	カルバモイル基		
	Inertsil NH2	アミノプロピル基		
nacalai tesque	COSMOSIL 5SL-II	シリカ (無修飾)		

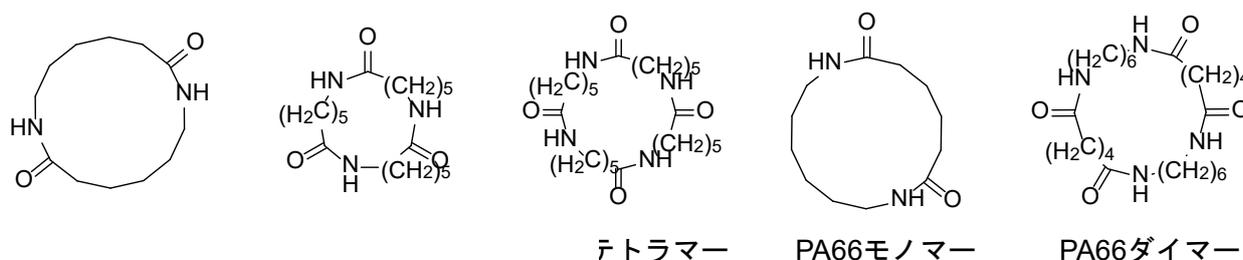


図2 PA6 および PA66 のモノマーと代表的なオリゴマー

## C. 研究結果及び考察

### 1. HPLC 分析条件の検討

#### 1) カラムの選択

PA 製品には未反応の原料モノマーや環状または直鎖状のモノマーやオリゴマー等が残存している<sup>1)</sup>。そのため、PA 製品から得られた試験溶液には PA の種類によって様々なモノマーやオリゴマーが含まれる。PA 製品に汎用される PA6、PA66 または PA6/PA66 からは、モノマーとして CPL または HMDA と AA の環状体が、オリゴマーとして CPL が複数結合したダイマー、トリマー、テトラマー等の環状体や HMDA と AA が交互に結合した環状または直鎖状のダイマー、テトラマー等 (図2) が溶出す

る。これらを一般的な逆相カラムである ODS 系のカラムを用いて HPLC で測定すると、CPL と PA6 環状ダイマーまたは PA66 環状モノマーが完全に分離しない<sup>4)</sup>。一方、最近では、親水性相互作用クロマトグラフィー (Hydrophilic Interaction Chromatography) の原理による、いわゆる HILIC カラムを用いた分析例が報告されており<sup>5,6)</sup>、いずれも CPL と PA6 環状ダイマーまたは PA66 環状モノマーの分離は良好であった。そこで本研究では HILIC カラムを用いることとし、その分析条件の最適化を行った。

HILIC カラムを用いる場合、再現性の良い結果を得るためにはカラムの十分な平衡化が必要不可欠であり、カラム容量の約 10

倍量の移動相で平衡化を行うことが推奨されている<sup>7)</sup>。つまり、HPLCに汎用される長さ25 cm、内径4.6 mmのカラムを用いた場合、平衡化には約20 mLの移動相が必要となり、流速を1 mL/minとした場合の平衡化時間は約20分間となる。一方、長さ15 cmカラムを使用した場合、平衡化には約12 mLの移動相が必要であり、すなわちこの時の平衡化時間は約12分間となり、25 cmのカラム使用時に比べ分析時間を短縮することができるかと期待された。そこで、カラムは長さ15 cmのものを用いることとした。

また、HILICカラムは親水性相互作用クロマトグラフィーの原理によるカラムの総称であり、未修飾シリカ（修飾なし）、アミノプロピルシリカ（3-アミノプロピル基で修飾）、アミド（カルバモイル）シリカ（アミド基で修飾）、ジオール型（ジオール基で修飾）等、複数タイプのものである。なお、15 cmのHILICカラムで容易に入手可能だったものは6種類あり、本研究ではこれらを用いた。内訳は未修飾シリカ系3種類、カルバモイル系2種類、アミノプロピル系1種類であった（表1）。

## 2) 移動相および送液条件の検討

移動相は過去の報告<sup>5)</sup>と同様に水およびアセトニトリルとした。HILICカラムの場合、移動相には水が2%以上含まれていることが必要である。また、グラジエント条件はODSカラムとは反対に有機溶媒の濃度比率を下げていくプログラムとするのが一般的である。ただし、今回の検出器はUVまたはPDAであることから、ベースラインの変動を極力抑えるため送液条件はCPLのピークが検出されるまではアイソクラティック条件とし、その後の洗浄プログラムにおいてグラジエント条件を用いることとした。

初めにA液を水、B液をアセトニトリルとして、初濃度B 95%と98%で比較したが、B 95%の場合、一部のカラムにおいてCPLの保持が弱かったことから、初濃度はB 98%とした。しかしながら、初濃度B 98%で繰り返し測定したところ、ベースラインの乱れやピーク形状悪化が確認された。これは、流速が1 mL/minの場合A 2%は0.02 mL/minと非常に微量なため正確な送液ができずカラム中の水分量が少なくなり、安定的な測定ができなくなったためと推測された。そこで、B液は98%アセトニトリルを用いることとし、装置上の初濃度はB 100%に変更した。また、A液も50%アセトニトリルを用いることとした。これによりベースラインの乱れとピーク形状の悪化は改善された。

6種類のHILICカラムを用いて初期濃度B 100%（98%アセトニトリル）で測定したところ、CPLの保持時間は2.9～6.6分となった。したがって、アイソクラティック条件の時間は7分間とした。続いて、PA由来のオリゴマー類を溶出させるため、5分間でB 0%（50%アセトニトリル）となるようにグラジエント条件を設定し、そのままB 0%で10分間送液しカラムを洗浄することとした。初期濃度での平衡化のための送液条件は分析前か分析後に設定することができるが、本研究では分析後に追加した。すなわち、カラム洗浄後に初期濃度B 100%に戻したのち、平衡化のため12分間を送液条件の最後に追加した。送液条件は計34分間となった。

## 3) 試験溶液および標準溶液の調製

告示で示された試験溶液および標準溶液は20%エタノール溶液である。そこで、20%エタノールで調製した標準溶液（CPL濃度：15 µg/mL）およびPA6製ペレットから調製した試験溶液をそれぞれ前項で決定した送

液条件で測定した。その結果、CPL は大きく崩れたピークとして検出された (図 3)。これは、20%エタノール溶液が送液条件の初期溶媒と大きく異なるうえ、有機溶媒の比率が低いと考えられた。そこで、試験溶液については有機溶媒 (移動相に合わせアセトニトリル) で希釈することとし、その希釈倍率を最適化した。

PA6 製ペレットから得られた試験溶液をアセトニトリルで 2 倍、5 倍および 10 倍に希釈したときのクロマトグラムを比較した。その結果、希釈倍率依存的にピーク形状が改善し、10 倍希釈では良好なピーク形状となった (図 4)。また、10 倍希釈した溶液のシグナルノイズ比 (S/N) はカラムによって異なっていたがいずれも 120 以上であり、十分なピーク強度であると考えられた。以上から、試験溶液は 10 倍に希釈することとした。

また、標準原液および標準溶液についても HPLC の送液条件の初期濃度に合わせるため 98%アセトニトリルで調製することとした。

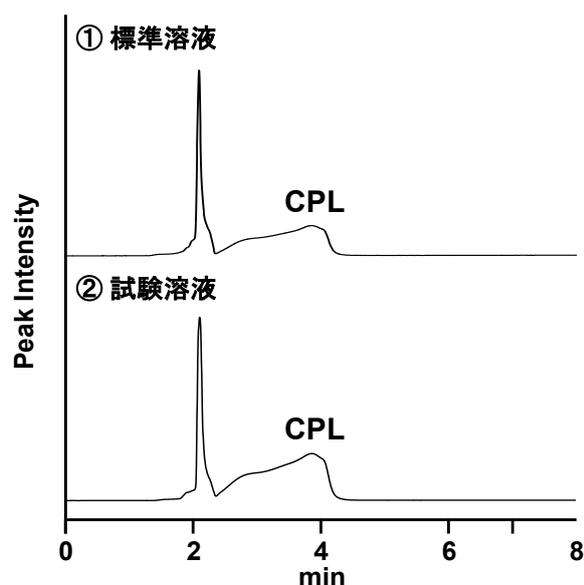


図 3 標準溶液 (CPL 濃度 : 15 µg/mL 20% エタノール) および試験溶液 (PA6 ペレット) のクロマトグラム

#### 4) 各カラムのクロマトグラム

試料 1 (PA66) および PA6 ペレットから試験溶液を調製し、アセトニトリルで 10 倍に希釈した溶液を本条件にしたがって測定したときのクロマトグラムを図 5 に示した。XBridge BEH Amide カラムおよび InertSustain Amide カラムにおいて CPL のピーク形状がわずかにテーリング気味であったが、その他はいずれも概ね良好なピーク形状であった。特に未修飾系シリカの 3 種類のピーク形状は良好であった。

また、共存する CPL 以外の PA6 オリゴマーおよび PA66 のモノマーおよびオリゴ

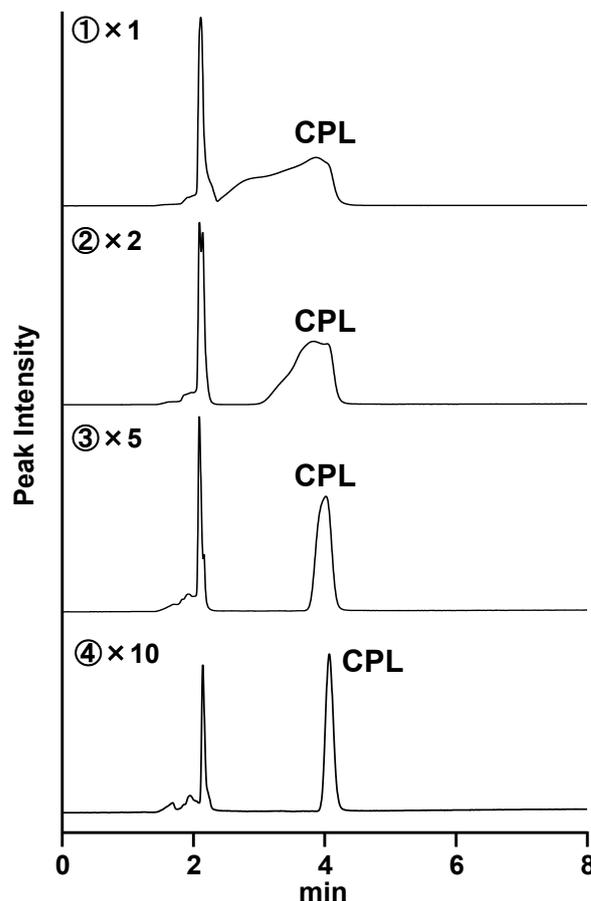


図 4 試験溶液 (PA6 ペレット) の希釈によるクロマトグラムの変化  
① 希釈なし、② 2 倍希釈、  
③ 5 倍希釈、④ 10 倍希釈。  
カラムは XBridge HILIC を用いた。

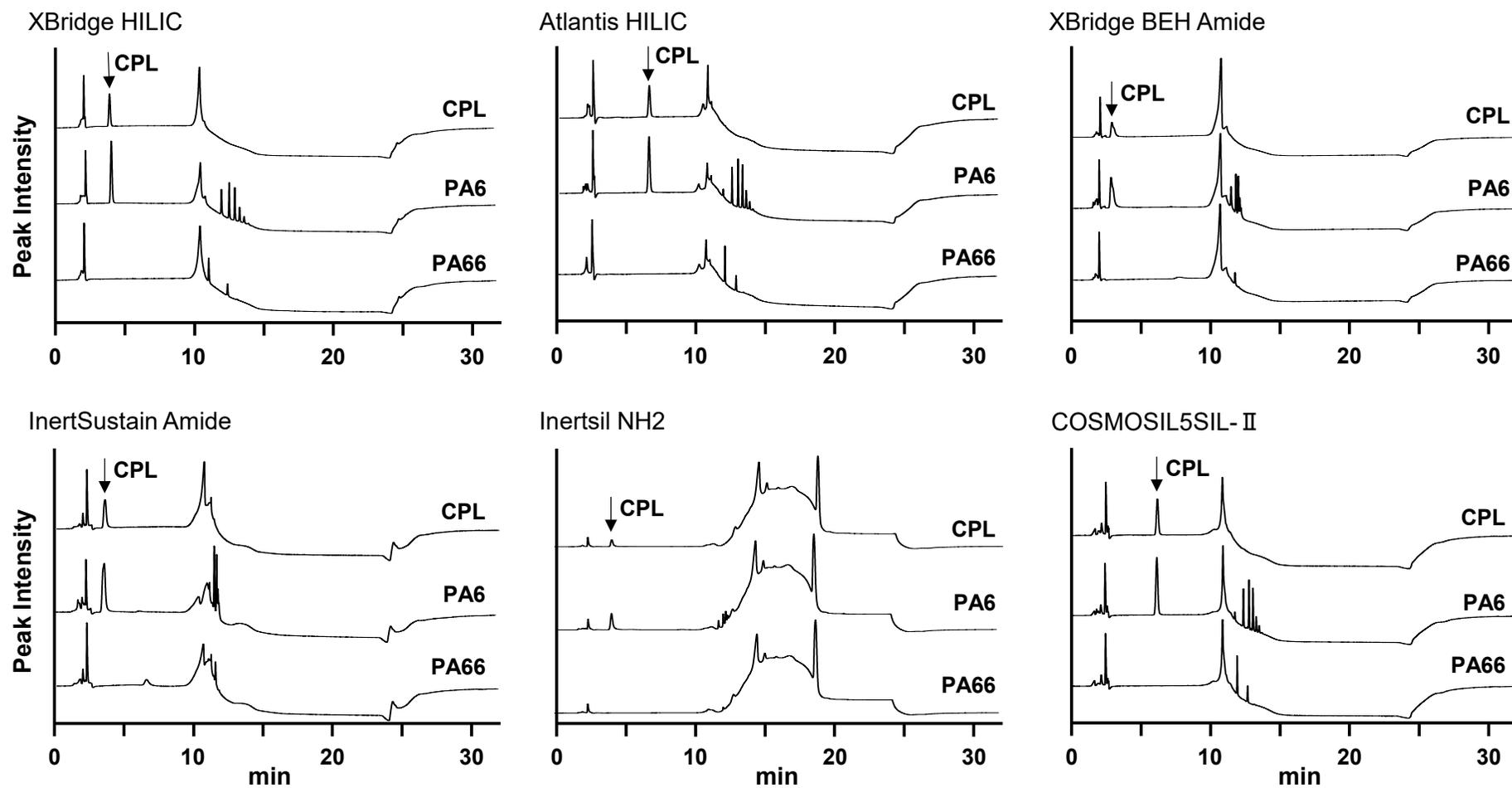


図5 標準溶液および試験溶液 (PA6 および PA66) のクロマトグラム (205 nm)  
 CPL : CPL 標準溶液 (1.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )  
 PA6 : PA6 製のペレットから得られた試験溶液をアセトニトリルで 10 倍希釈した溶液  
 PA66 : PA66 製の試料 1 から得られた試験溶液をアセトニトリルで 10 倍希釈した溶液

マー類は 10 分以降に溶出し、CPL との分離は良好であった (図 6)。さらに試験溶液の次の測定試料へのキャリーオーバーが見られなかったことから、本条件で CPL を分析可能であることが確認された。

## 2. 性能評価

### 1) 限度分析法

性能評価においては、試料として、分析対象物質を含まない、または試料中の含量が添加濃度の 1/10 未満であるものを用いることとされている<sup>8)</sup>。しかし、複数の PA6 製品を対象に溶出試験 (浸出用液: 20% EtOH、条件: 60°C 30 分間) を行い、CPL のピーク面積値を確認したが、規格値相当濃度の 1/10 以下となる PA6 製品は入手できなかった。そこで本研究においては、上述の溶出試験条件における CPL のピーク面積値が 1/10

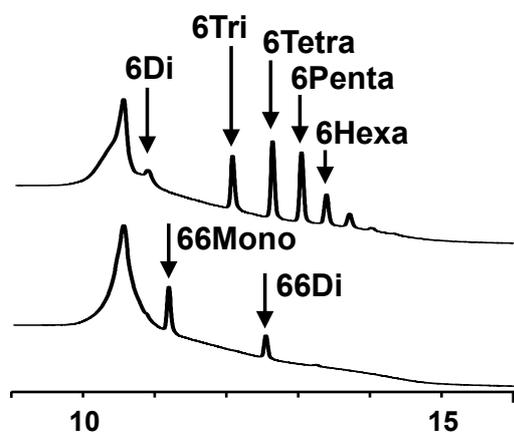


図 5 オリゴマー類のクロマトグラム (10-15 分)

6Di: PA6 dimer, 6Tri: PA6 trimer,  
6Tetra: PA6 tetramer, 6Penta: PA6 pentamer,  
6Hexa: PA6 hexamer,  
66Mono: PA66 monomer, 66Di: PA66 dimer  
これらのオリゴマーは LC-MS の結果 (Data not shown) から同定した。カラムは XBridge HILIC を用いた。

以下であった PA66 製試料 (試料 1 および試料 2) を用いて限度分析法としての性能を評価した。これらの試料から試験溶液および添加試験溶液を調製したのち、それぞれアセトニトリルで 10 倍希釈した。各溶液について 5 併行で希釈および測定を行った。また CPL 標準溶液は 98%アセトニトリルで調製し、5 回繰り返し測定した。添加試験溶液のピーク面積値は、試験溶液のピーク面積値の平均値 ( $n=5$ ) を差し引いた数値を用いた。

各カラムを用いて得られた結果を表 2 にまとめた。標準溶液のピーク面積値 ( $SI_{\text{standard}}$ ) の平均値に対する添加試験溶液のピーク面積値 ( $SI_{\text{sample}}$ ) の平均値の比 ( $SI_{\text{ratio}}$ ) は、0.98 ~ 1.01 であった。また、 $SI_{\text{standard}}$  の相対標準偏差 ( $S_{\text{standard}}$ ) は 0.1 ~ 1.0、 $SI_{\text{sample}}$  の相対標準偏差 ( $S_{\text{sample}}$ ) は 0.5 ~ 3.6 であった。いずれも「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドラインについて」<sup>8)</sup>における限度分析の目標値 ( $SI_{\text{ratio}}$ : 0.9-1.0、 $S_{\text{standard}}$ : < 5、 $S_{\text{sample}}$ : < 15) を満たしていた。このように今回提案した分析法は告示に示された試験法と比べて検出されるピーク面積値が 1/10 となるが、規格試験法として適用可能な性能を有していると判断した。

### 2) 定量分析法

続いて、定量分析法としての性能を評価した。検量線範囲は規格値相当濃度である 1.5  $\mu\text{g/mL}$  の 1/5~2 倍の範囲、すなわち 0.3~3  $\mu\text{g/mL}$  の範囲とした。なお、いずれのカラムにおいてもこの範囲における検量線の決定係数 ( $r^2$ ) は 0.999 以上と良好な直線性が得られた。また、0.3  $\mu\text{g/mL}$  における  $S/N$  は 20 以上であり、検量線の最低濃度点のシグナル強度としては十分であった。以上のことから検量線範囲として問題はないと考えられた。

限度分析法と同様に調製した試験溶液お

よび添加試験溶液について、それぞれ試験者1名が1日2併行で5日間分析した。得られたCPLの濃度( $\mu\text{g/mL}$ )から真度(%)および一元配置の分散分析により併行精度( $\text{RSD}_r\%$ )および室内精度( $\text{RSD}_R\%$ )を求めた(表3)。ただし添加試験溶液の濃度は試験溶液の濃度の平均値( $n=10$ )を差し引いた値を用いた。それぞれの添加試験溶液における真度は96.9~100.0%、 $\text{RSD}_r$ は0.5~2.1%、 $\text{RSD}_R$ は0.7~2.1%であった。真度はCODEX ALIMENTARIUS COMMISSION PROCEDURAL MANUAL (27th edition)<sup>9)</sup>が定めるサンプル濃度10 mg/kg (10  $\mu\text{g/mL}$ に相当)における目標値(80–110%)、精度はGuidelines on Good Laboratory Practice in Pesticide Residue Analysis (CAC/GL 40)<sup>10)</sup>が設定するサンプル濃度1 mg/kg (1  $\mu\text{g/mL}$ に相当)以上における室内性能評価の目標値(repeatability: 10%, within laboratory reproducibility: 16%)を満たしていたことから、本法の性能が妥当であると判断した。

#### D. 結論

HPLCを用いたCPL分析法を検討し、その妥当性を確認した。

HPLC分析条件は過去の報告を参考に、水およびアセトニトリルを移動相とし、ベースラインの安定性を考慮し初期濃度は98%アセトニトリルのアイソクラティック条件とした。カラムの長さは、カラム平衡化時間の短縮を目的に15 cmのものを用いることとした。また、標準溶液は98%アセトニトリルで調製し、試験溶液は有機溶媒の比率を高めるためアセトニトリルで10倍に希釈することとした。本条件で6種のHILICカラムを用いて分析したところ、いずれのカラムにおいても共存する他のモノマーやオリゴマーとCPLの分離は良好であった。特に未修飾シリカ系のカラムにおいてCPLは非常にシャープなピークとして検出された。

これらのHILICカラムを用いて分析法の妥当性確認を行った結果、限度分析法および定量分析法のいずれにおいても規格試験として適用可能な性能を有していると判断された。したがって、規格基準に示されたGC-FIDを使う試験法の代替分析法として使用可能であると考えられた。

#### E. 参考文献

- 1) Yutaka Abe, Luke K. Ackerman, Motoh Mutsuga, Kyoko Sato, Timothy H. Begley: Rapid identification of polyamides using direct analysis in real time mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 34, e8707
- 2) 渡辺一成, 六鹿元雄, 阿部 孝, 阿部智之, 阿部 裕, 大坂郁恵, 大野春香, 大野浩之, 大野雄一郎, 尾崎麻子, 柿原芳輝, 小林尚, 近藤貴英, 柴田 博, 城野克広, 関戸晴子, 藪部博則, 高坂典子, 但馬吉保, 田中 葵, 田中秀幸, 中西 徹, 野村千枝, 羽石奈穂子, 早川雅人, 疋田晃典, 三浦俊彦, 山口未来, 佐藤恭子, 穂山 浩: ナイロン製器具・容器包装におけるカプロラクタム試験の試験室間共同試験、*食品衛生学雑誌*、57, 222-229 (2016)
- 3) 阿部 裕, 山口未来, 大野浩之, 阿部智之, 六鹿元雄, 佐藤恭子: ナイロン製食品用器具・容器包装のカプロラクタム試験におけるピーク形状改善のためのGC測定条件の検討、*日本食品化学学会誌*、27, 178-183 (2020)
- 4) Yutaka Abe, Motoh Mutsuga, Hiroyuki Ohno, Yoko Kawamura, Hiroshi Akiyama: Isolation and Quantification of Polyamide Cyclic Oligomers in Kitchen Utensils and Their Migration into Various Food Simulants, *PLOS ONE*, 11, e0159547
- 5) Ya-Hsueh Wu, Ming-Ling Wu, Chun-Chi Lin, Wei-Lan Chu, Chen-Chang Yang, Robert

- Tate Lin, Jou-Fang Deng: Determination of caprolactam and 6-aminocaproic acid in human urine using hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography B*, 885-886, 61-65 (2012)
- 6) Andrea Schweighuber, Markus Gall, Jörg Fischer, Yi Liu, Hermann Braun, Wolfgang Buchberger: Development of an LC-MS method for the semiquantitative determination of polyamide 6 contaminations in polyolefin recyclates, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 413, 1091-109 (2021)
- 7) HILIC メソッドでよく起こる問題を回避するために –HILIC モード使用上の注意点–、RESTEK ホームページ (<https://www.restek.com/globalassets/pdfs/literature/gnar2716-jp.pdf>)
- 8) 食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドラインについて、食安発 1222 第 8 号 平成 26 年 12 月 22 日
- 9) Codex Alimentarius Commission Procedural Manual (27th edition) (ISSN 1020-8070), Joint FAO/WHO Food Standards Programme (2019).
- 10) Guidelines on Good Laboratory Practice in Pesticide Residue Analysis, CAC/GL 40-1993

表2 限度分析法の結果および性能パラメーター

カラム	メーカー 名称	Waters XBridge HILIC			Waters Atlantis HILIC			Waters Xbridge BEH Amide		
	種類	シリカ（無修飾）			シリカ（無修飾）			カルバモイル基（トリファンクシ ヨナル結合アミド）		
面積値	Trial	Std	Sample 1	Sample 2	Std	Sample 1	Sample 2	Std	Sample 1	Sample 2
	1	91.0	90.6	92.0	91.4	90.1	92.4	88.9	87.4	88.4
	2	90.9	91.4	90.6	91.1	90.6	91.6	89.4	87.1	89.2
	3	90.9	90.7	90.7	92.6	89.9	98.6	89.2	87.8	87.9
	4	90.8	90.1	92.2	91.5	91.3	91.5	89.6	87.3	90.3
	5	91.0	92.3	91.1	92.1	92.7	90.1	89.2	88.2	90.7
	Ave	90.9	91.0	91.3	91.7	90.9	92.8	89.2	87.6	89.3
パラメーター	SI <sub>ratio</sub>	—	1.00	1.00	—	0.99	1.01	—	0.98	1.00
	S <sub>standard</sub> OR S <sub>sample</sub>	0.1	0.9	0.8	0.7	1.2	3.6	0.3	0.5	1.4
カラム	メーカー 名称	GL サイエンス InertSustain Amide			GL サイエンス Inertsil NH2			nacalai tesque COSMOSIL 5SL-II		
	種類	カルバモイル基			アミノプロピル基			シリカ（無修飾）		
面積値	Trial	Std	Sample 1	Sample 2	Std	Sample 1	Sample 2	Std	Sample 1	Sample 2
	1	90.1	88.4	89.9	82.1	84.1	83.2	92.3	90.3	91.8
	2	91.6	89.3	91.1	82.7	84.0	81.7	92.2	90.8	92.2
	3	90.8	89.7	91.4	82.3	83.0	84.1	94.4	90.6	91.7
	4	90.2	89.3	89.8	82.3	82.7	84.9	92.7	90.7	90.9
	5	90.6	90.0	89.8	82.6	83.7	83.3	92.5	91.8	93.8
	Ave	90.6	89.3	90.4	82.4	83.5	83.4	92.8	90.8	92.1
パラメーター	SI <sub>ratio</sub>	—	0.99	1.00	—	1.01	1.01	—	0.98	0.99
	S <sub>standard</sub> OR S <sub>sample</sub>	0.6	0.7	0.9	0.3	0.7	1.4	1.0	0.6	1.1

SI<sub>ratio</sub> : 標準溶液のピーク面積値 (SI<sub>standard</sub>) の平均値に対する添加試験溶液のピーク面積値 (SI<sub>sample</sub>) の平均値の比

S<sub>standard</sub> : SI<sub>standard</sub> の相対標準偏差、S<sub>sample</sub> : SI<sub>sample</sub> の相対標準偏差

表3 定量分析法の結果および性能パラメーター

カラム	Sample	Trial	Concentration ( $\mu\text{g/mL}$ )					Mean ( $\mu\text{g/mL}$ )	Trueness (%)	RSD <sub>r</sub> (%)	RSD <sub>R</sub> (%)
			Day1	Day2	Day3	Day4	Day5				
XBridge HILIC	1	1	14.7	14.6	14.6	14.7	14.5	14.7	97.7	0.7	0.7
		2	14.7	14.8	14.6	14.7	14.7				
	2	1	14.6	14.8	14.5	14.6	14.6	14.7	97.8	0.7	0.7
		2	14.7	14.8	14.7	14.8	14.6				
Atlantis HILIC	1	1	14.6	14.9	14.6	14.6	14.7	14.7	98.1	0.5	0.7
		2	14.7	14.8	14.8	14.7	14.8				
	2	1	14.8	14.7	14.9	14.8	14.7	14.9	99.0	0.8	0.9
		2	15.1	14.8	15.0	14.9	14.8				
XBridge BEH Amide	1	1	14.8	15.0	14.9	15.1	14.4	14.8	98.9	0.5	2.1
		2	14.8	15.1	14.9	14.9	14.5				
	2	1	14.8	15.1	14.9	14.9	14.6	14.9	99.4	0.8	1.3
		2	14.8	15.2	15.0	14.8	14.9				
InertSustain Amide	1	1	14.6	14.5	14.7	14.2	14.1	14.5	96.9	2.1	2.1
		2	14.6	14.6	14.7	14.2	15.1				
	2	1	14.4	14.7	14.4	14.7	14.1	14.5	96.9	1.1	1.5
		2	14.6	14.9	14.5	14.5	14.5				
Inertsil NH2	1	1	14.8	14.9	14.8	14.6	14.8	14.8	98.8	0.6	0.9
		2	14.8	15.0	15.0	14.7	14.8				
	2	1	15.5	15.0	14.9	15.0	14.9	15.0	100.0	1.0	1.3
		2	15.0	15.1	14.9	14.9	14.9				
COSMOSIL 5SL-II	1	1	14.6	14.7	15.3	14.7	14.5	14.8	98.9	2.1	2.1
		2	15.4	14.7	14.5	14.8	15.1				
	2	1	14.6	14.8	15.0	14.9	15.0	15.0	99.7	1.4	1.9
		2	14.9	14.8	15.6	15.0	15.0				

RSD<sub>r</sub>: repeatability (併行精度), RSD<sub>R</sub>: within laboratory reproducibility (室内精度)