

# 新しいカラムケミストリによる半揮発性 有機化合物の分析の感度とデータ精度の 向上

## 著者

Vanessa Abercrombie,  
Frans Biermans,  
Anastasia Andrianova,  
Joel Ferrer, and Ashlee  
Gerardi  
Agilent Technologies, Inc.

## 概要

イオン源は常に進化しており、成分同定の検出下限が低くなって信頼性が向上しています。このため、カラム技術を組み合わせて使用することで、感度とデータ精度の実質的な限界を押し広げることができます。成分レスポンスの検出が増加すると、不要なバックグラウンドノイズの検出も増えます。干渉カラムブリードイオンを減らしてブリードベースラインを上げるガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS) カラム技術を利用すると、活性化合物のピーク形状が維持され、激しい加熱サイクルに対応できるため、GC/MS メソッドの性能と生産性が大幅に向上します。このアプリケーションノートでは、ブリード、不活性度、熱安定性などのカラム特性により、MS の感度と精度を上げる方法を説明します。この実験では、Agilent 7010D トリプル四重極 GC/MS (GC/TQ) システムの使用時に達成可能なデータパラメータ (活性半揮発性有機化合物 (SVOC) の微量濃度での感度限界、リテンションタイムの一貫性、データ精度など) について説明します。

## はじめに

政府の規制機関は、環境および産業マトリックス中に存在する汚染物質として特定された SVOC の GC/MS 測定のためのメソッドと性能基準を確立しています。例えば United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) のメソッド 8270 には 200 種類以上の化合物のリストが含まれており、その一部は機器の流路で不要な化学活性の影響を受けて、データ品質が低下する可能性があります。メソッド 8270 の性能基準が満たされないと、(ライナ交換と、その後のカラムのトリミングや交換などの) システムメンテナンスが必要となり、機器の予定外のダウンタイムが発生することがよくあります。

4,4'-DDT、ペンタクロロフェノール、ベンジジンを含む DFTPP チューニング標準液のモニタリングにより、流路の適合性を検証し、メンテナンスの実施時期をモニタリングします。4,4'-DDT から 4,4'-DDE、4,4'-DDD への分解、およびベンジジンとペンタクロロフェノールのテーリングファクターで流路の不活性度をテストすると、影響を受けやすい酸性成分と塩基性成分の活性がわかります。GC カラムはサンプル流路内で最大の表面積を占めているため、分析流路の干渉の制御における重要な要素です。Agilent ウルトライナー (UI) GC ライナと不活性 GC カラム相を組み合わせることで、SVOC 分析の堅牢性を上げることができます。<sup>1</sup>

SVOC の GC/MS 分析で使用される固定相は通常、液体ポリマーとポリシロキサンの主骨格で構成されます。日常使用でカラムに熱が加わると、固定相のポリマーの末端が後方に曲がり、ポリマー自体を攻撃する可能性があります。この現象を「バックバイディング」と言います。熱力学的

安定性の高い環状構造が固定相から遊離すると、バックグラウンドノイズが増えてベースラインが上がります。これが S/N 比が低い成分にとって問題となる可能性があります。ピーク積分の再現性が低下し、定量精度が下がる場合があります。また、イオン源でフラグメント化される遊離環状構造と成分の増加が、抽出された質量スペクトルでのスペクトル干渉と、ライブラリスペクトルヒットの定性スコアの低下につながる可能性があります。Agilent J&W HP-5Q および DB-5Q GC カラムは、温度上限での熱安定性が向上しているため、特に低い S/N による問題の悪影響を受ける可能性がある成分で、スペクトル干渉を減らし、カラムブリードレベルを下げ、データ品質を上げることができます。<sup>2</sup>

図 1 および図 2 のとおり、アジレントの新しい超高感度イオン源 (HES) 2.0 は新しい双極 RF レンズを搭載しており、キャリアガスと低質量イオンを 95 % 超リダイレクトできます。偏向されたイオンは隣のレンズに付いて質量分析計に入る前に排出されるため、ノイズを減らし、機器の堅牢性を強化すると同時に、感度を維持できます。スペクトルの傾きを防ぐため、傾斜した RF 振幅対質量が実装されています。ノイズが減少すると、感度がアトグラムレベルの検出限界まで上がります。SWARM オートチューンやアーリーメンテナンスフィードバックなどの内蔵インテリジェンス機能が、機器性能と診断機能を向上させます。DB-5Q GC カラムと HES 2.0 を組み合わせることで、SVOC などの困難な分析の堅牢性が向上します。<sup>3,4</sup>



図 1. Agilent HES 2.0 の正面図



図 2. Agilent HES 2.0 の側面図

## 実験方法

Agilent 8000 シリーズの半揮発性標準（部品番号 SVM-8270-1、半揮発性の酸、塩基、中性物質の代表的な混合物）をジクロロメタン（DCM）で標準液用に調製し、10～1,000 pg オンカラムで分析できるようにしました。半揮発性内部標準混合液（部品番号 CRM48902）は、Sigma-Aldrich（セントルイス、ミズーリ州、米国）から調達しました。

それぞれ 25 µg/mL のベンジジン、ペンタクロロフェノール、4,4'-ジクロロジフェニルトリクロロエタン（4,4'-DDT）、デカフルオロジクロロジフェニルトリクロロエタン（DFTPP）の混合物を含むチューニング標準を使用して、MS キャリブレーションとチューニング設定を実行しました。

メソッド 8270 分析用の、DCM で抽出した土壌抽出化合物の混合物は、ラボで目にする多くの代表的なマトリックス残留物ですが、今回は Pace Analytical（マウント・ジュリエット、テネシー州、米国）から調達しました。

Agilent 8890 GC と Agilent 5977B GC/MSD およびイナートエクストラクタイオン源の組み合わせ、および 8890 GC と 7010D トリプル四重極 GC/MS (GC/TQ) システムの組み合わせを HES 2.0 でアップグレードして、分析に使用しました。

表 1. Agilent 8890 GC の GC パラメータ

パラメータ	設定値
<b>Agilent 8890 GC</b>	
注入口	300 °C、パルスドスプリットレスモード
注入力	0.5 mL
注入口ライナ	Agilent UI 注入口ライナ、スプリット、低圧力損失 (p/n 5190-2295)
注入パルス圧力	30 psi、0.6 分まで
スプリットベントへのパージ流量	0.6 分で 50 mL/min
セブタムパージ流量	3 mL/min
オープン	40 °C (0.5 分保持)、10 °C /min で 100 °C まで昇温、25 °C /min で 260 °C まで昇温、5 °C /min で 280 °C まで昇温、15 °C /min で 320 °C まで昇温 (5 分間保持)、10 °C /min で 330 °C まで昇温 (10 分間保持)、10 °C /min で 340 °C まで昇温 (10 分間保持)
<b>カラム</b>	
キャリアガス	ヘリウム、1.3 mL/min の定流量
カラム	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Agilent J&amp;W DB-5Q、30 m × 0.25 mm、0.25 µm (p/n 122-5532Q)</li> <li>- Agilent J&amp;W DB-5ms UI、30 m × 0.25 mm、0.25 µm (p/n 122-5532UI)</li> <li>- 5ms タイプカラム X、30 m × 0.25 mm、0.25 µm</li> <li>- 5ms タイプカラム Y、30 m × 0.25 mm、0.25 µm</li> </ul>
注入口接続	スプリット/スプリットレス注入口
出口接続	MSD

表 2. Agilent 5977B GC/MSD の MS パラメータ

パラメータ	設定値
<b>Agilent 5977B GC/MSD</b>	
イオン源	Agilent 不活性エクストラクタイオン源
モード	スキャン (35～500 amu)
溶媒ディレイ	2.5 分
イオン源温度	300 °C
四重極温度	175 °C
ゲイン	1.0

表 3. Agilent 7010D GC/TQ の MS パラメータ

パラメータ	設定値
<b>Agilent 7010D GC/TQ</b>	
イオン源	Agilent HES
モード	ダイナミックマルチプルリアクションモニタリング (dMRM) / スキャン
溶媒ディレイ	2.5 分
イオン源温度	300 °C
四重極温度	175 °C
ゲイン	1.0

表 4. Agilent 7010D GC/TQ 取り込みパラメータの定量/定性トランジション (dMRM ベース)

ピーク	SVM-8270-1		定量				定性			
	RT	化合物	プリカー サイオン	プロダクト イオン	ドウェル	CE	プリカー サイオン	プロダクト イオン	ドウェル	CE
1	3.043	NDMA	74	44	56.07	6	74	42	56.07	14
2	6.411	フェノール	94	66.1	14.17	15	94	65.1	14.17	20
3	6.670	クロロフェノール-2	128	64	9.22	15	128	63	9.22	30
4	6.940	1,3-ジクロロベンゼン	146	111	8.33	15	146	75	8.33	30
4.5	6.960	1,4-ジクロロベンゼン-d <sub>4</sub>	150	115	9.31	15	150	78	9.31	3
5	7.074	1,4-ジクロロベンゼン	146	111	13.21	15	146	75	13.21	30
6	7.313	1,2-ジクロロベンゼン	146	111	9.63	15	146	75	9.63	30
7	7.700	ニトロソジ-n-プロピルアミン N-	113.1	71	7.14	10	101	70	7.14	0
8	7.450	メチルフェノール-2 (クレゾール o-)	108	107	7.96	15	107	77	7.96	15
9	7.500	ビス(2-クロロ-1-メチルエチル)エーテル	121	77	7.68	5	121	49	7.68	30
10	7.700	メチルフェノール-4 (クレゾール p-)	108	107.1	8.36	15	107	77.1	8.36	15
11	7.800	ヘキサクロロエタン	200.9	165.9	7.19	15	118.9	83.9	7.19	35
12	7.900	ニトロベンゼン	123	77	8.28	10	77	51	8.28	15
13	8.250	イソホロン	138	82	10.46	5	82	54	10.46	5
14	8.370	ニトロフェノール、2-	138.9	81	11	15	109	81	11	10
15	8.450	ジメチルフェノール 2,4- (2,4-キシレノール)	122.1	107	12.24	10	107.1	77.1	12.24	15
16	8.600	ビス(2-クロロエトキシ)メタン	95	65	10.37	5	93	63	10.37	5
17	8.700	ジクロロフェノール、2,4-	163.9	63	9.65	30	162	63	9.65	30
18	8.800	1,2,4-トリクロロベンゼン	179.9	145	10.32	15	179.9	109	10.32	30
18.5	8.805	ナフタレン-d <sub>6</sub>	136.1	108.1	9.59	20	136.1	84.1	9.59	25
19	8.900	ナフタレン	128.1	102.1	12.38	20	128.1	78.1	12.38	20
20	8.980	クロロアニリン、4-	127	92	13.18	15	127	65	13.18	20
21	9.070	ヘキサクロロブタジエン	226.9	191.9	28.71	15	224.8	189.9	28.71	1
22	9.570	フェノール 4-クロロ-3-メチル-	142	107	34.24	15	107	77	34.24	15
23	9.750	メチルナフタレン、2-	142.1	141.1	22.34	15	141.1	115.1	22.34	15
24	9.940	ヘキサクロロシクロペンタジエン	237	143	17.85	20	237	119	17.85	20
25	10.060	トリクロロフェノール、2,4,5-	197.9	97	16.66	25	195.9	97	16.66	25
26	10.100	トリクロロフェノール、2,4,6-	198	97	17.45	30	196	97	17.45	30
27	10.300	クロロナフタレン、2-	162	127.1	21.04	20	162	77	21.04	35
28	10.400	ニトロアニリン、2-	138	92	25.89	15	138	65	25.89	25
29	10.600	フタル酸ジメチル	163	92	23.89	30	163	77	23.89	20
30	10.670	ジニトロトルエン、2,6-	165	90.1	20.02	15	165	63	20.02	25
31	10.740	アセナフチレン	152.1	102.1	14.15	30	151.1	77	14.15	25
32	10.840	ニトロアニリン、3-	138	92	11.18	15	138	80	11.18	5
32.5	10.826	アセナフテン-d <sub>10</sub>	164.1	162.1	10.43	15	162.1	160.1	10.43	20
33	10.910	アセナフテン	154.1	127	10.43	40	153.1	77	10.43	45
34	10.950	フェノール、2,4-ジニトロ-	184	107	12.76	25	184	79	12.76	25
35	11.010	ニトロフェノール、4-	138.9	109	12.71	5	109	81	12.71	10
36	11.120	ジベンゾフラン	168.1	139.1	13.47	25	139.1	63	13.47	35
37	11.080	ジニトロトルエン、2,4-	165	119	12.55	5	165	63	12.55	45
38	11.340	フタル酸ジエチル	149	93	12.42	15	149	65	12.42	20
39	11.460	フルオレン	166.1	165.1	10.14	15	165.1	163.1	10.14	35
40	11.470	クロロフェニルフェニルエーテル、4-	204	77	10.34	30	141.1	115.1	10.34	20

ピーク	SVM-8270-1		定量				定性			
	RT	化合物	プリカー サイオン	プロダクト イオン	ドウェル	CE	プリカー サイオン	プロダクト イオン	ドウェル	CE
41	11.480	ニトロアニリン、4-	138	108.1	10.1	5	108	80	10.1	15
42	11.510	DNOC (2-メチル-4 6-ジニトロフェノール)	198	167.9	13.44	5	198	121	13.44	10
43	11.630	アゾベンゼン	105	77.1	11.37	5	77	51	11.37	15
44	11.970	4-ブロモフェニルフェニルエーテル	250	141	22.75	20	248	141	22.75	20
45	12.020	ヘキサクロロベンゼン	283.8	213.9	28.52	30	248.9	214	28.52	15
46	12.220	ペンタクロロフェノール	265.9	167	30.92	25	165	130	30.92	25
47	12.430	フェナントレン	178.1	152.1	22.36	25	176.1	150.1	22.36	25
47.5	12.360	フェナントレン-d10	188.3	160.2	18.93	20	188.3	158.2	18.93	35
48	12.490	アントラセン	178.1	152.1	18.72	25	178.1	151.1	18.72	30
49	12.650	カルバゾール	167	139	33.75	45	167	89	33.75	60
50	13.000	フタル酸ジ-n-ブチル	149	121	74.98	15	149	65	74.98	25
51	13.690	フルオランテン	202.1	152.1	26.52	30	201.1	200.1	26.52	15
52	13.980	ビレン	202.1	151	21.27	45	201.1	200	21.27	15
53	14.900	フタル酸ブチルベンジル	149	65	55.86	25	91	65	55.86	15
54	15.860	ベンゾ[a]アントラセン	228.1	226.1	23.12	30	226.1	224.1	23.12	35
54.5	15.842	クリセン-d <sub>12</sub>	240.2	236.2	16.17	3	236.1	232.1	16.17	40
55	15.930	クリセン	226.1	224.1	23.59	40	113.1	112.1	23.59	10
56	16.000	フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	167	149	23.09	5	149	65	23.09	25
57	17.450	フタル酸ジ-n-オクチル	149	93	27.51	20	149	65	27.51	25
58	18.050	ベンゾ[b]フルオランテン	252.1	250.1	18.69	35	126	113.1	18.69	10
59	18.150	ベンゾ[k]フルオランテン	252.1	250.1	18.56	30	126.1	113.1	18.56	10
60	18.700	ベンゾ[a]ビレン	252.1	250.1	21.83	35	125	124.1	21.83	10
60.5	18.754	ベリレン-d <sub>12</sub>	264.2	260.1	16.16	35	260.1	256.1	16.16	40
61	20.580	インデノ[1,2,3-cd]ビレン	276.1	274.1	30.66	40	137	136	30.66	15
62	20.660	ジベンズ[a,h]アントラセン	278.1	276.1	24.37	35	276.1	274.1	24.37	35
63	21.080	ベンゾ[g,h,i]ベリレン	276.1	274.1	45.33	45	138	137	45.33	1

## 結果と考察

### ブリードを減らすことで GC/MS ベースラインが安定

EPA メソッド 8270 では、サンプルの分析前に、GC/MS システムが必要な性能基準を満たして適合性を確保する必要があります。システム適合性の結果と、近接して溶出する構造異性体対のクロマトグラフィー分離能基準については、以前に Agilent UI ガラスウールライナおよび UI 5ms タイプカラムで説明したとおりです。<sup>1</sup> J&W DB-5Q GC カラムのク

ロマトグラフィー性能を、メソッド 8270 の適合性のために GC/MS でテストしました。代表的なクロマトグラムは図 3 のとおりです。J&W DB-5Q を従来の 5ms タイプの GC カラムと比較すると、カラムブリードの大幅な低下により、クロマトグラフィーベースラインの安定化が確認されました。これは、低濃度の化合物を高温で分析する場合に最適です (図 4)。

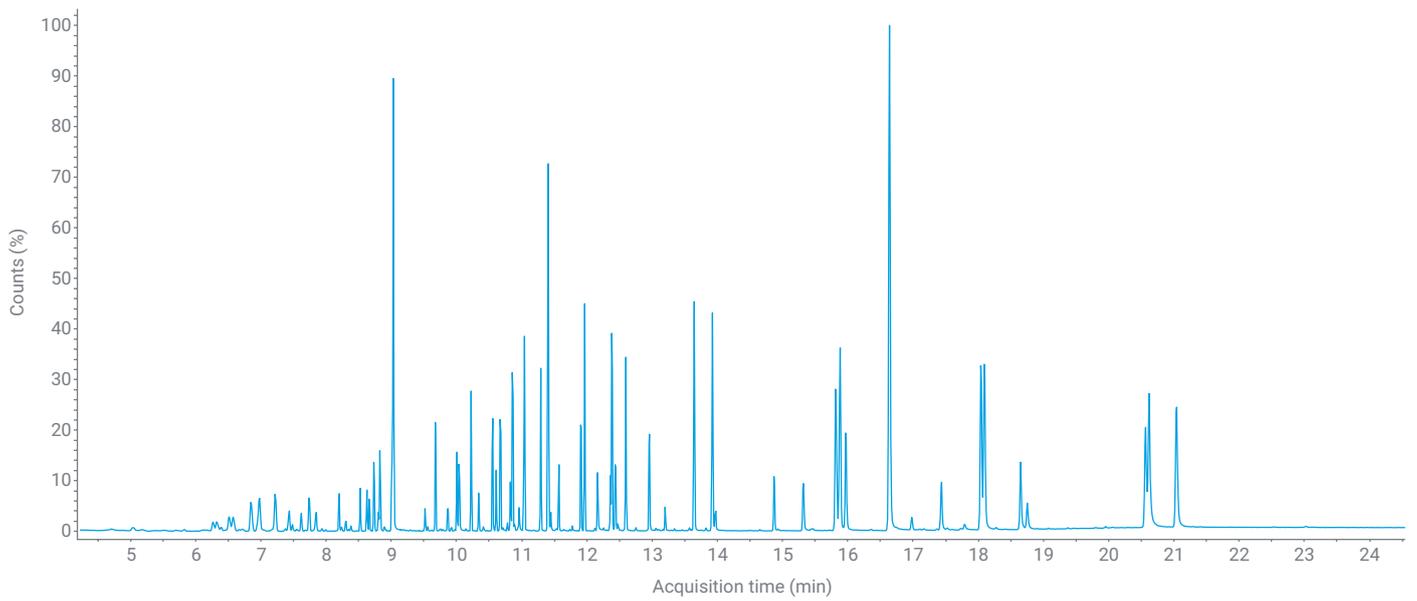


図 3. Agilent J&W DB-5Q GC カラムで分析し、Agilent 5977B GC/MSD で採取した 8,270 種類の化合物の代表的なクロマトグラム

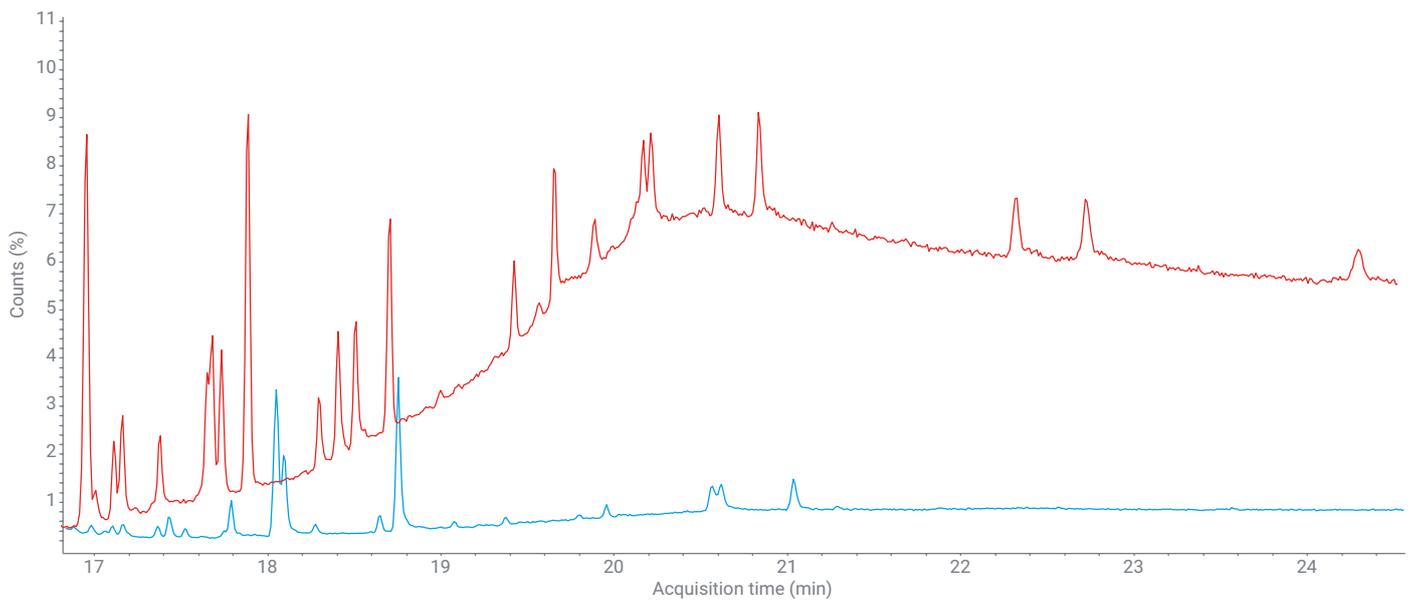


図 4. Agilent J&W DB-5Q (青) と 5ms タイプカラム Y (赤) で分析し、Agilent 5977B GC/MSD で採取した 8,270 種類の化合物の 50 pg オンカラムの標準

### カラム活性の低下により、問題のある成分のピーク対称性が改善

EPA メソッド 8270 では、カラムの活性度が高いほどピークテーリングが大きくなり、S/N が低下します。これは一般的に、分析対象の中でも活性度が高い化合物で見られます。図 5 は、2,4-ジニトロフェノール（問題のある成分）のピーク対称性と S/N 比を 250 pg オンカラムで比較し、DB-5Q カラムと従来の 5ms タイプカラムで分析したものです。5ms タイプカラム X のカラム活性によりピーク対称性が失われ、分析対象物感度が大幅に低下しています。また、2-メチル-4,6-ジニトロフェノール（もう 1 つの問題のある化合物）を 2 種類の従来の 5ms タイプカラム（X と Y でマーク）と DB-5Q で分析して比較しました。結果は図 6 のとおりです。DB-5Q の不活性度により S/N が改善され、この分析困難なフェノール化合物の感度が向上しました。

最後の図 7 は、DB-5Q と従来の 5ms タイプカラムでのペンタクロロフェノールの分析を比較したものです。前述のとおり、同じ濃度で分析した場合、ペンタクロロフェノールのテーリングファクターが大きくなり、S/N レスポンスが低下しました。EPA メソッド 8270 の成分のような分析困難な成分で作業する場合、DB-5Q で見られるような不活性カラムケミストリにより感度が最適化されます。

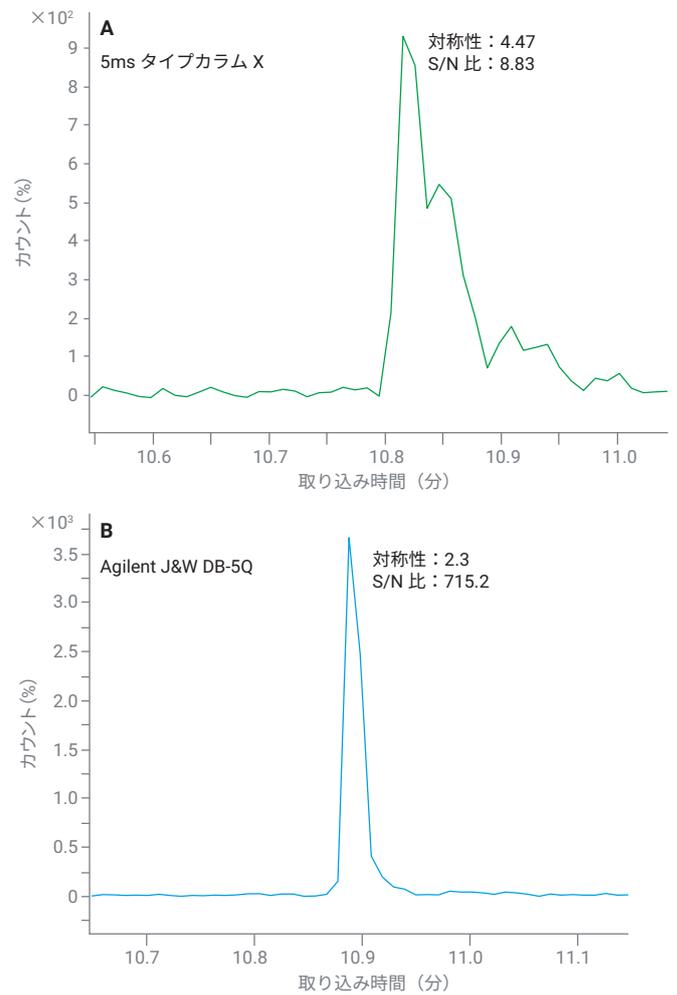


図 5. 積分したピーク、250 pg オンカラム 2,4-ジニトロフェノール、5ms タイプカラム X と Agilent J&W DB-5Q GC カラムで分析

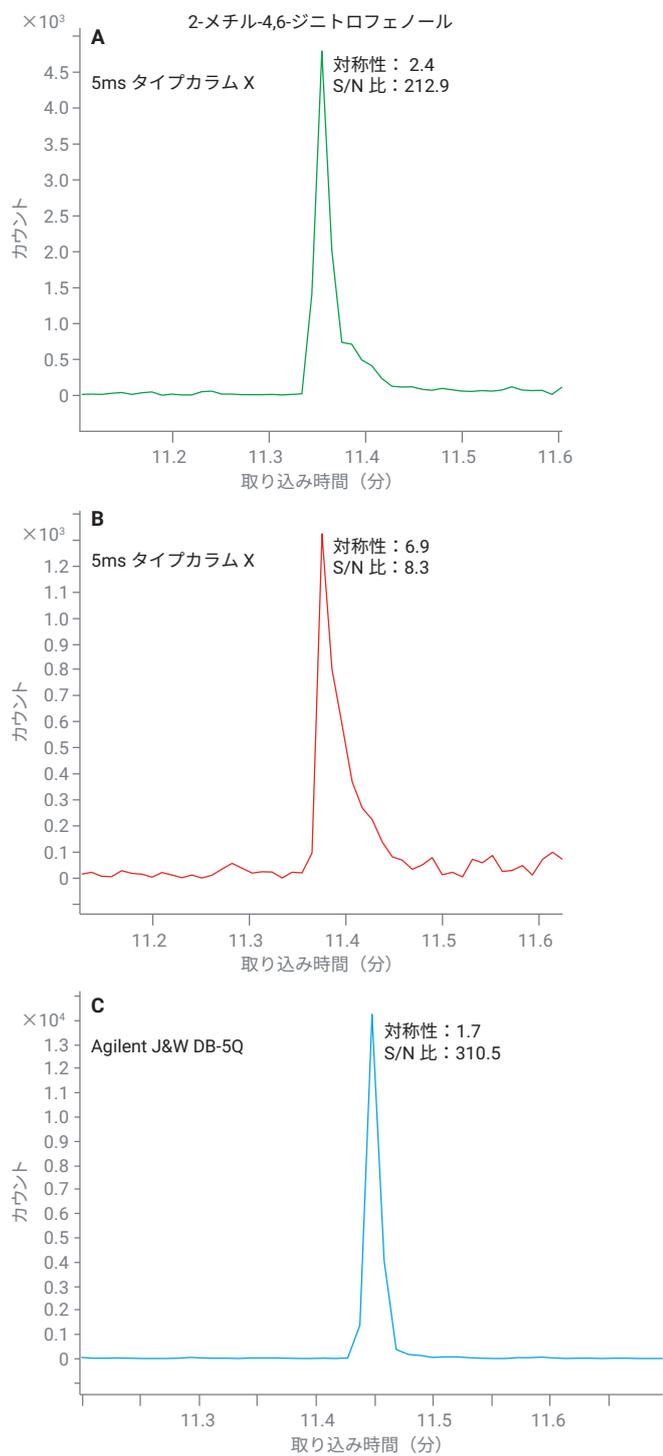


図 6. 積分したピーク、250 pg オンカラム 2-メチル-4,6-ジニトロフェノール、5ms タイプカラム X および Y と Agilent J&W DB-5Q GC カラムで分析

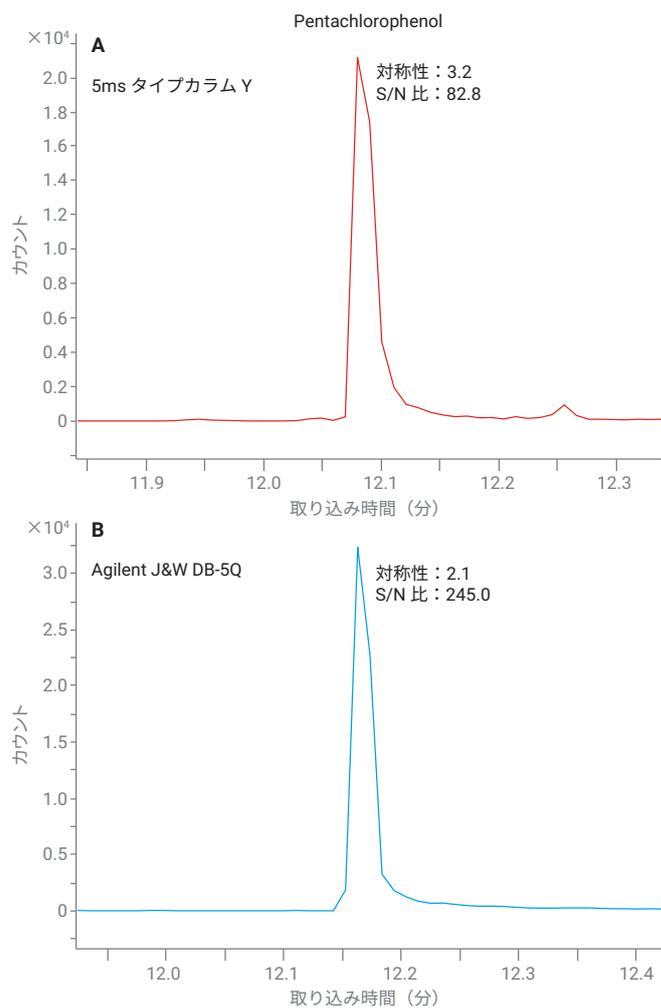


図 7. 積分したピーク、250 pg オンカラムペンタクロロフェノール、5ms タイプカラム Y と Agilent J&W DB-5Q GC カラムで分析

### 耐久性の向上によりクロマトグラフィーの一貫性を確保

実際のアプリケーションでの GC システムの堅牢性を示すため、複雑な土壌マトリックスを DCM で希釈し、複数の昇温プログラムで分析しました。DDT 分解率を注入口ライナの交換インジケータとして使用し、マトリックスを 5 回注入するたびに DFTPP チューニング標準液を分析しました。マトリックスを 20 回注入するたびに注入口ライナとセプタムを交換しました。これらが DDT 分解率に基づくメソッド基準を満たすことができなかったためです。ペンタクロロフェノールとベンジジンのピーク形状を、

マトリックスの蓄積と熱分解によるカラム活性度上昇のインジケータとして使用しました。図 8 は、200 回のマトリックス注入後に、すべてのテスト化合物のリテンションタイムとピーク形状が一貫しており、データ品質の低下も最小限であったことを示しています。DB-5Q カラムは、土壌抽出物などの分析困難なマトリックスの作業でも、ルーチンのハイスループトサイクル分析に対応できる耐久性があります。

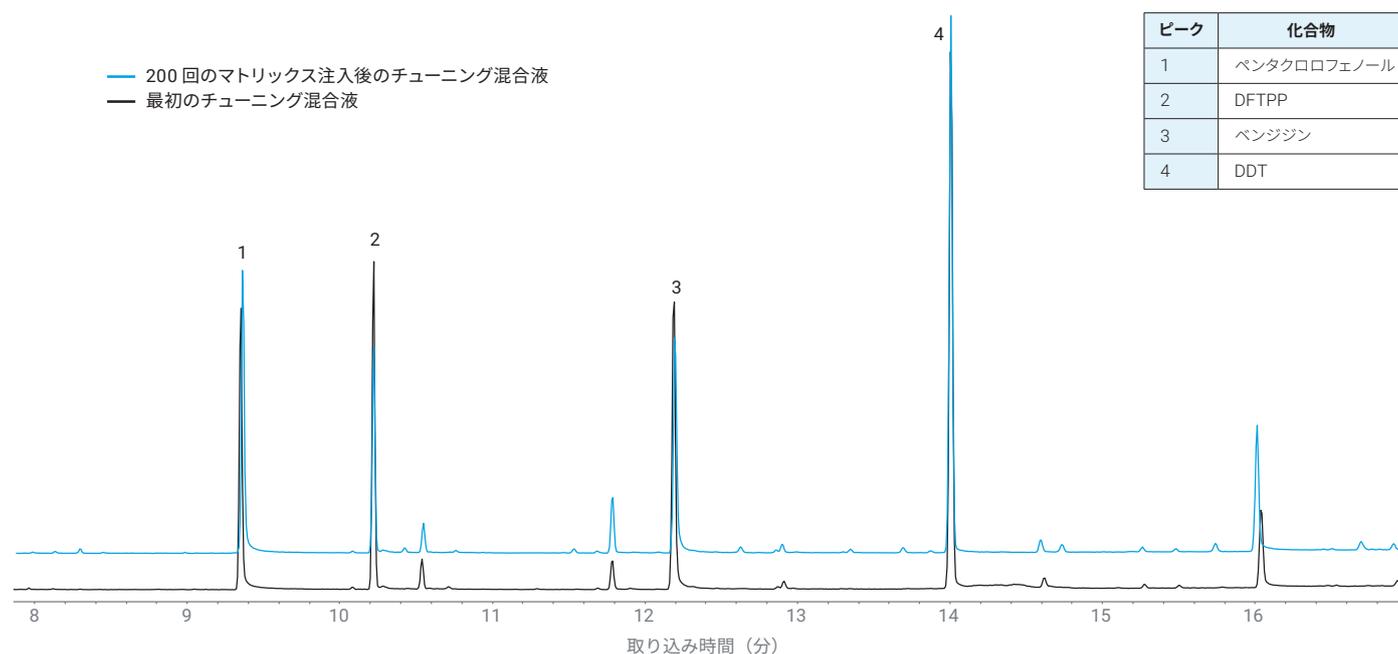


図 8. Agilent J&W DB-5Q カラムでの最初の DFTPP チューニング混合液（黒）と 200 回のマトリックス注入後の DFTPP チューニング混合液（青）

### 最適な感度と取り込みの柔軟性

トリプルオフアクシス検出器構成の HES 2.0 イオン源は感度が高く、MRM 速度が高速です。データを dMRM モードとスキャンモードで同時に取り込むことができます。このような改良により、ターゲット分析とノンターゲット分析を同時に実行できます。dMRM は MRM メソッドの設定に便利です。リテンションタイムが Agilent MassHunter Acquisition ソフトウェアに入力されると、ドウェルタイムが自動的に計算されるためです。これでメソッド設定プロセスを合理化できるだけでなく、マトリックスの蓄積や温度の不安定性によりリテンションタイムがシフトした場合は、同じ取り込みメソッドでスキャンデータと dMRM を収集できます。図 9 と図 10 は、dMRM/スキャン収集モードを用いて、10 pg のオンカラム標準を分析した結果です。図 9 は抽出したスキャンクロマトグラムであり、溶出が遅い化合物を拡大してその S/N 比を示しています。改良された HES 2.0 イオン源と DB-5Q カラムの改良された熱安定性を組み合わせることで、選択的メソッド (dMRM とスキャンモードなど) を同時に得ることができます。

### 選択性のマッチングによりカラム導入が容易に

標準の EPA メソッド 8270 分析を、同じ機器とメソッド条件を使用し、DB-5ms UI と DB-5Q で、1,000 pg オンカラムで実施しました。図 11 のように選択性が似ていると、追加の開発作業なしで分析メソッドをアップグレードできます。また、選択性が同じで、リテンションタイムを更新する必要がないため、DB-5Q と既存のリテンションタイムロックングライブラリの互換性を確保できます。

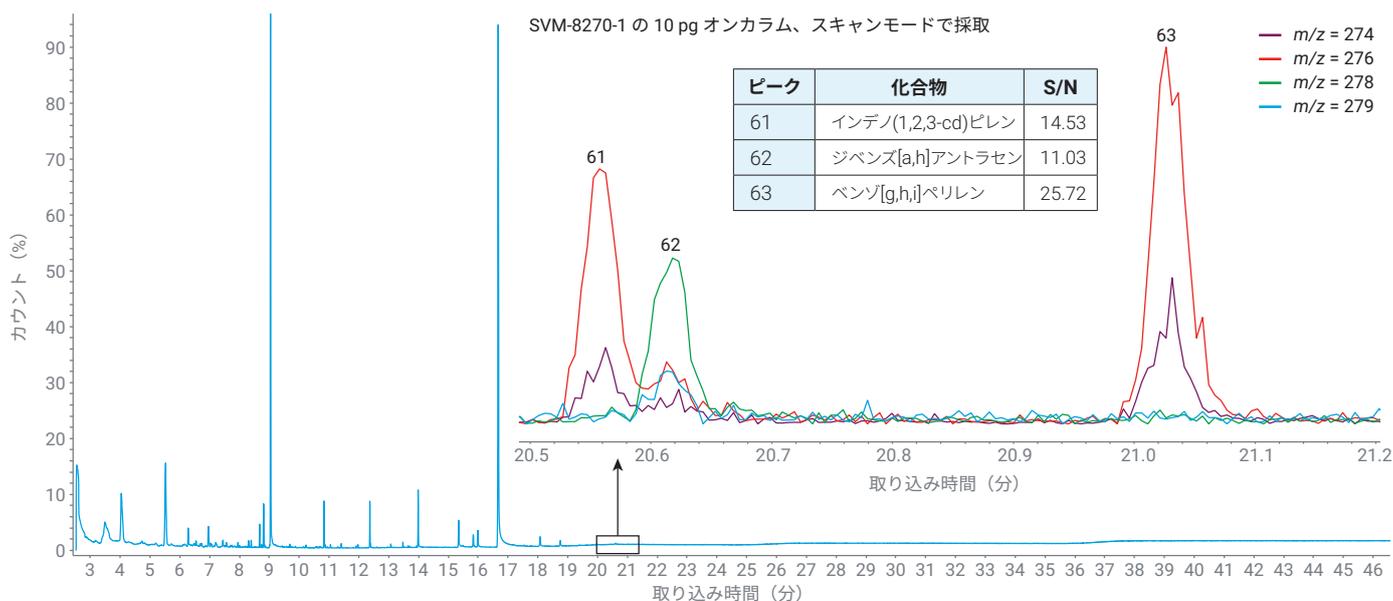


図 9. SVOC の標準を 10 pg オンカラムで分析し、抽出したスキャンデータを用いて dMRM/スキャンモードで収集

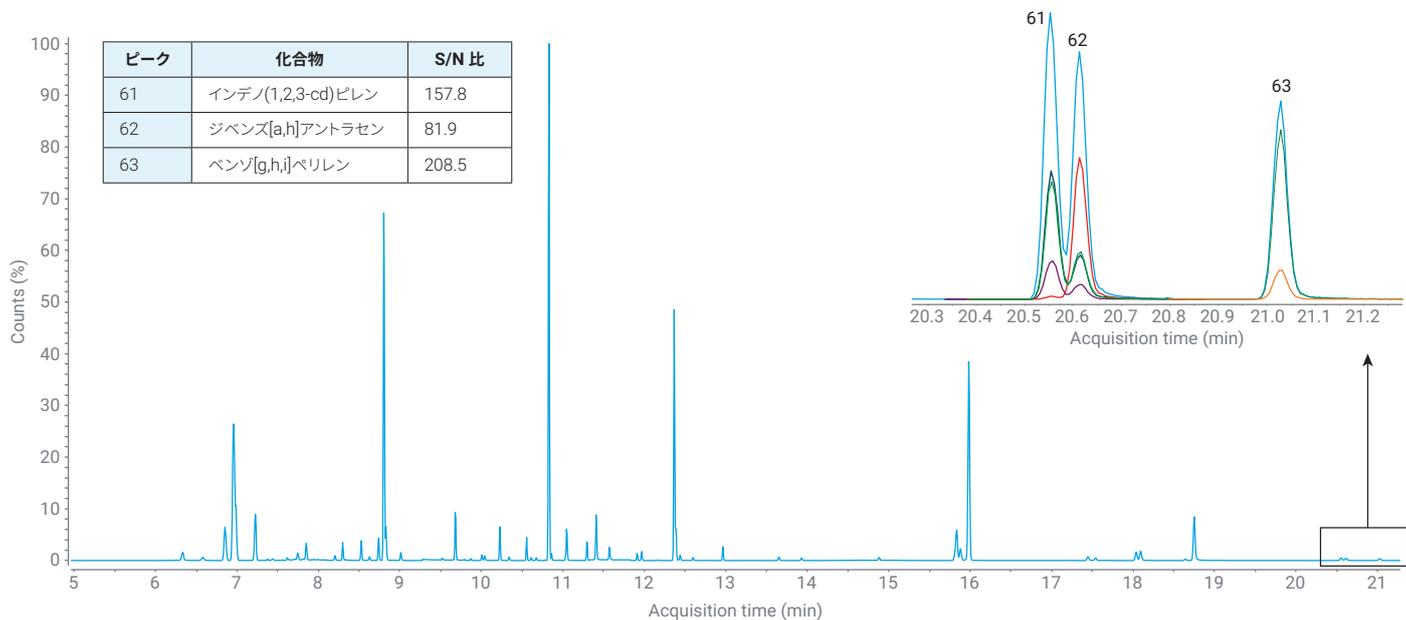


図 10. SVOC の標準を 10 pg オンカラムで分析し、抽出した MRM を用いて dMRM/スキャンモードで収集

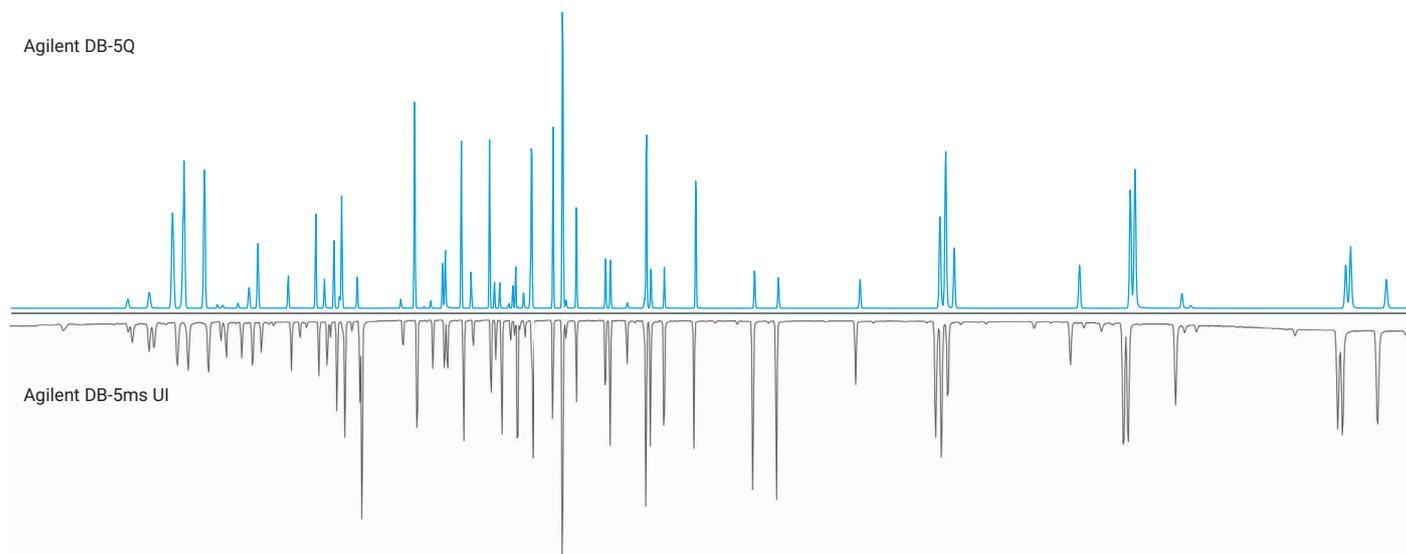


図 11. 8,270 種類の化合物を分析した結果、Agilent J&W DB-5Q と Agilent J&W DB-5ms UI の選択性は類似していることがわかります。

## 結論

このアプリケーションノートでは、Agilent J&W DB-5Q GC カラムが EPA メソッド 8270 の性能要件を超えられることを示しています。サンプル流路全体の Agilent ウルトライナートケミストリにより、問題のある成分のピーク対称性を維持し、検出下限の改善と正確な積分を実現できます。超低ブリードケミストリによりベースラインが安定し、干渉ブリードイオンが減少します。高温安定性により、複雑な土壌マトリックスを分析する場合でも、ハイスループットメソッドに必要な温度サイクルの繰り返しが可能です。J&W DB-5Q と Agilent J&W DB-5ms UI の選択性が一致するため、既存のリテンションタイムロッキングライブラリとの互換性を含め、シームレスに導入できます。DB-5Q の分析性能とアップグレードされた Agilent HES 2.0 の組み合わせにより、最適な感度と、ターゲット/ノントarget分析を同時に実行する機能を実現できます。

## 参考文献

1. Smith Henry, 半揮発性有機化合物のガスクロマトグラフィー / 質量分析におけるフリットライナとウールライナの比較, 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5994-2179JAJP, **2020**.
2. ブリードが GC/MS データにおよぼす影響とその抑制方法アジレント・テクノロジー技術概要, 資料番号 5994-7586JAJP, **2024**.
3. Andrianova, A.; Zhao, L. Brewing, 卓越した抽出技術: GC/MS/MS による安定した性能と最高の稼働率での紅茶中の200種類以上の農薬の定量, 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5994-7436JAJP, **2024**.
4. Reaser, B. C. 800 回にわたる注入で 190 種類の農薬を高感度検出する優れた耐久性と革新的な堅牢性, 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5994-7385JAJP, **2024**.

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ー

**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。

DE-000135

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, August 14, 2024

5994-7686JAJP