

自動前処理オンライン SPE-GC/MS システムの開発

○佐々野僚一¹, 大崎秀介², 内田滋¹, 船倉洋¹

(¹アイスティサイエンス, ²和歌山県工業技術センター)

【はじめに】

近年、固相抽出方法を用いた前処理方法の増加に伴い、自動前処理装置も増加してきた。しかしながら、自動前処理で固相から溶出した液を定容し、バイアルに移し換えなければならないため、そこで人が介在することになる。そこで本研究では固相から溶出した液の全量を GC/MS へオンラインで注入することで前処理から測定まで完全な自動分析装置となるオンライン SPE-GC/MS システムの開発を目的とした。

【方法】

試料：ダイアジノン-d 体を試料中濃度 1ppb になるように超純水に添加した。

ミニ固相カートリッジ：Flash-SPE C18-5mg (アイスティ社製)

測定装置：GC 大量注入装置：LVI-S250 (アイスティ社製)、GC/MS：Agilent7890A/5975C

前処理方法：ミニ固相カートリッジをアセトン/ヘキサン、アセトン、水の順にコンディショニングし、試料水 0.5mL を通水後、超純水で洗浄し、窒素ガスで 30 秒間乾燥し、水分を除去した。そのミニ固相カートリッジに配管とニードルをロボットアームにより直接連結させ、そのままニードルを注入口へ挿入した。アセトン/ヘキサン 40 μ L で固相に保持した目的成分を溶出させながら、その溶出液の全量を GC/MS へ注入した。

注入方法：GC 注入口装置は胃袋型のインサートを備えており、注入段階では溶媒の沸点より低い温度に設定し、注入された溶出液を一旦そのインサート内に液体状態で保持させながらスプリットパージモードで気化溶媒を排出させ、インサート内に目的物質を濃縮させた。溶媒排出後、スプリットレスモードで注入口温度を上げ、目的物質を GC カラムへ導入して測定した。

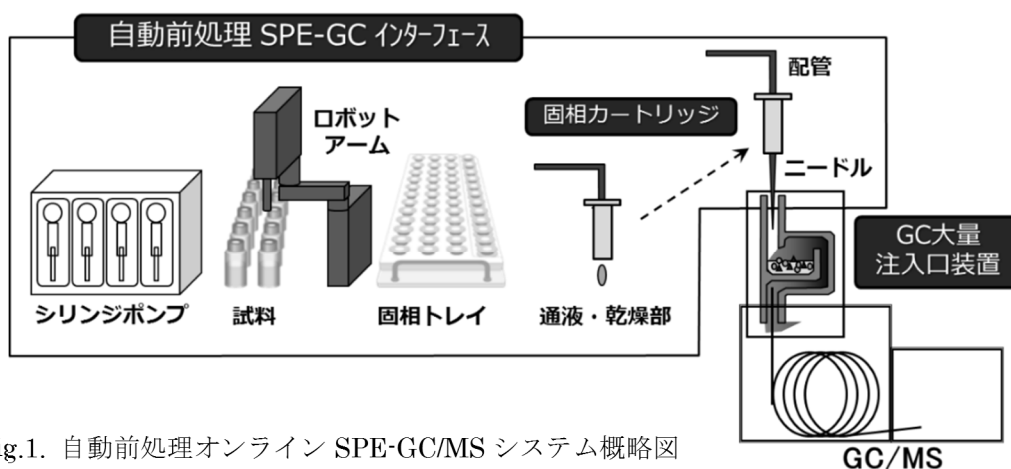


Fig.1. 自動前処理オンライン SPE-GC/MS システム概略図

Development of online Solid Phase Extraction – GC/MS system

○Ryoichi Sasano¹, Syusuke Osaki², Shigeru Uchida¹, Hiroshi Funakura¹

¹AiSTI SCIENCE Co., Ltd. ²Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture

【結果と考察】

本システムは目的成分を保持させたミニ固相カートリッジにロボットアームを用いて配管とニードルを直接連結させる技術と目的成分を固相から溶出させながら GC へ直接注入する技術と注入された溶出液を受け入れる GC 大量注入法の技術により、オンライン SPE-GC を達成することができた。

1. 添加回収試験：ダイアジノン-d10 の 20ppb 標準溶液（アセトン/ヘキサン） 25 μ L を直接 GC/MS に注入して得られたピーク面積値（絶対量：500pg）とダイアジノン-d10 の 1ppb 試料水 0.5mL を本システムで測定して得られたピーク面積（絶対量：500pg）から回収率を導いた。その結果、回収率は 94% で良好な結果を得ることができた。

2. 再現性：試料水 1ppb を本システムで 5 回連続で測定して得られたピーク面積値の再現性は R.S.D. が 3% (n=5) で良好な結果を得ることができた。またその時の定量イオン (mz=314) の重ね描きイオンクロマトグラムを Fig.2. に示す。きれいなピーク形状で、リテンションタイムもずれがなく、良好な結果を得ることができた。

3. 検量線：試料水中濃度が 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0ppb になるようにダイアジノン-d10 を超純水に添加して調製した。本システムでそれぞれを測定し検量線を作成した。その検量線を Fig.3. に示す。相関係数 0.99987 で、直線性のある良好な結果を得ることができた。これにより、標準水溶液を用いて本システムで検量線を作成することが可能であることが分かった。

4. 前処理時間：水中農薬分析の従来法の場合、試料水 500mL を固相 500mg に負荷して、30 分かけて乾燥させて、溶媒で溶出後、窒素ガスバージで濃縮し、1mL に定容し、その内の 1 μ L を GC/MS に注入し測定している。本法では固相に保持した目的成分の全量を GC へ注入できることから、試料水を 0.5mL に少量化でき、それに伴い固相も 5mg で十分保持が可能であり、30 秒で乾燥させ、定容することなく、溶出しながら全量を注入した。そのため、従来法は 2 時間以上かかっていた前処理が本法では 10 分以下となり、さらに GC/MS との並行処理することで連続的に効率的に分析することができた。

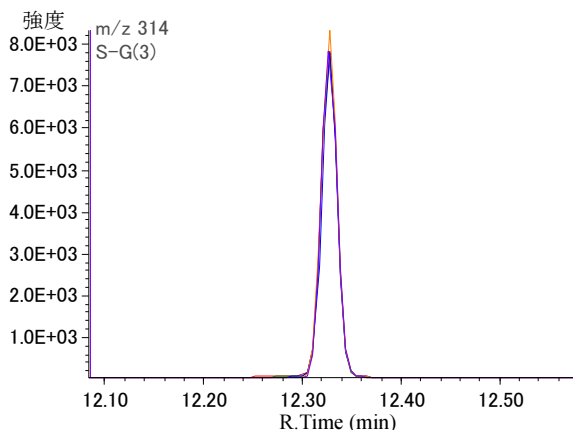


Fig.2. 本システムによる 5 回連続測定の上重ね描き定量イオンクロマトグラム

検量線:直線
面積(比率)=17454.070227*Q+802.026486
相関係数=0.9998767

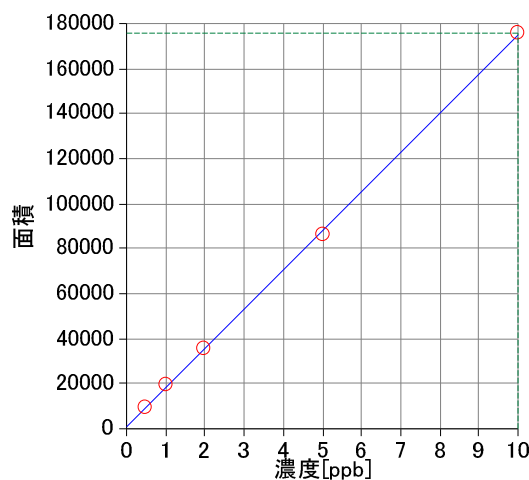


Fig.3. 本システムによる検量線と相関係数

【結論】

これらにより、開発した自動前処理オンライン SPE-GC/MS システムに試料をセットさえすれば、前処理から測定までの”完全”な自動分析が可能となった。これまで前処理後はバイアル瓶に検液を移し換える作業などを行っていたが、本システムでは人による作業工程を省くことが可能になった。