

第24回環境化学討論会
2015年6月24-26日：札幌市
ランチョンセミナー

「オンライン固相抽出-GC/MSシステム」 の紹介



株式会社アイスティサイエンス
技術開発部 佐々野 僚一

Beyond your Imagination

AiSTI SCIENCE

1, オンラインSPE-GC/MSシステムについて

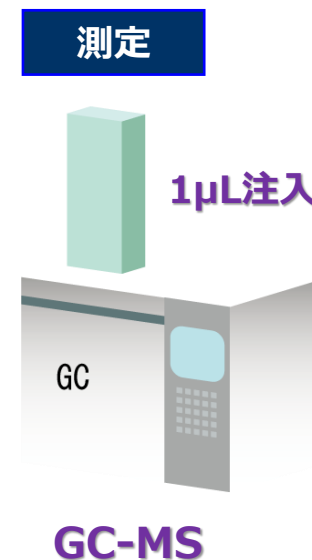
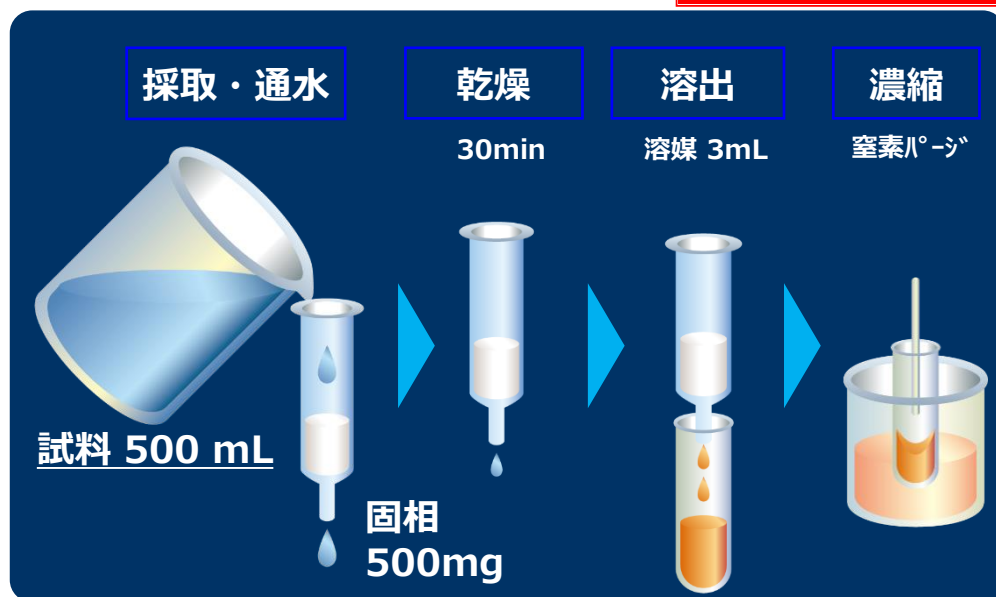
従来法：固相抽出～GC注入

【水中農薬分析場合】

「手作業」または「固相抽出装置」

処理時間; 約2時間

必ず「手作業」



- 固相抽出の操作は煩雑
- 窒素パーズなどは自動化しにくい。
- 自動化しても前処理の時間は変わらず。
- 人の手で定容して、バイアル瓶に移し、GC-MSにセットする。
- 最終検液1mL中1μLしか注入しない。

前処理のスケールダウンと省略化

追加資料

【従来法】

試料量 : 500mL

コンディショニング

固相: 500mg (保持)

吸引乾燥 : 30分

溶出 : 3mL

濃縮 : 窒素パージ

定容 : 1 mL

GC注入量 : 1 μ L

500倍濃縮、1 μ LGC/MSへ注入

||
試料量 : 0.5mL相当

【オンライン法】

試料量 : 0.5mL

コンディショニング

固相: 5mg (保持)

乾燥 : 0.5分

溶出&GC注入量 : 40 μ L

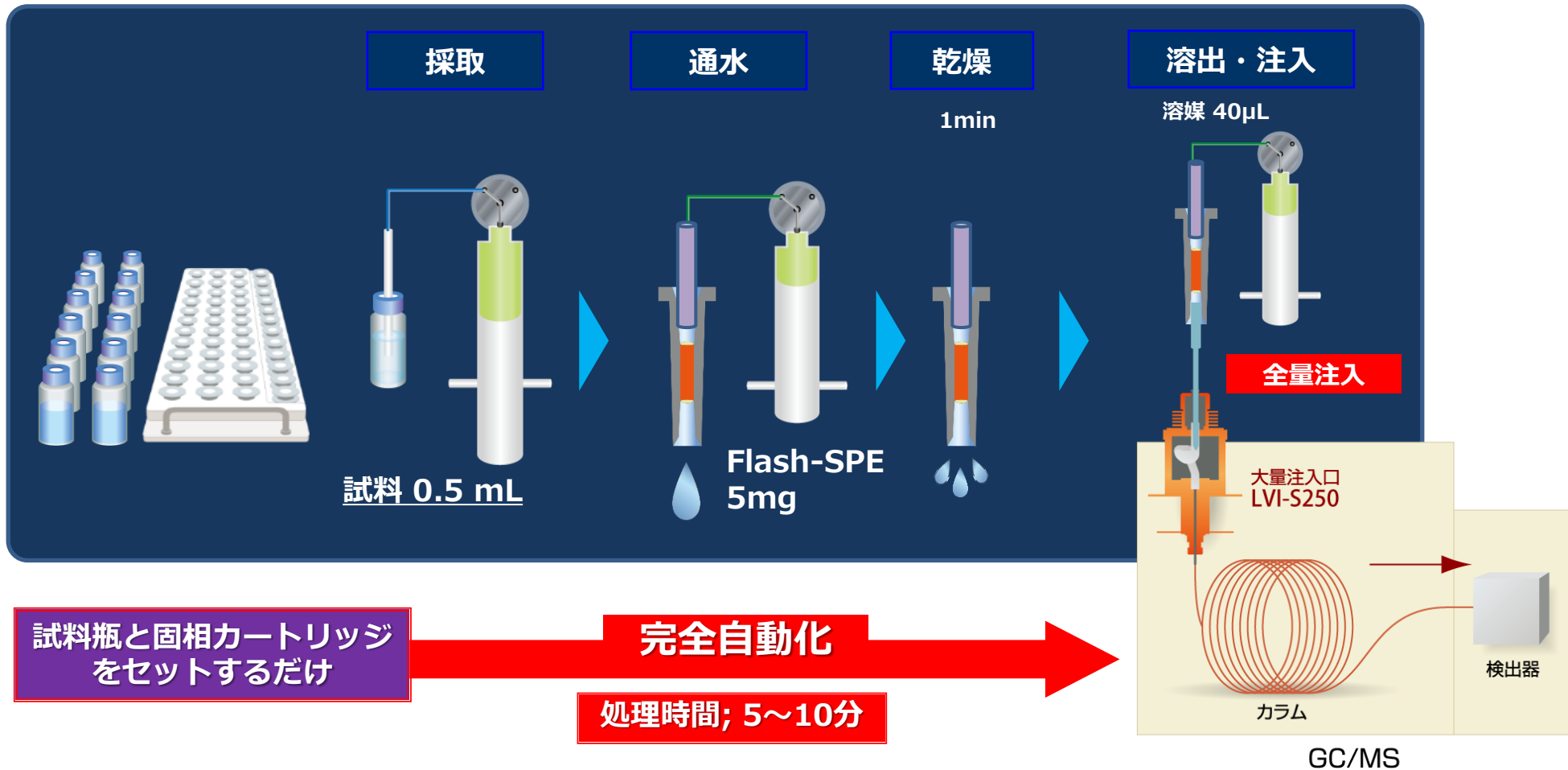
試料0.5mL分取、全量GC/MSへ注入

||
試料量 : 0.5mL相当

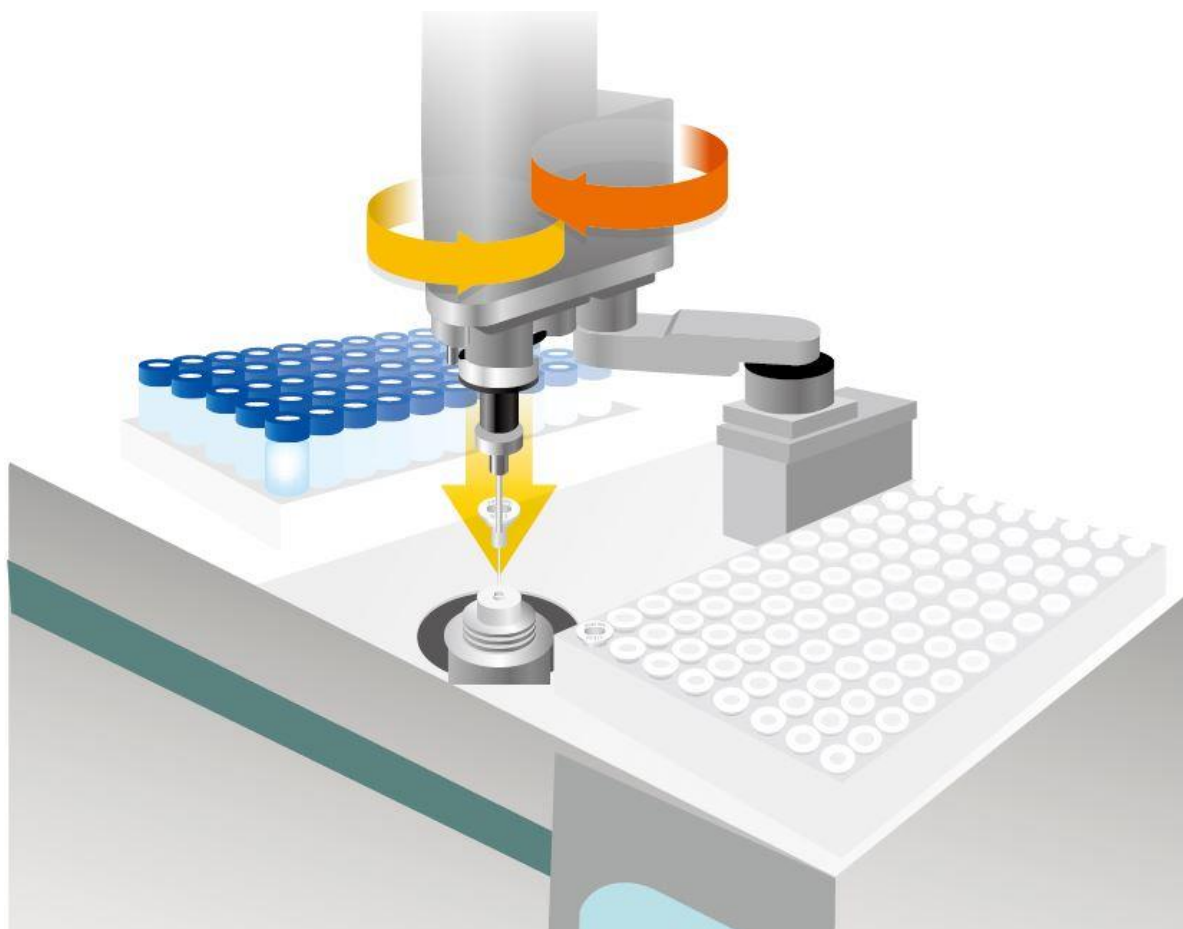
同じ感度

固相抽出～GC注入の自動化

オンラインSPE-GC/MSシステム



オンラインSPE-GCシステム



- 迅速化
- 省力化
- コスト削減

《特許登録》

オンライン用固相カートリッジの開発

ストレート
内部構造

連結機能

カートリッジ

固相

小さい
充填量2~5mg

両端がプレ
スフィット

配管

ストレート構造
が通液、脱水を
スムーズに

配管

プレスフィット
でしっかりと
自由に連結

ニードル

オンラインSPE-GCのための固相カートリッジ
Flash-SPE

《出願中》

固相抽出工程

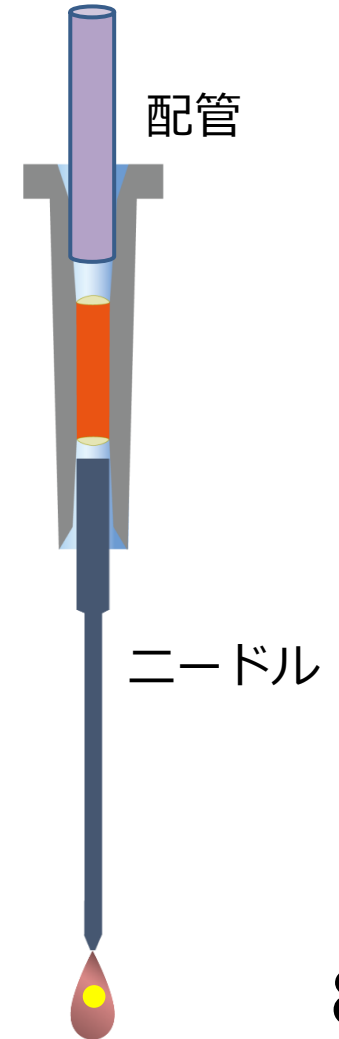
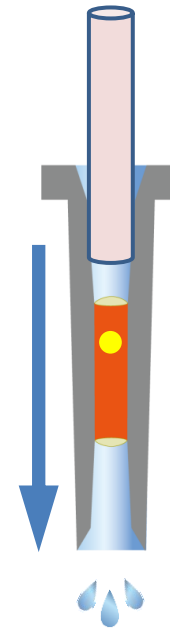
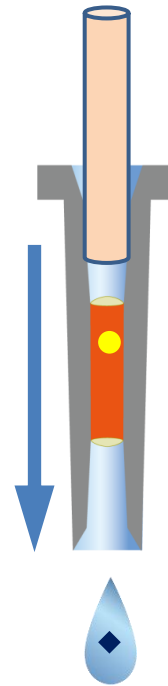
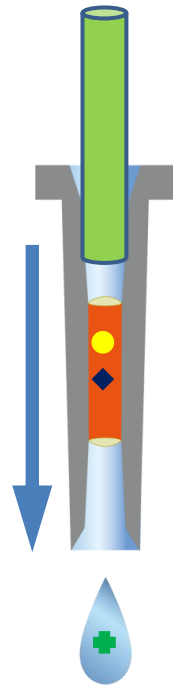
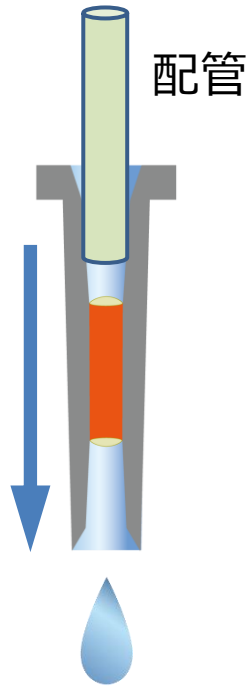
コンディ
ショニング

試料負荷

洗浄

乾燥

溶出・注入



GC用大量注入装置

胃袋型インサートを備えた

LVI-S250



GC(MS)用大量注入装置 LVI-S250

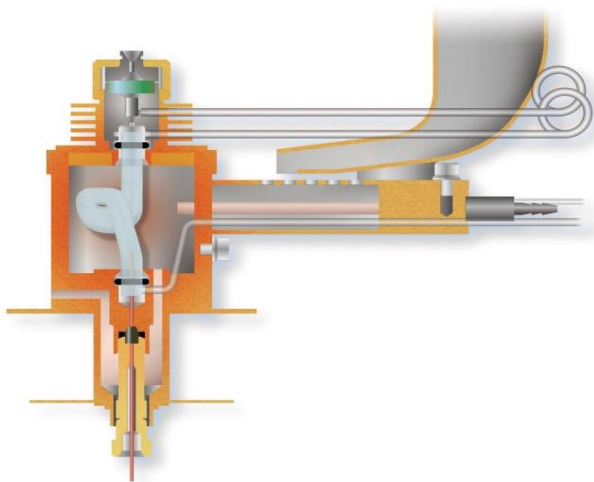
GCに当該注入口を増設可能



ガスクロマトグラフ用大量注入口装置
LVI-S250
For Gas Chromatography



LVI-S250の特徴



最大**200 μ L**注入可能（通常 \sim 50 μ L）

作業メリット

前処理で濃縮省略
 試料少量化
 エバポレーター不要
 過剰乾固体の心配不要
 ガラス器具減少

測定装置メリット

感度上昇（数十 \sim 百倍）
 スキャン分析
 スペクトル確認で信頼性向上
 マトリクス成分把握



スパイラルインサート
 （胃袋型インサート）

その他特徴

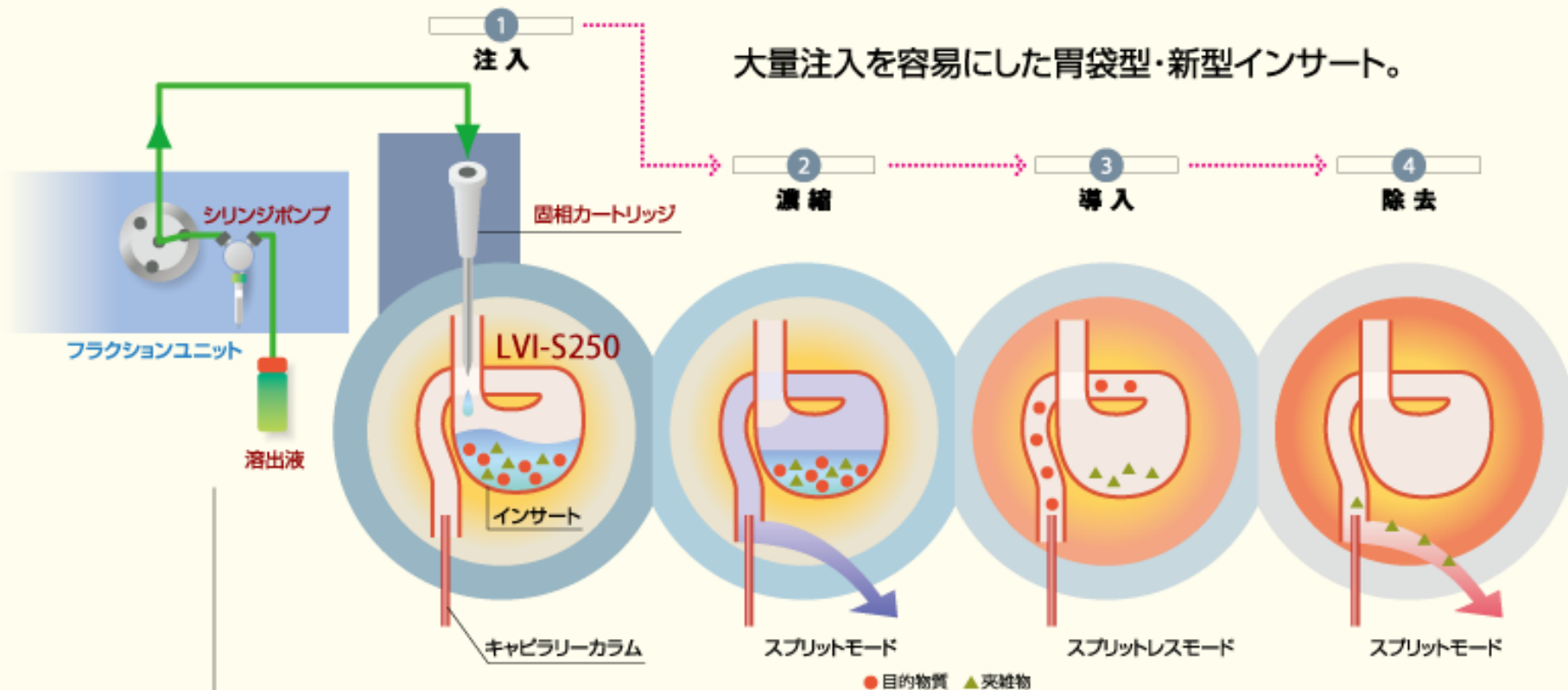
- ①胃袋型インサート（ライナー）使用
- ②アセトニトリル（高膨張率）やトルエン（比較的高沸点）など様々溶媒の注入
- ③インサート内で誘導体化が可能
- ④昇温可能（定温注入、低温注入、PTV）、オンカラム注入

大量注入で再現性、定量性を得たいなら選択肢はこれ！



GC大量注入法

大量注入を容易にした胃袋型・新型インサート。



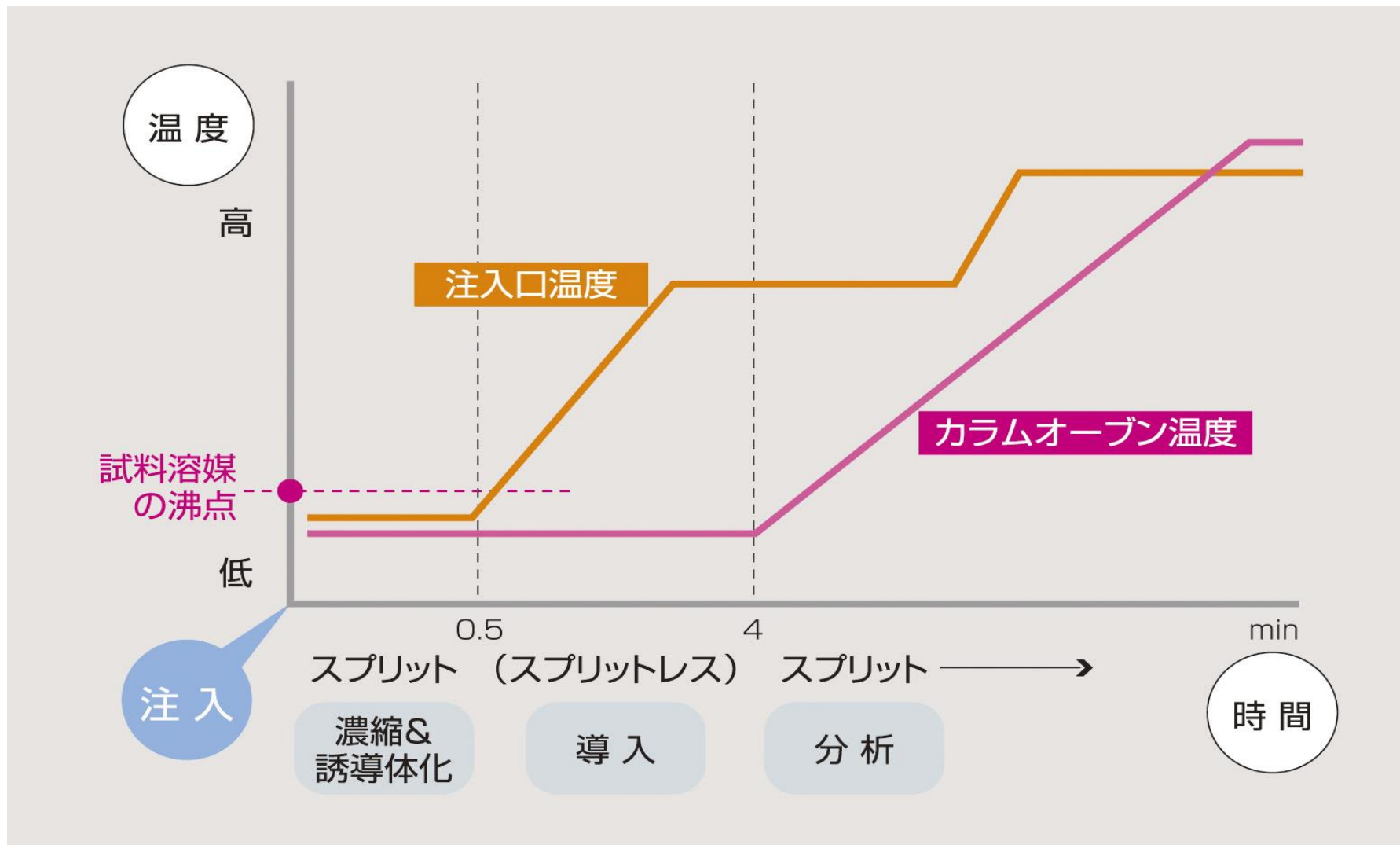
インサート内で試料溶媒が突沸をおこさないように、注入口温度を溶媒沸点より低めに設定した状態で試料を注入し、液体状態でインサート内に保持。

スプリットモードで揮発してくる溶媒蒸気を排出し、インサート内で試料を濃縮する。

スプリットレスモードで注入口温度を上げ、目的物質を分離カラムに導入し、分析を行う。

スプリットモードにし、インサートに残存している夾雑物を除去。

GC条件概念図



SPE-GC全体



SPE-GC拡大写真



①バイアルに検水を入れ
オートサンプラーにセット



②トレーにFlash-SPEを並べる

NEW!

あとはGC測定をスタートするだけ
SPE-GCにスタート信号が入ると自動で動作

SPE-GC/MS 自動行程

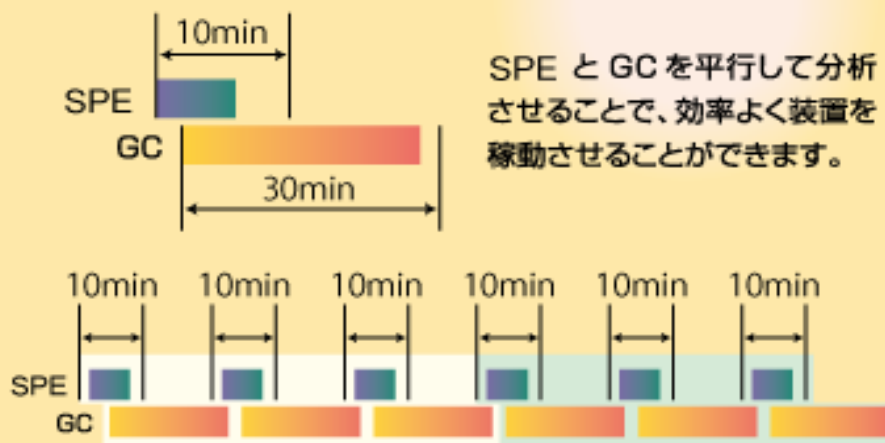
全自動

- ① スタートボタンをクリック
- ② Flash-SPEを装着移動
- ③ Flash-SPEを通液部にセット
- ④ Flash-SPEをコンディショニング
- ⑤ 検水0.5mLを試料ループに吸引分取
- ⑥ 検水をFlash-SPEに負荷（ドレン廃液）
- ⑦ 窒素通気乾燥
- ⑧ Flash-SPEを注入ニードルに連結
- ⑨ 溶出と同時にGC注入（LVI-S250注入口）
- ⑩ GC/MS測定開始



分析サイクル時間

稼働効率に優れたSPE-GCシステム



各種アプリケーションのご紹介

- ① SPE-GC/MSの性能評価
- ② 水中農薬多成分一斉分析
- ③ 水中多環芳香族分析



性能評価：回収率

- 標準液：

ダイアジノン-d10の20ppb標準液をGC-MSに直接25 μ L注入
(注入絶対量：500pg)

- 添加回収試験

超純水にダイアジノン-d10を1ppbとなるように添加し、SPE-GCにて
0.5mL分取し、全量画分GC-MSに注入した。

(注入絶対量：500pg)

$$\text{回収率} = \frac{\text{添加回収試験ピーク面積値}}{\text{標準液ピーク面積値}} \times 100 (\%) = 94 \%$$

性能評価：再現性

・試験系

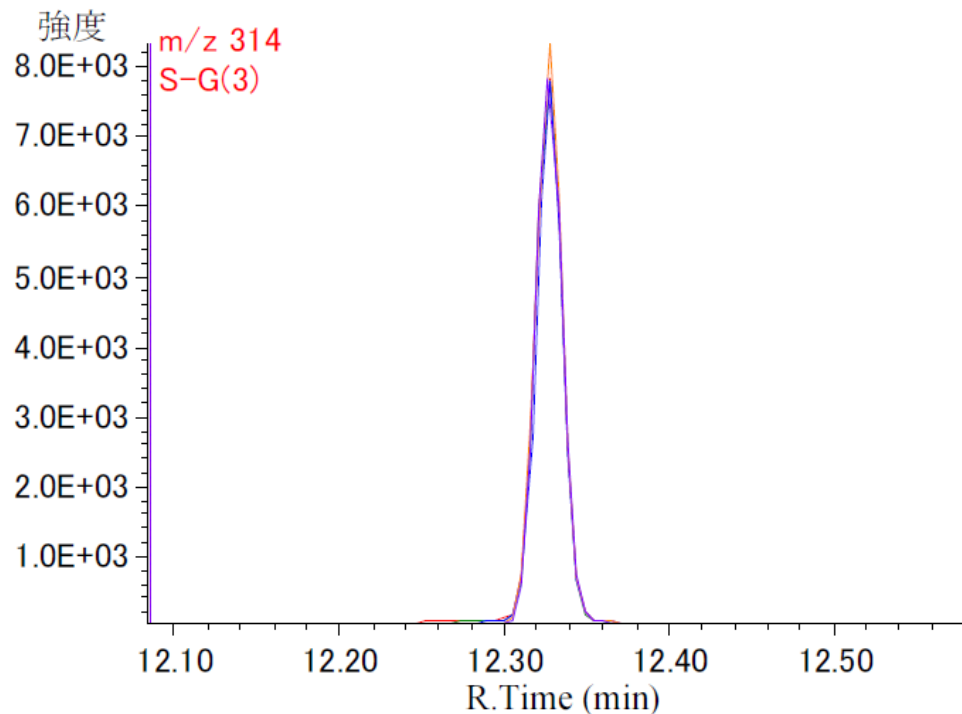
検水 : 超純水
 添加標準 : ダイアジノン-d10
 添加濃度 : 1ppb (検水中)
 反復数 : N=5

・SPE-GCシステム条件

分取量 : 0.5mL
 固相 : Flash-SPE C18-5mg
 固相コンディショニング :
 アセトン/ヘキサン→アセトン→水
 検水負荷後乾燥時間 : 30秒
 溶出溶媒 : アセトン/ヘキサン 40 μ L

・測定

注入口 : GC用大量注入装置LVI-S250
 GC-MS : Agilent 7890A/5975C



N=5連続処理の重ね描きイオンクロマトグラム

再現性 : R.S.D.=3 %

性能評価：検量線

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

・試験系

検水 : 超純水

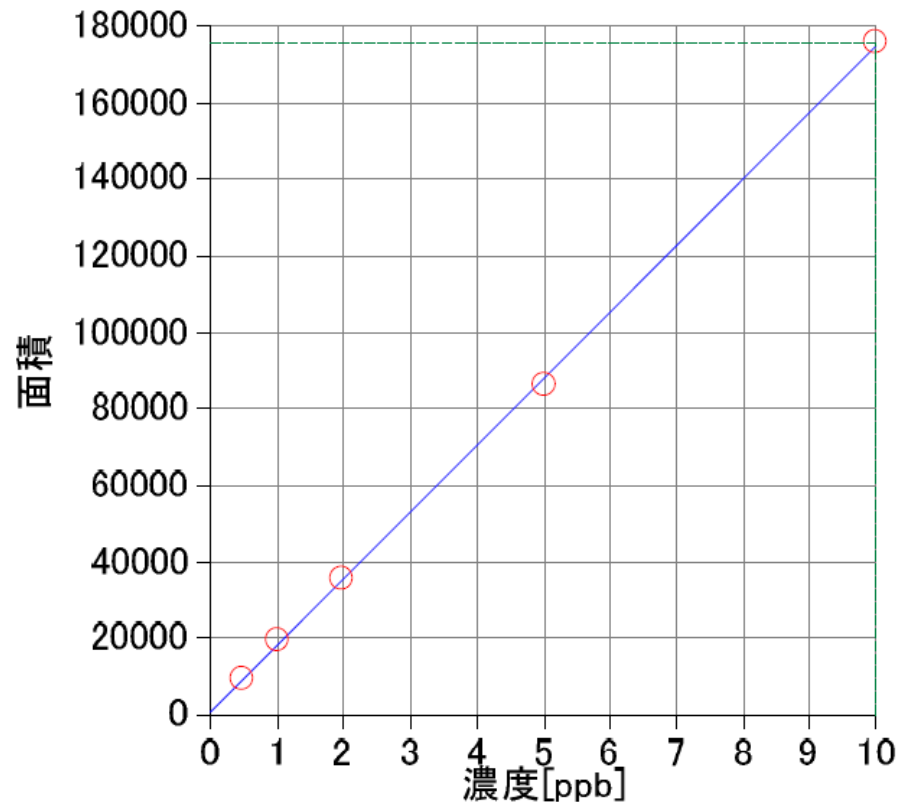
添加標準 : ダイアジノン-d10

添加濃度 : 0.5,1,2,5,10ppb

・ SPE-GCシステム条件と測定条件は前頁に同じ

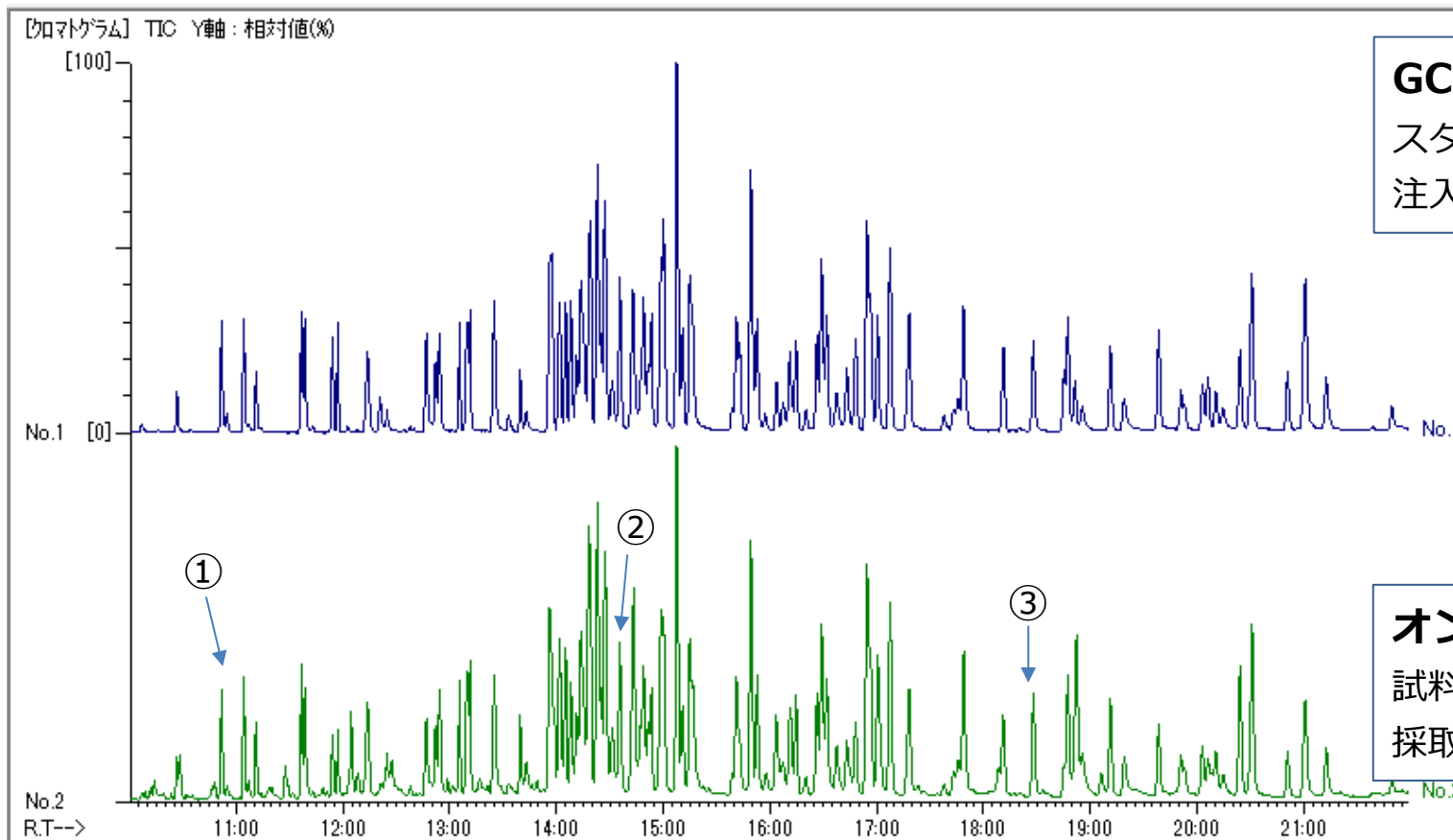
直線性

相関係数=0.99987



水中農薬多成分一斉分析

SCANトータルイオンクロマトグラム（農薬：116成分）



GC/MSへ直接注入
 スタンダード：100ppb
 注入量：25 μ L

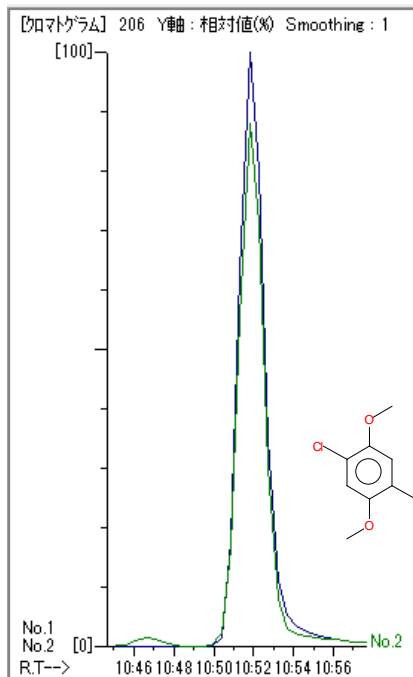
**注入絶対量は
 同じ**

オンラインSPE-GC/MS
 試料水：5ppb
 採取量：500 μ L

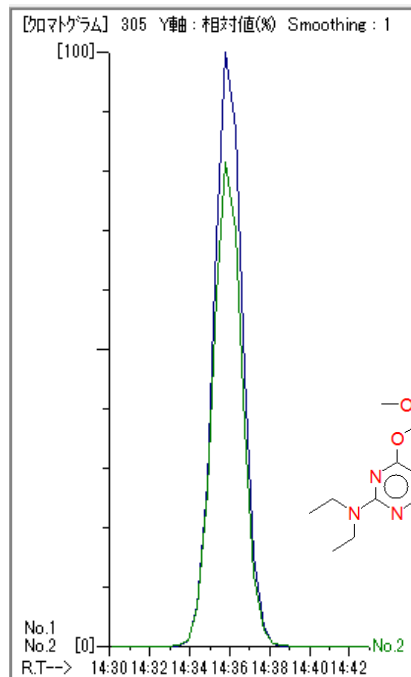
水中農薬多成分一斉分析（回収率）

本法によるSCAN定量イオン重ね描きクロマトグラム

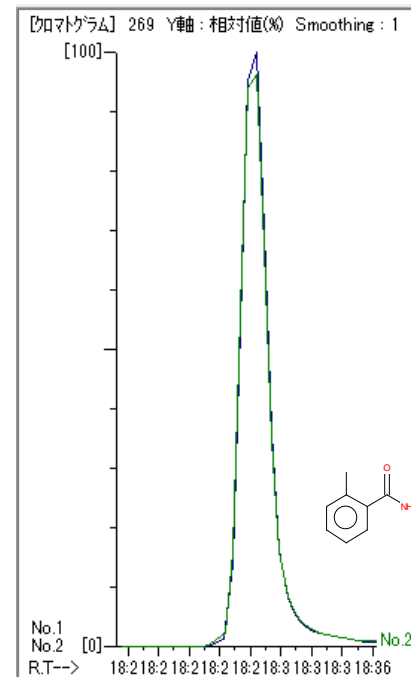
標準品：青、試料水：緑



① Chloroneb
REC=87%



② Pyrimiphos methyl
REC=83%



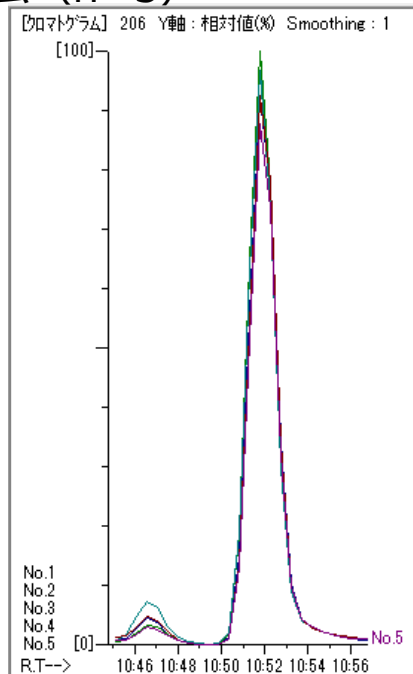
③ Mepronil
REC=99%

良好な回収率

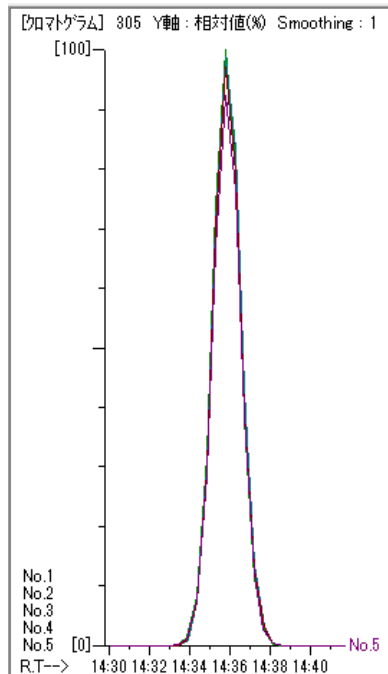
水中農薬多成分一斉分析（再現性）

本法によるSCAN定量イオン重ね描きクロマトグラム
 Δ (n=5)

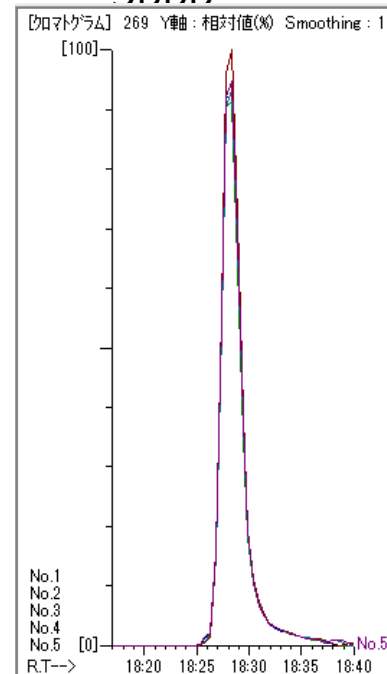
水中添加濃度：
 5 μ nh



Chloroneb
 RSD=4.8%



Pyrimiphos methyl
 RSD=2.8%

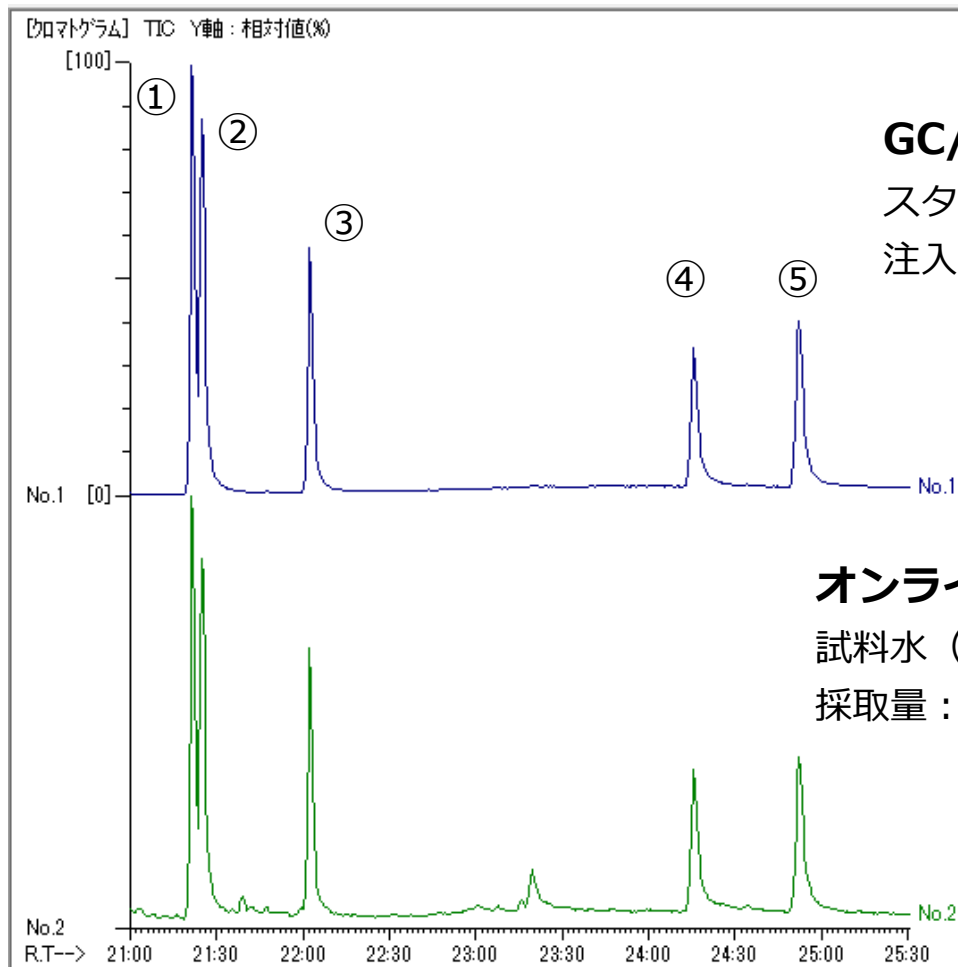


Mepronil
 RSD=2.7%

良好な再現性

水中多環芳香族分析

SCANトータルイオンクロマトグラム



- ① Benzo[b]fluoranthene
- ② Benzo[k]fluoranthene
- ③ Benzo[a]pyrene
- ④ Benzo[ghi]perylene
- ⑤ Indeno[1,2,3-cd]pyrene

クロマトパターン一致

水中多環芳香族分析（回収率）

アセトニトリル添加濃度と回収率（%）

化合物名	LogPOW	アセトニトリル添加濃度		
		0%	35%	50%
Benzo[b]fluoranthene	5.8	29	74	95
Benzo[k]fluoranthene	6.1	25	69	93
Benzo[a]pyrene	6.1	23	74	104
Benzo[ghi]perylene	6.6	11	47	98
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	6.6	14	53	90

LogPOWの高い物質は水中の状態バイアル瓶などの壁面に吸着される可能性が考えられる。

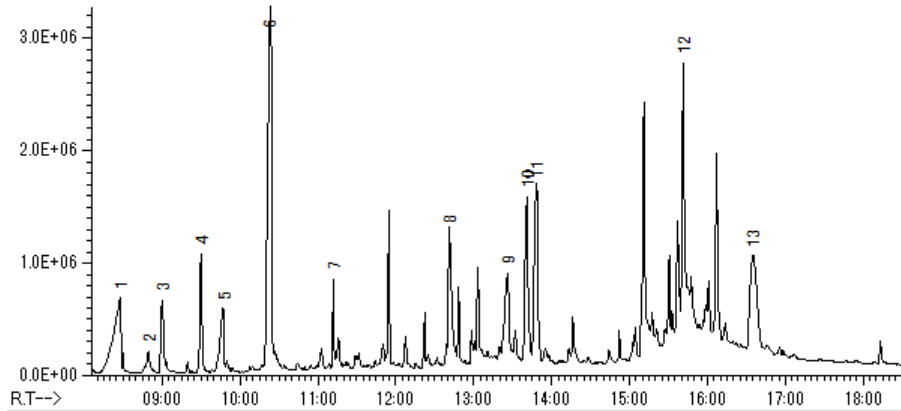
そこで、アセトニトリルを添加することでバイアル瓶の壁面への吸着を抑えた。

多種飲料成分分析

追加資料

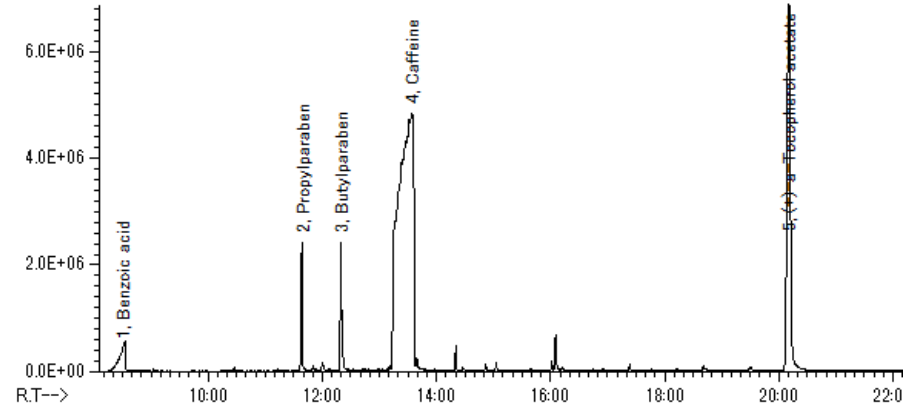
ビール

[クロマトグラム] TIC : 3281835 - 0



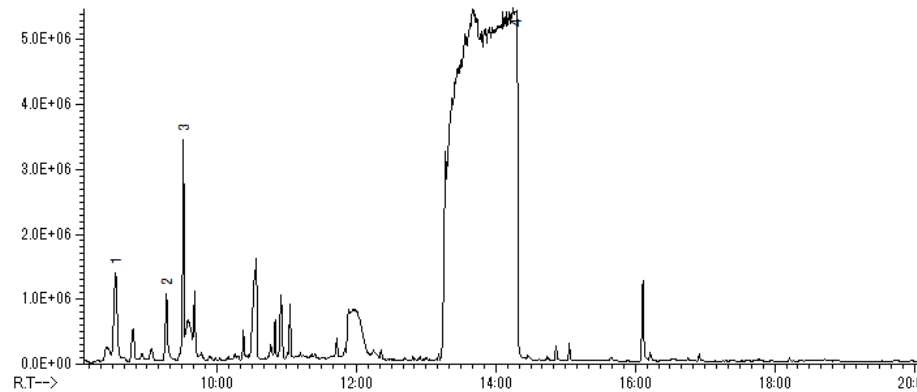
栄養ドリンク剤

[クロマトグラム] TIC : 6872126 - 0



炭酸飲料水

[クロマトグラム] TIC : 5487693 - 0



麦茶系

[クロマトグラム] TIC : 1491870 - 0

