

# 水質分析の効率化と自動化

～水中農薬分析を例に～



株式会社アイスティサイエンス  
技術営業部 松尾 俊介

Beyond your Imagination

# 私たちの思い

樂をしたいのにちゃんとやりたい！

という自分たちのワガママ。

これを叶えれば、世の中の役に立てるのでは・・・



## 食品検査

残留農薬、添加物など



## 環境検査

飲料水、環境水など



## 臨床検査

血液、尿検査など

# 本日の内容

- 1、従来法と妥当性評価ガイドライン
- 2、GC用大量注入装置 ～LVI-S250～
- 3、Smart-SPEを用いた固相抽出の迅速・省力化
- 4、固相抽出～GC注入まで自動オンライン ～SPE-GCシステム～
- 5、プレフラッシュシステム
- 6、多検体多成分解析ソフト ～COSMO～

# 1,従来法と妥当性評価ガイドライン

## ～固相抽出法～



# 従来の試験法例

## ○ 従来法

採取

試料500ml

通水・保持・乾燥

固相カートリッジ 500mg

溶出

溶媒3ml

窒素パージ

定容&バイアルセット

**必ず手作業**

1ml

バイアル瓶

測定

1  $\mu$ l 注入

GC-MS

# 妥当性評価ガイドライン



- 平成24年9月6日 健水発0906第1～4号

厚生労働省健康局水道課長 通知

「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて」

厚生労働省ホームページより一部抜粋

<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/jimuren.html>

# 妥当性評価ガイドライン（一部抜粋）



## 別紙1

### 3. 妥当性評価された検査方法を大きく変更する場合

上記2以外の部分を変更する場合は、妥当性評価された検査方法と原理が同一の検査方法であっても、選択性及び真度を含めて検査方法の性能が大きく変わる可能性があるため、妥当性を評価された検査方法の変更ではなく、原則として新たな検査方法と考え、**本ガイドラインに従って妥当性評価を実施する。**

厚生労働省ホームページより一部抜粋

<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/jimuren.html>

# 妥当性評価ガイドライン（一部抜粋）



## 別紙1

### 4. 妥当性評価された検査方法以外の検査方法を検査室に導入する場合

本ガイドラインに従って妥当性評価を実施する。告示法が設定されている水質基準項目については、告示法以外の検査方法を基準値の適合判定に用いることはできないが、新たな検査方法の開発等に必要な知見の収集に当たっては、本ガイドラインによる妥当性評価が必要である。

厚生労働省ホームページより一部抜粋

<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/jimuren.html>



# 従来の試験法例

## ○ 従来法

### 採取



試料500ml

### 通水・保持・乾燥



固相カートリッジ 500mg

### 溶出



溶媒3ml



窒素パージ

### 定容&バイアルセット

**必ず手作業**

1ml

バイアル瓶

### 測定



1  $\mu$ l 注入

GC-MS

測定感度が上がれば  
前処理で省力が可能?

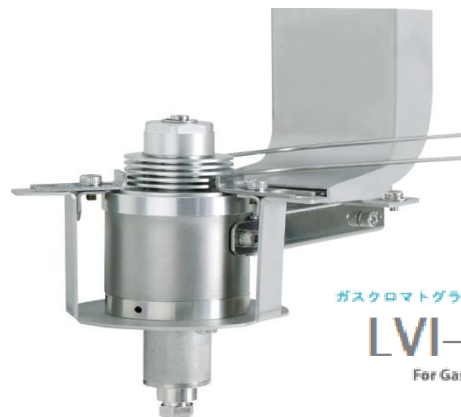
# 2,GC (MS) 用大量注入装置 LVI-S250



ラビちゃん

# GC(MS)用大量注入装置 LVI-S250

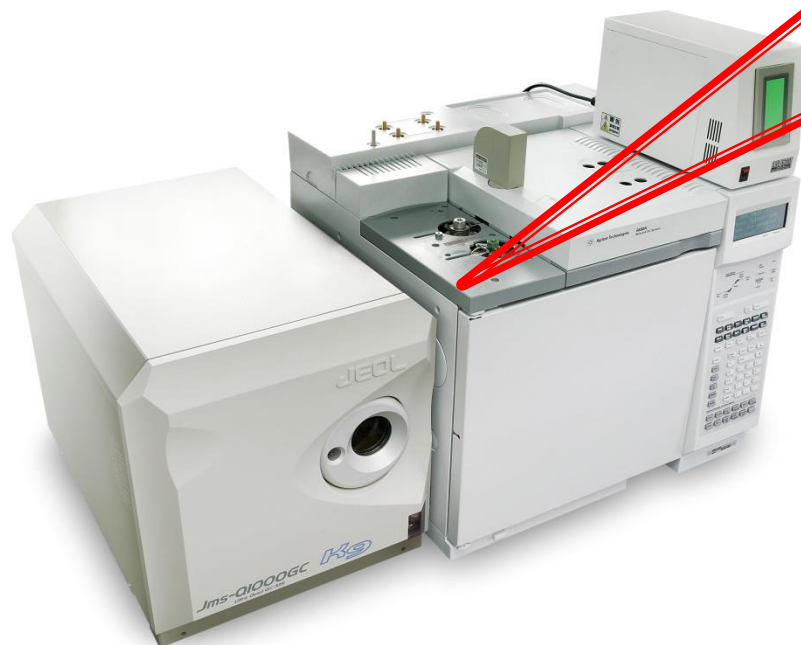
GCに当該注入口を増設可能



ガスクロマトグラフ用大量注入口装置

**LVI-S250**

For Gas Chromatography



## ガスクロマトグラフィー通則

### 6 装置

#### 6.3 試料導入部

##### a) キャピラリーカラム用試料導入部

5) 温度プログラム気化法 (PTV 法) (全量導入方式, 分割導入方式及び非分割導入方式)

試料導入部の温度がプログラム可能で任意に設定できるため、スプリット、スプリットレス、コールドオンカラムなど複数の注入法に対応できる。溶媒排出による試料の**大量注入**にも利用される。

※PTV(Programable Temperature Vaporization)

# LVI-S250の特徴

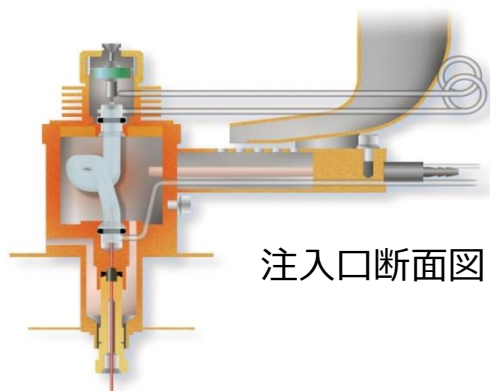
最大**200 $\mu$ L**注入可能（通常 $\sim$ 50 $\mu$ L）

～作業メリット～

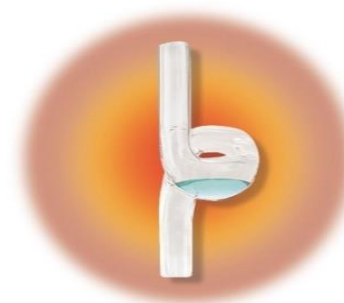
前処理で濃縮省略  
 試料少量化  
 エバポレーター不要  
 過剰乾固体の心配不要  
 ガラス器具減少

～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



注入口断面図



スパイラルインサート  
 （胃袋型インサート）

# LVI-S250の特徴

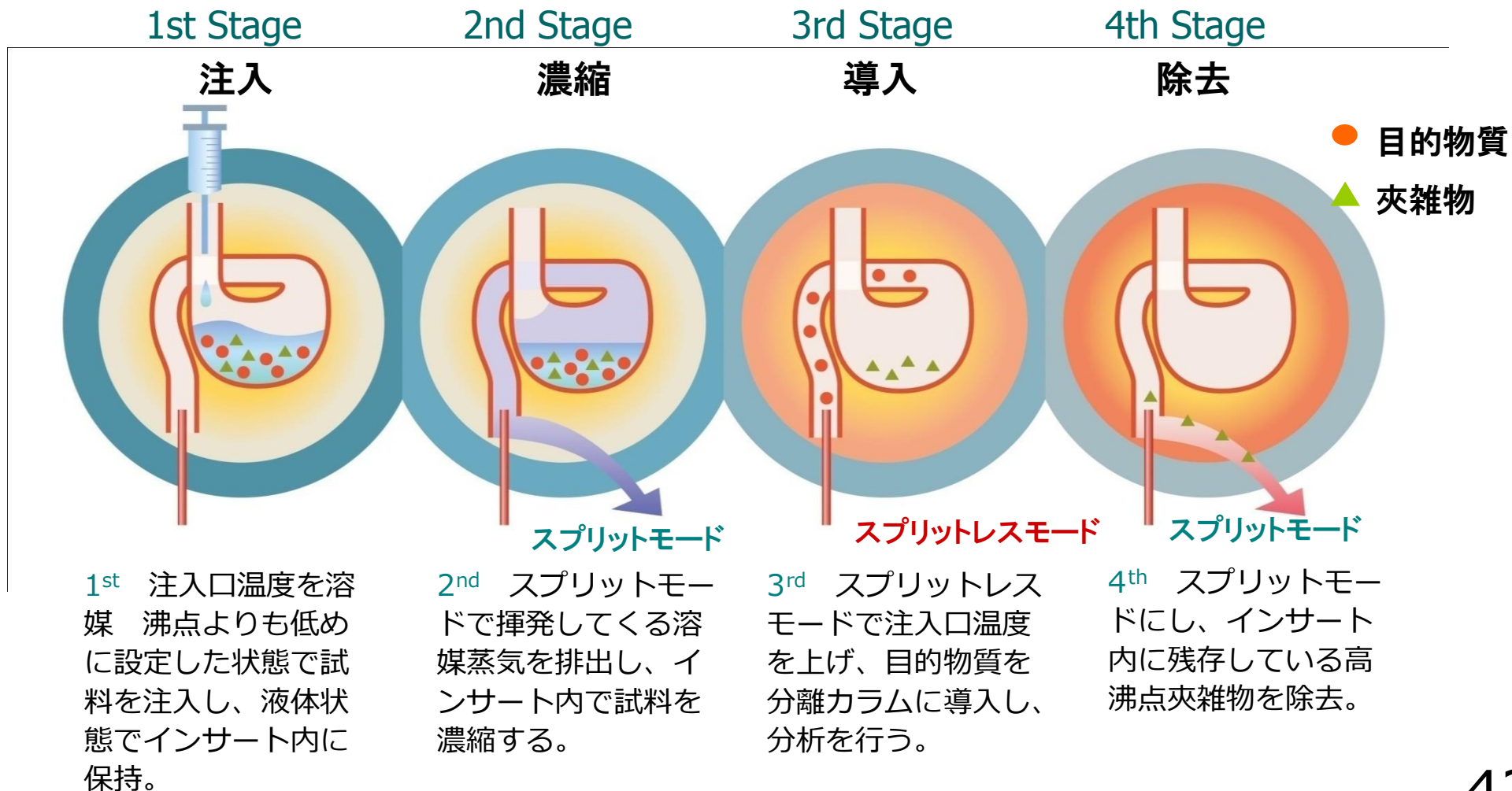
## その他特徴

- ①各メーカーGCに設置可能（※一部対象外機種あり）
- ②胃袋型インサート（ライナー）使用
- ③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可能
- ④インサート内で誘導体化が可能
- ⑤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  
選択肢はこれ一択！



# 胃袋型インサートを用いた大量注入工程



### 3, Smart-SPEを用いた固相抽出の迅速・省力化





# ミニ固相カートリッジ



固相ミニカートリッジ

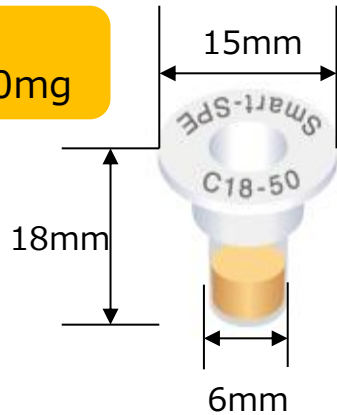
# Smart-SPE

Solid Phase Extraction

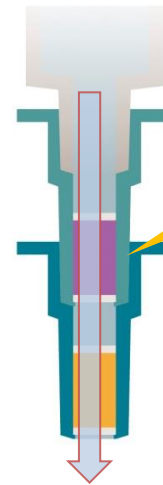
AiSTI SCIENCE

# Smart-SPEの特徴

小さい  
充填量30~50mg



自由に連結



ストレート構造が  
通液、脱水を  
スムーズに

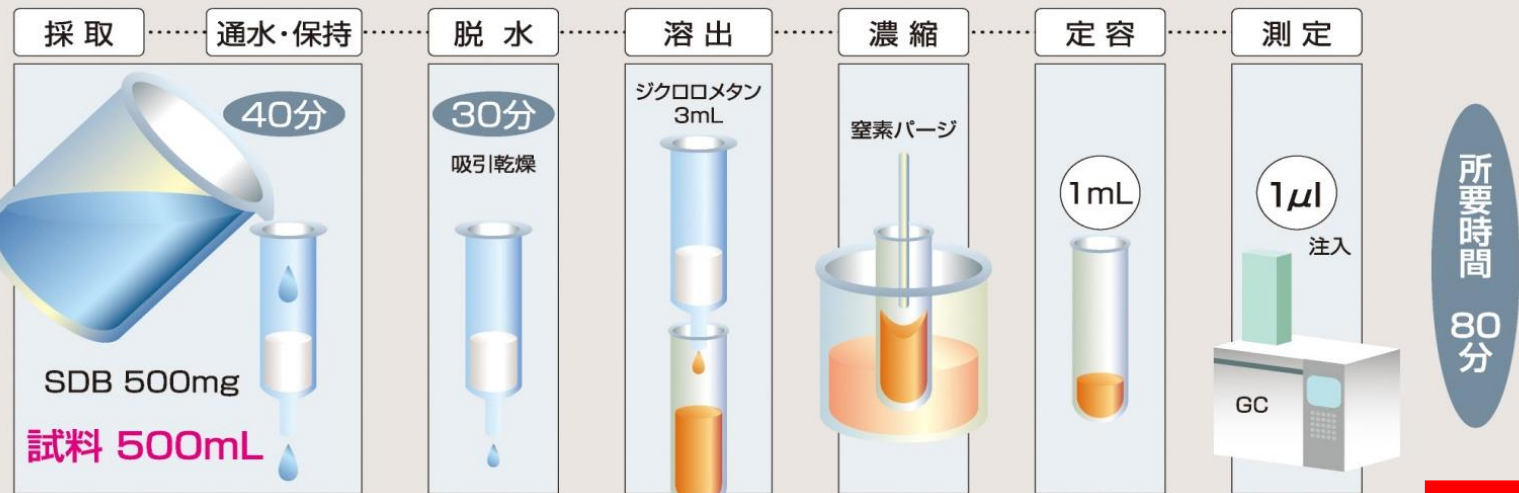
通気乾燥3分！  
水質分析向き

シリンジ装着で  
フィルターのように



# 迅速・省力の例

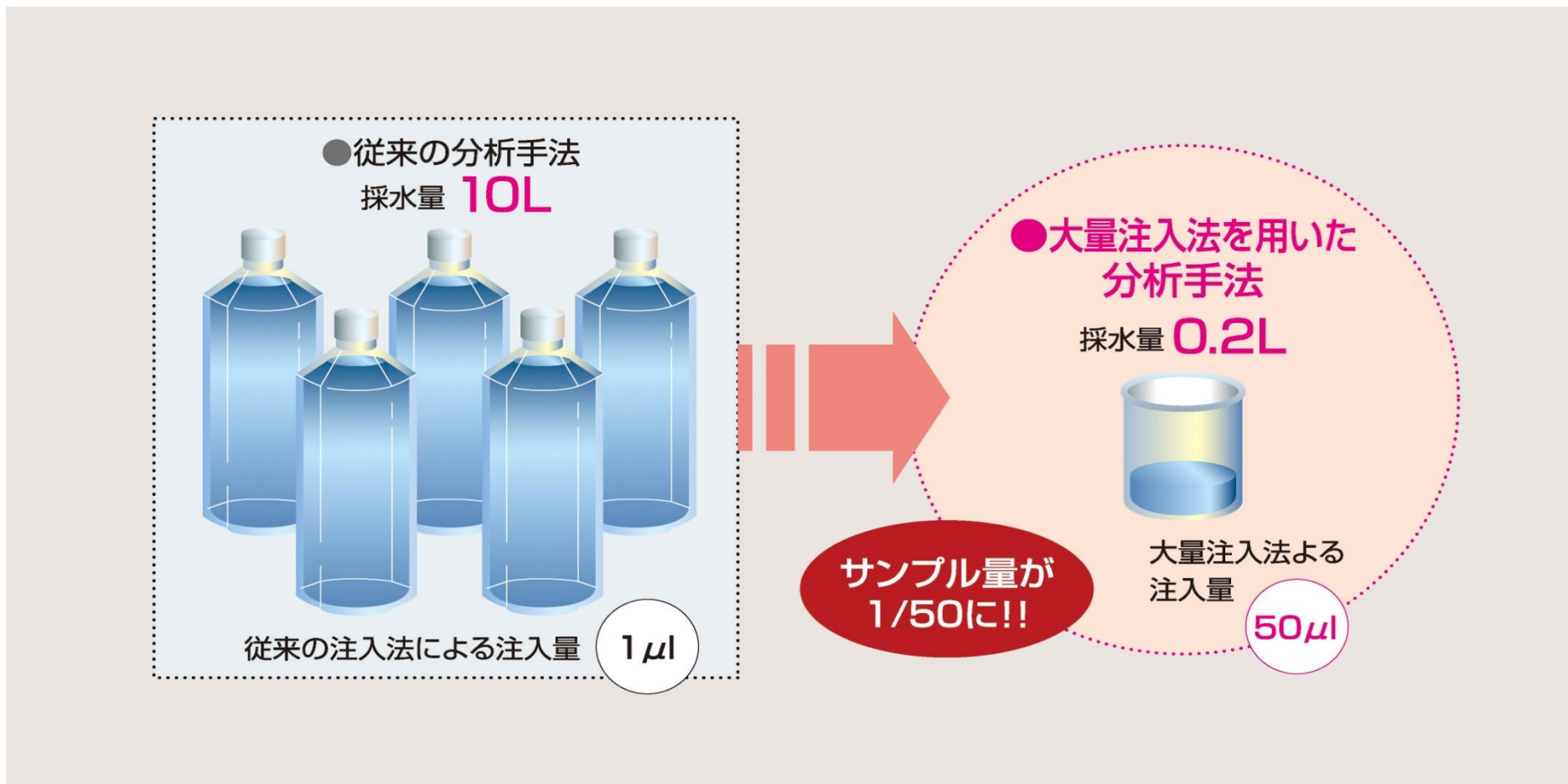
## ●従来の前処理



## ●大量注入法を用いた前処理



# 試料量の少量化



## 4,オンライン固相抽出-GC/MSシステム ～SPE-GCによる自動化～

# 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
- ②Flash-SPEを装着移動
- ③Flash-SPEを通液部にセット
- ④Flash-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
- ⑧Flash-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）
- ⑩GC/MS測定開始



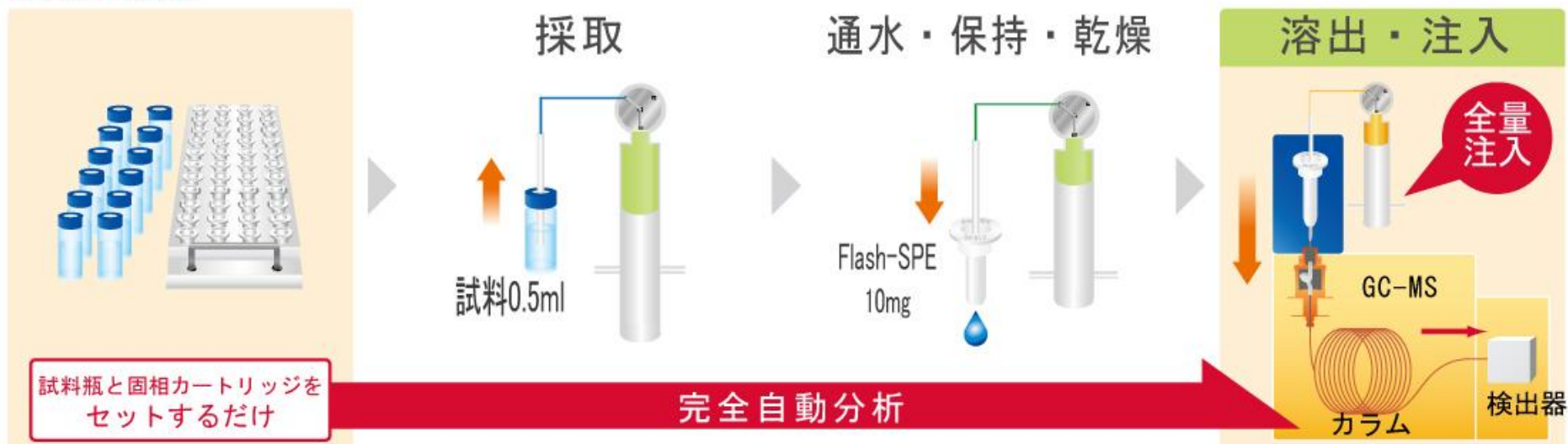


# 固相抽出～GC注入の自動化

## 従来法



## SPE-GC法



# 5,プレフラッシュシステム

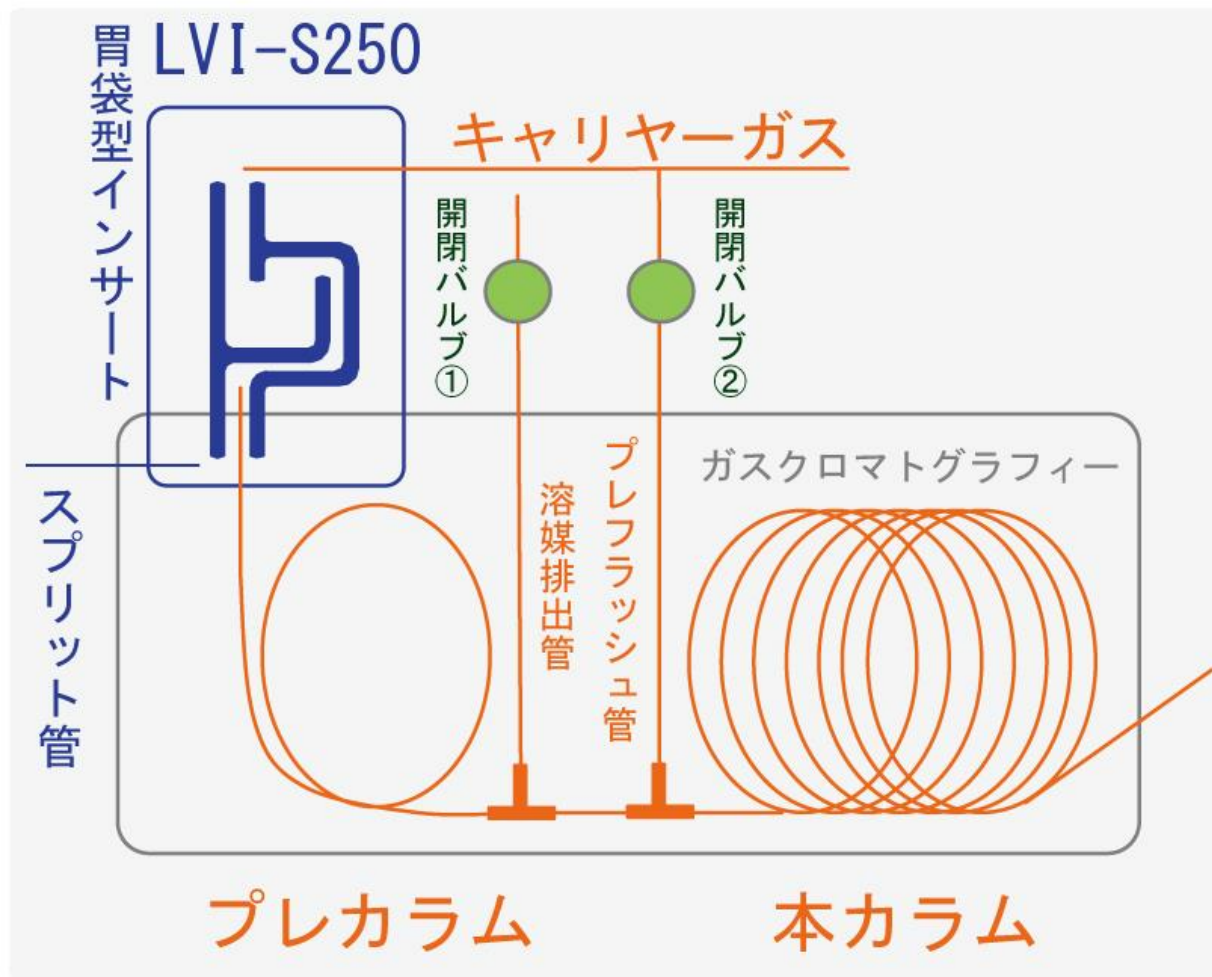
～LVI-S250のオプション～



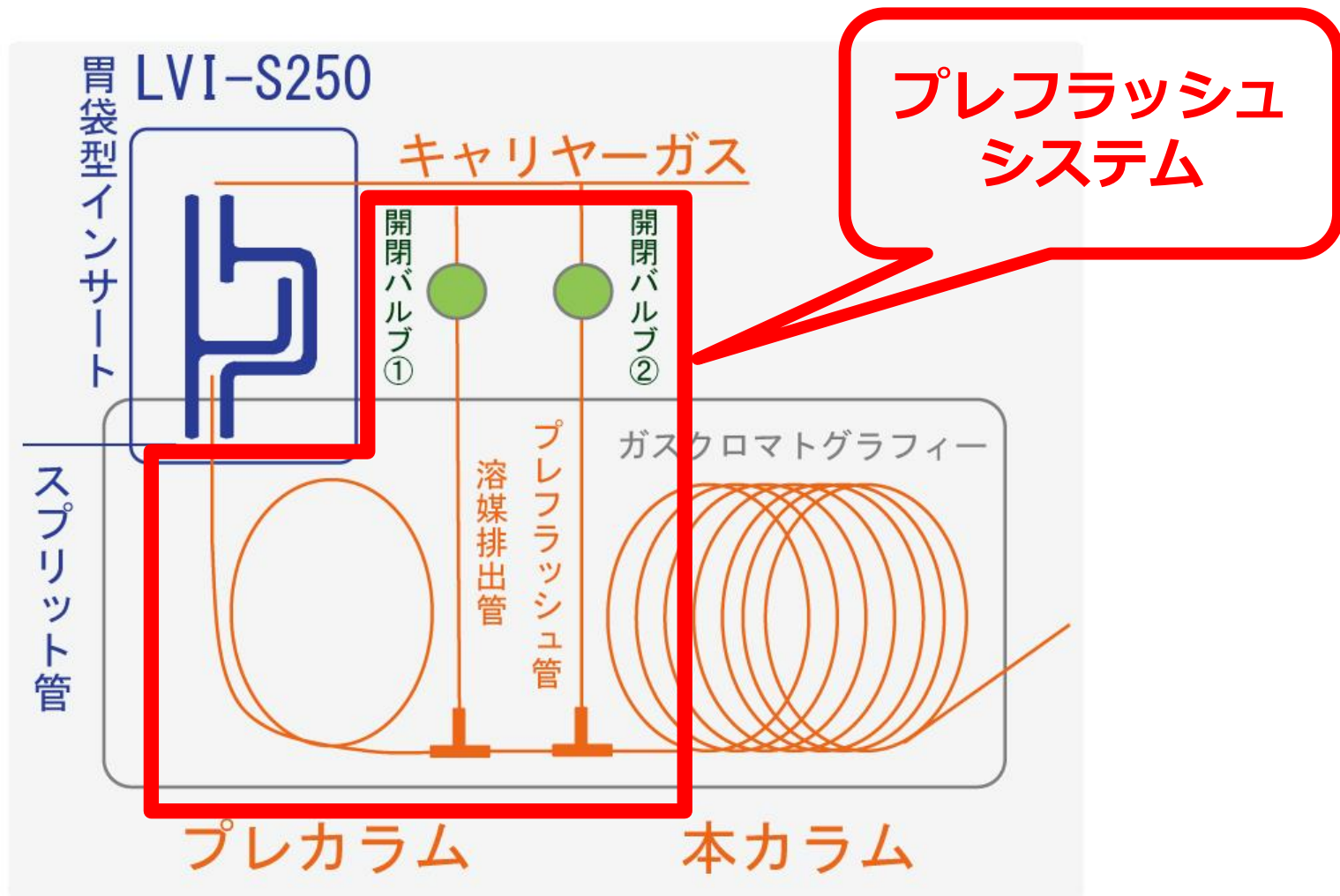
# プレフラッシュシステムのメリット

- 液体大量注入による低沸点化合物の測定
- 残存誘導体化試薬の除去
- 高沸点夾雑物の排除

# オプション搭載のGC全体図



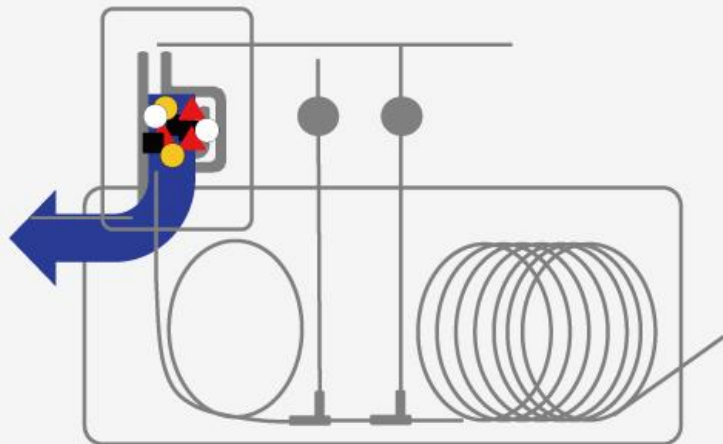
# オプション部分



# プレフラッシュ工程①

## ① 濃縮（インサート）

独自の胃袋型インサートで試料を液体状態のまま保持、濃縮を行います。



## ② プレカラム導入＋溶媒排出

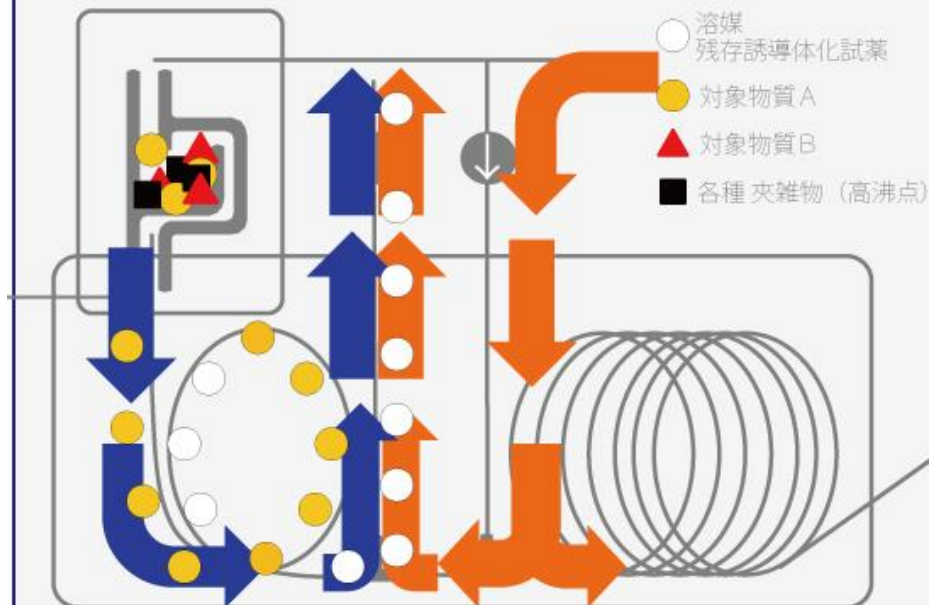
導入時間  
短縮

熱分解  
抑制

低沸点  
化合物  
分析

残留誘導体化  
試薬排出

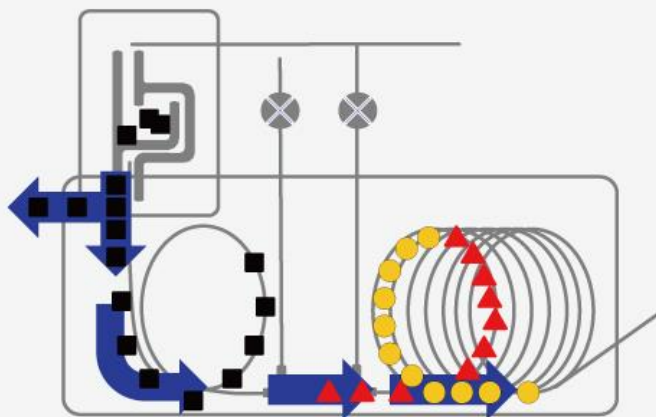
低沸点から高沸点まで自由自在



# プレフラッシュ工程②

## ③ 本カラム導入+分析

バルブを閉じて、目的成分を本カラムへ導入して行きます。

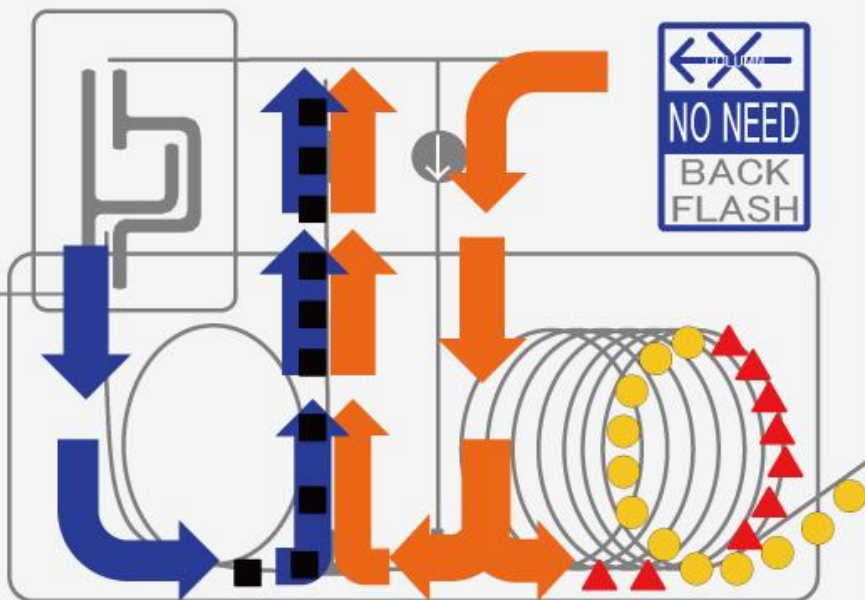


## ④ 分析+プレフラッシュ

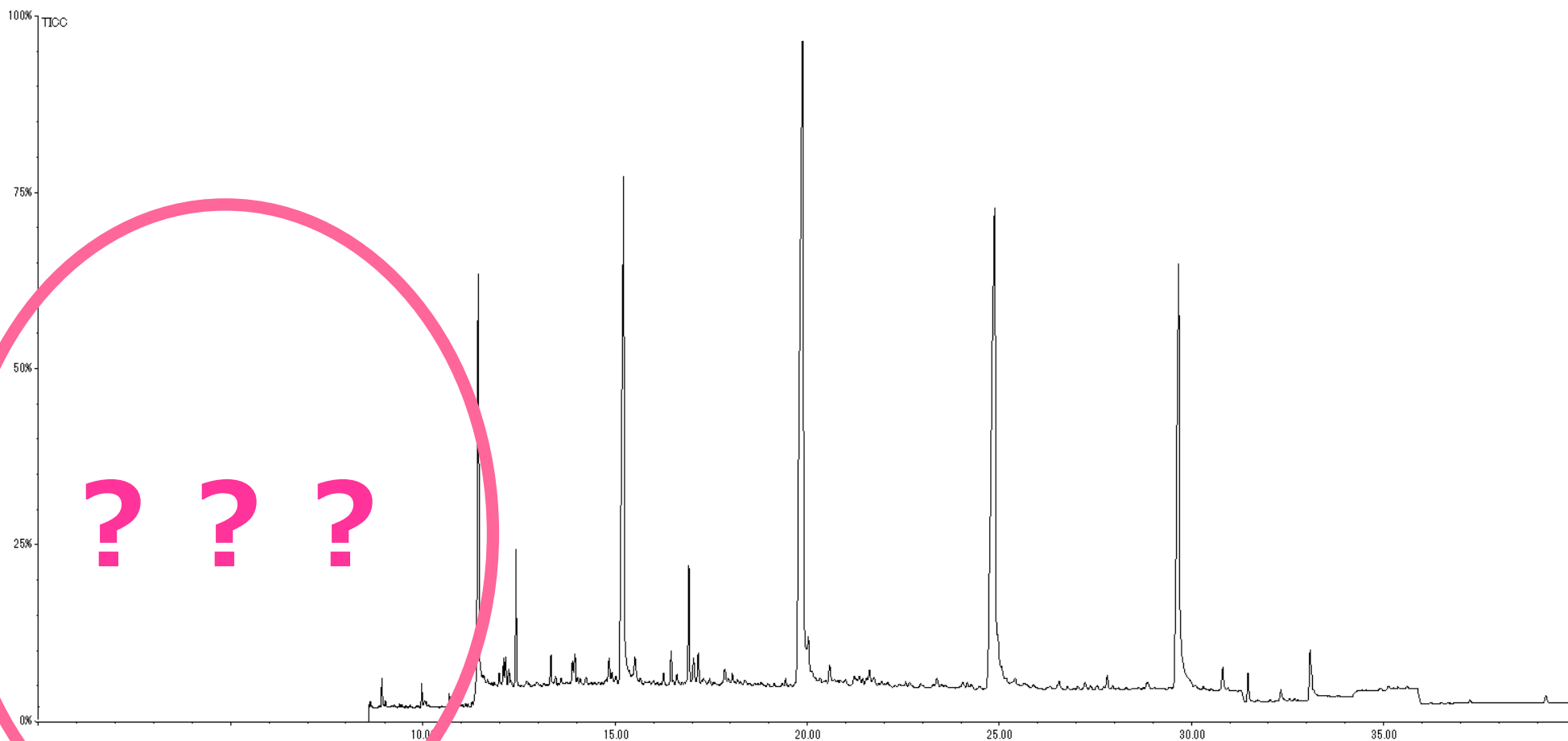
**カラム長寿命  
メンテナンス減少**

プレフラッシュガスは本カラムに供給されると同時に夾雑物の導入防止に使われます。これによりバックフラッシュを行わずに夾雑物を排除します。

高沸点夾雑物が本カラムに入らないことで、カラムの長寿命化やイオン化室のメンテナンス頻度を減らすことができます。



# 大量注入による低沸点化合物の高感度分析

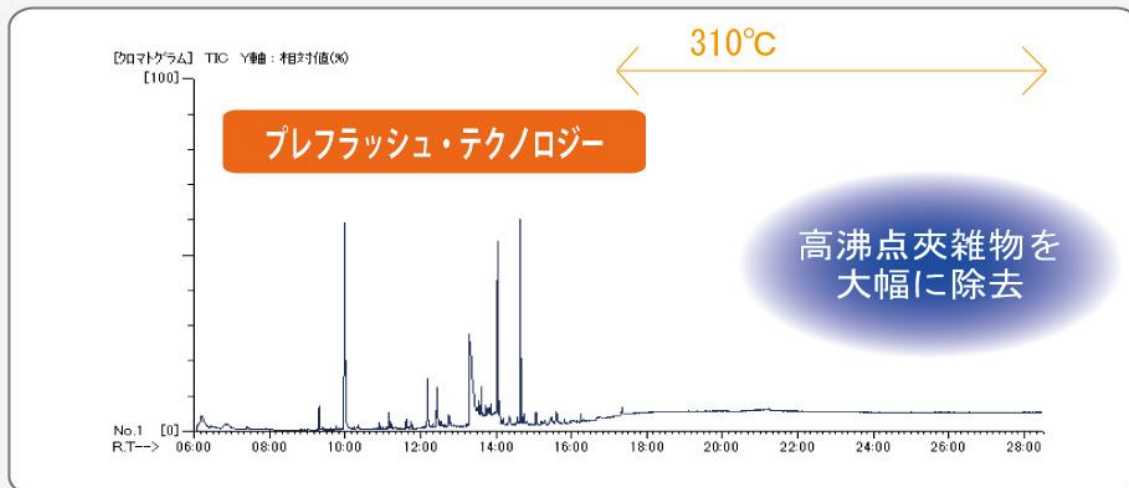
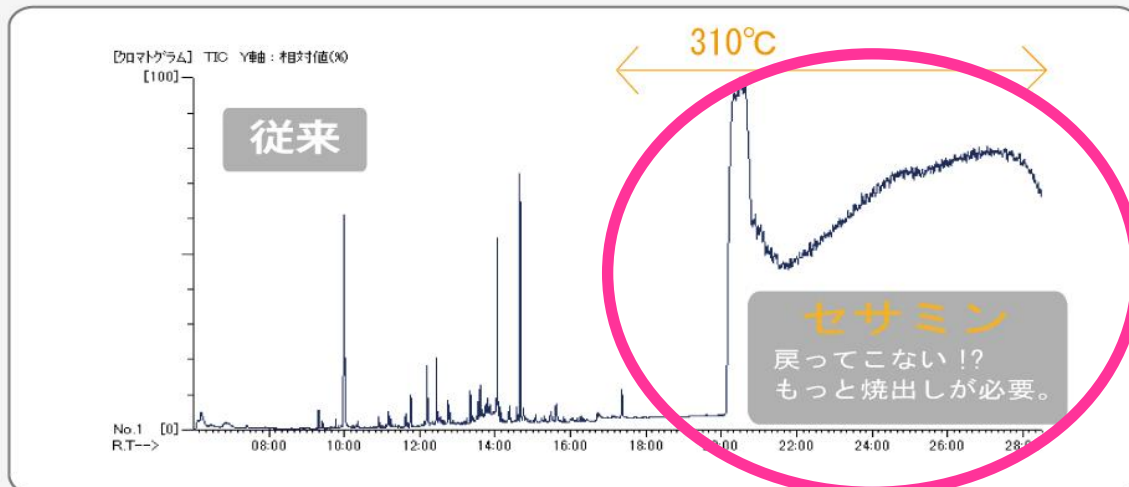




# 高沸点夾雑物除去例

## プレフラッシュ・テクノロジー効果

ゴマ中残留農薬分析のSCAN トータルイオンクロマトグラム

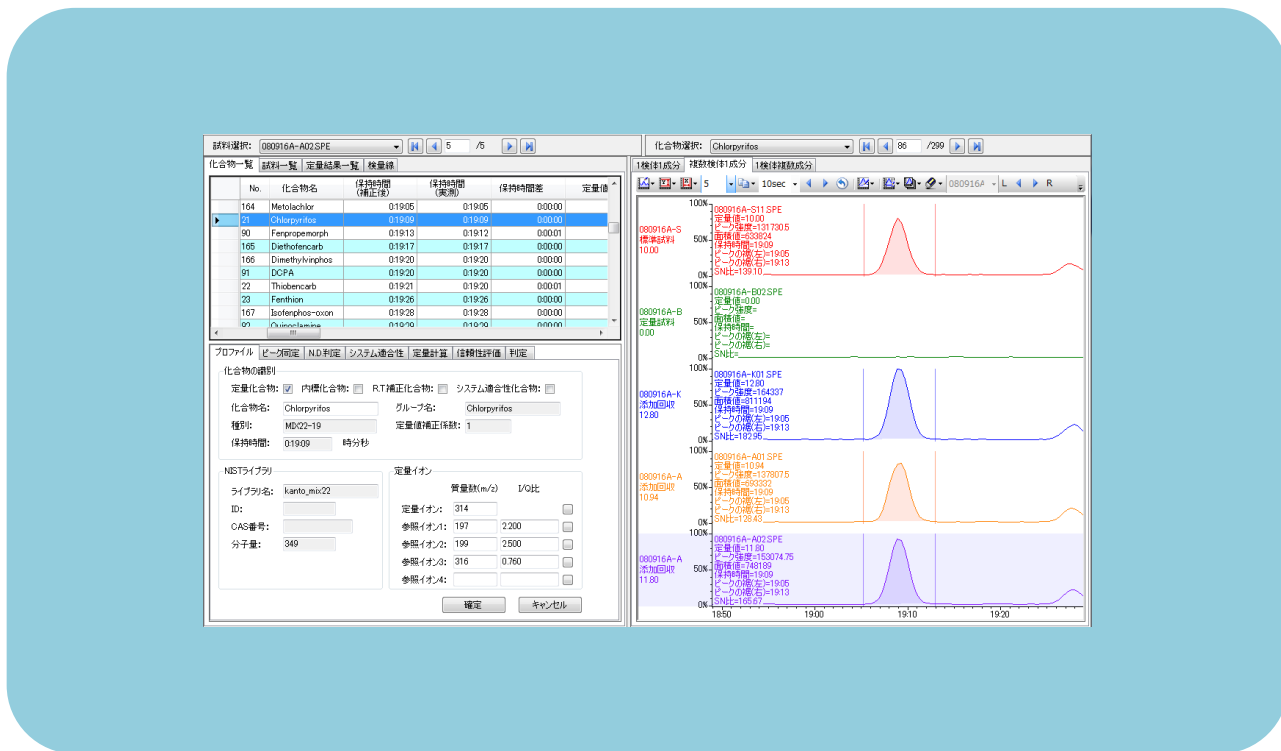


### セサミン

O=C1OC2=CC=C(C=C2OC1)c3c4c5c6c7c8c9c10c11c12c13c14c15c16c17c18c19c20c21c22c23c24c25c26c27c28c29c30c31c32c33c34c35c36c37c38c39c40c41c42c43c44c45c46c47c48c49c50c51c52c53c54c55c56c57c58c59c60c61c62c63c64c65c66c67c68c69c70c71c72c73c74c75c76c77c78c79c80c81c82c83c84c85c86c87c88c89c90c91c92c93c94c95c96c97c98c99c100

ゴマに多く含まれている成分。残留農薬分析ではこの成分がカラムやイオン源を汚したり、目的成分のピーク形状を悪化させ GCMS 測定に悪影響を与えます。

# 6,多検体多成分解析ソフト~COSMO~



# COSMOはこんな方向け

- 多検体
- 多成分
- ご異動が多い
- 引継ぎの機会が多い
- 複数メーカーのGC-MSを使用



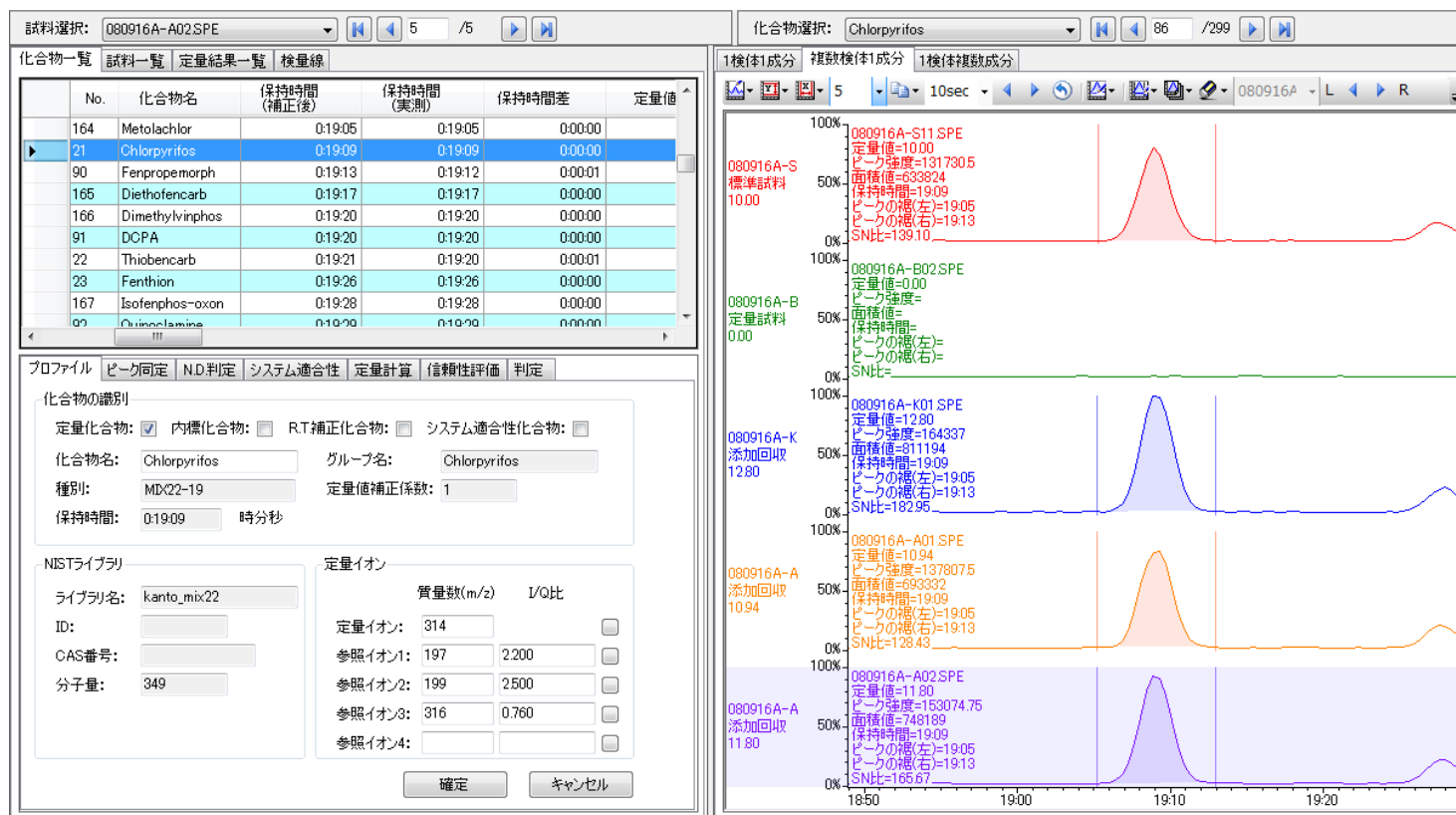
# 主な機能

## オペレーターの間からうろこ機能満載！

- ①複数サンプルをまとめて解析（一画面で複数サンプルを縦に表示）
- ②スペクトル確認も1クリック
- ③イオン（チャンネル）を変更し再定量も3クリックだけ
- ④ライブラリ検索
- ⑤クロマト、スペクトル、定量値表をクリップボードにコピー可能
- ⑥各社GC-MSデータ解析可能（シングルのみ※一部未対応メーカーあり）

# まずは、定量イオンを複数検体表示

## 疑検出の時だけピークの詳細を確認すべし！

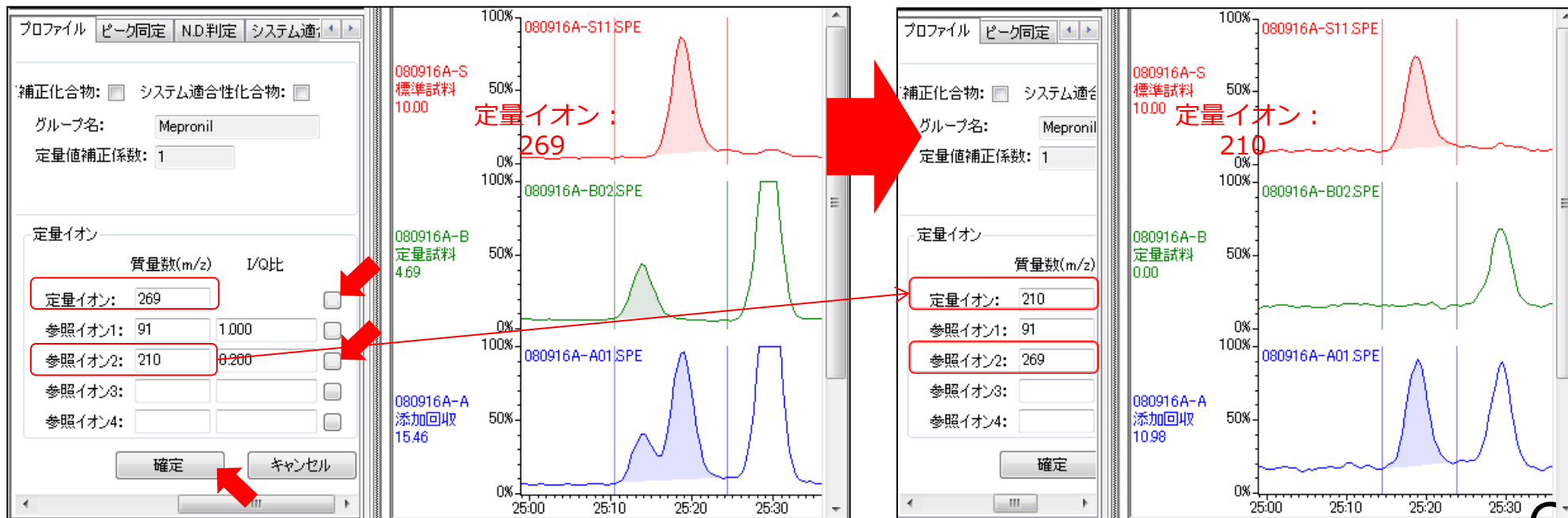


# 疑検出。クリック数回で参照イオンで定量

- 定量イオンと確認イオンを入れ替えたい時の従来の場合
  - ✓ 定量イオンと参照イオンをメモ
  - ✓ 定量条件ファイルに定量イオンと参照イオンを入れ替えて入力
  - ✓ 定量画面にて自動定量解析し、確認。。。。。

## ☆ 新定量解析ソフトの場合

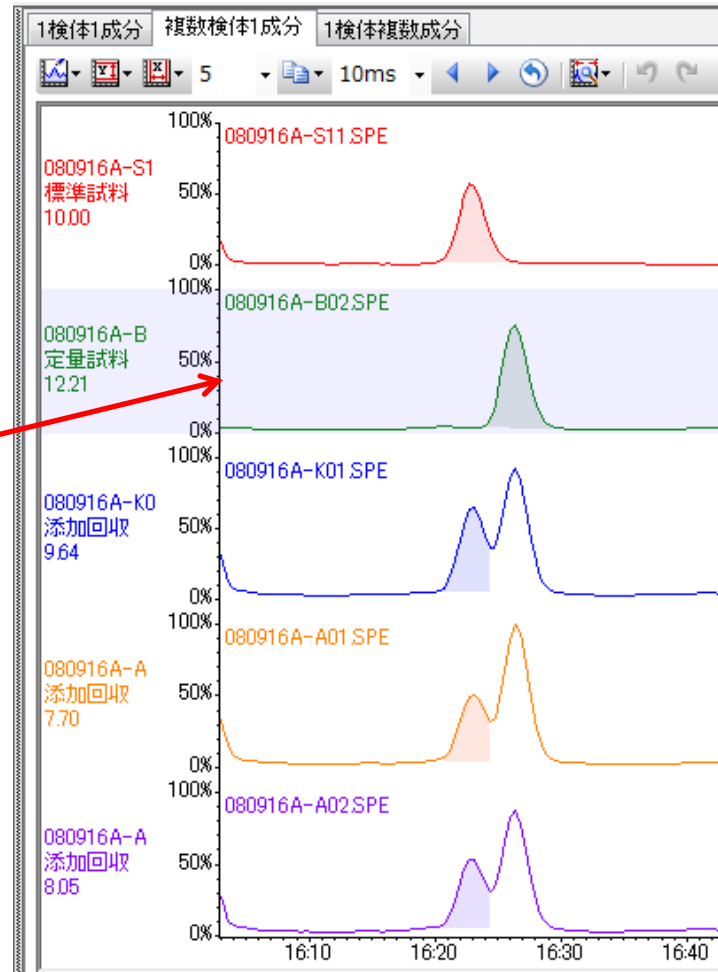
➤ 定量イオンと参照イオンのボタンをクリックするだけで自動的に入れ替えて自動定量解析！



# 一覧画面で数値クリックで解析画面に

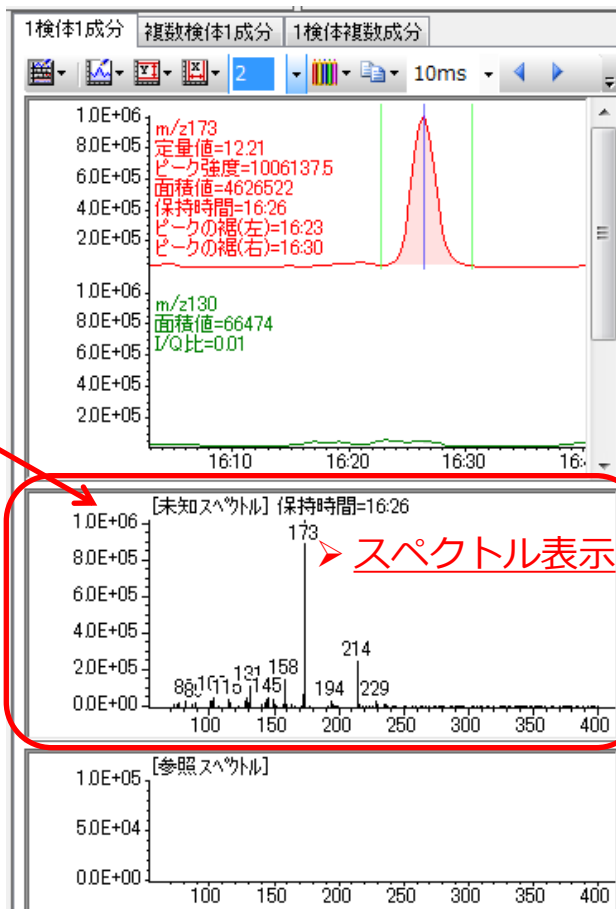
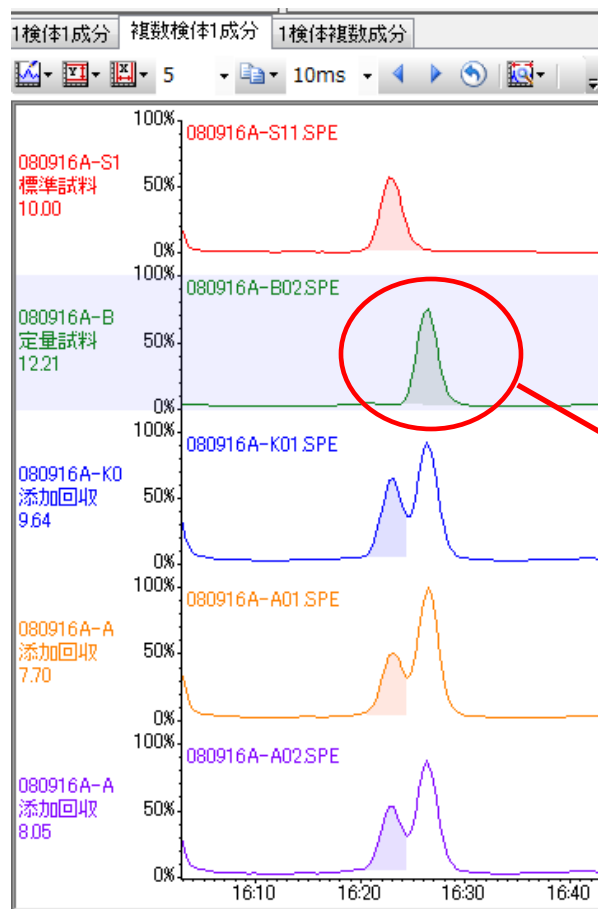
➤ 定量結果において確認したい数値をクリックすれば、自動的にその数値の解析画面へ

化合物名	080916A-S	080916A-B	080916A-I	080916A-A	080916A-O
Chlorbufam	10.00	0.00	0.00	0.00	
Propazine	10.00	0.00	13.24	11.99	
Clomazone	10.00	0.00	11.63	10.58	
Quintozen	10.00	0.00	11.50	9.85	
Terbufos	10.00	0.00	12.76	9.07	
BHC-beta	10.00	0.00	9.64	8.91	
Dimethipin	10.00	0.00	11.35	9.52	
Diazinon	10.00	0.00	10.80	9.29	
BHC-gamma	10.00	0.00	11.26	10.08	
Propyzamide	10.00	0.00	11.52	10.55	
Cyanophos	10.00	0.00	10.89	10.07	
Tefluthrine	10.00	0.00	10.51	9.45	
Prohydrojasmon-1	9.60	3.72	17.81	15.55	
Pyrimethanil	10.00	0.00	10.82	9.50	
Pyroquilon	10.00	12.21	9.64	7.70	
Isazophos	10.00	0.00	11.12	10.17	
Etrimphos	10.00	0.00	11.34	10.33	
Triallate	10.00	0.00	11.44	9.58	
Terbacil	10.00	1.36	12.64	10.49	
Prohydrojasmon-2	0.00	0.00	0.00	0.11	
Pirimicarb	10.00	0.42	11.51	9.73	
Iprobenfos	10.00	0.00	11.47	10.42	
BHC-delta	10.00	0.00	13.87	12.78	
Benoxacor	10.00	0.00	11.92	10.86	
Ethiofencarb	10.00	0.00	13.63	3.20	
Phosphamidon	10.00	0.00	12.47	10.49	
Dichlofenthion	10.00	0.00	11.32	10.11	
Dimethenamid	10.00	0.00	11.78	10.63	
Benfuresate	10.00	0.00	11.16	10.42	

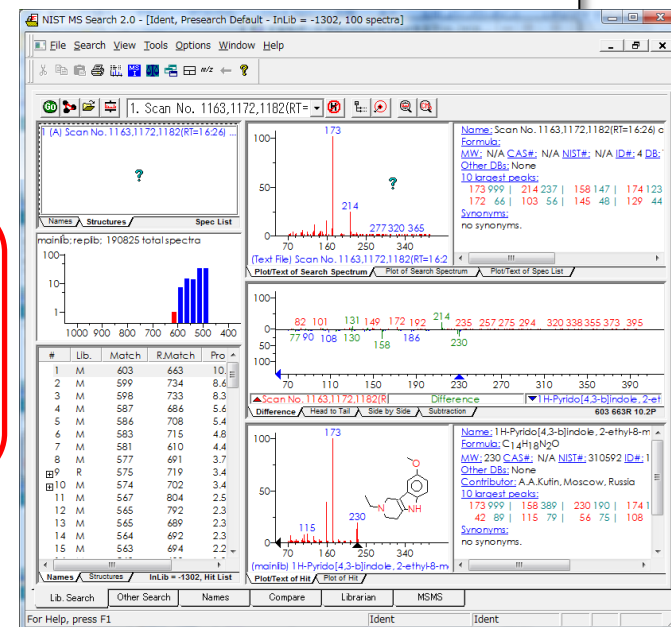


# スペクトル、マスクロも一画面表示。一目瞭然！

➤ 定量解析画面にて定性したいピークをクリックすると定性画面でそのピークのスペクトルを自動表示



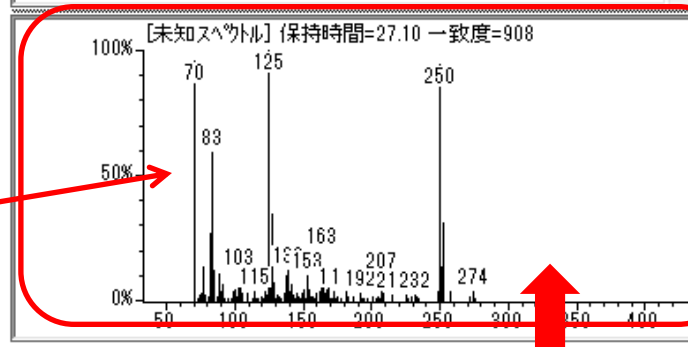
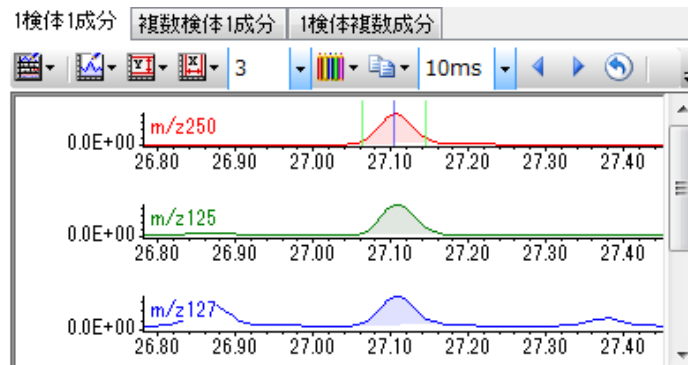
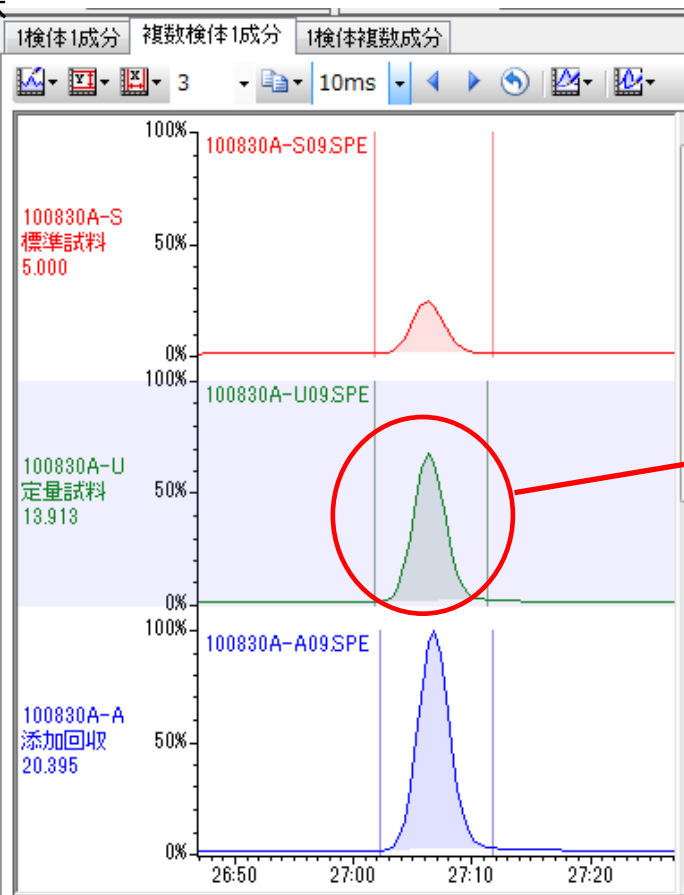
➤ ライブラリ検索





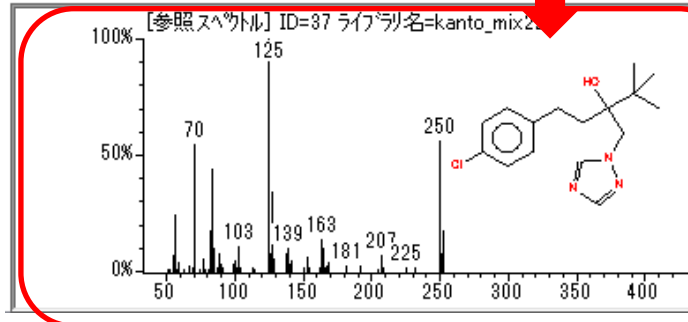
# もちろんライブラリと照合可能

➤ 定量解析画面にて定性したいピークをクリックすると定性画面でそのピークのスペクトルを自動表示



➤ 試料スペクトル

一目瞭然



➤ NISTライブラリのスペクトルが自動表示

# 当社ホームページにてアプリケーション多数公開

- ・ 食品中農薬分析迅速法  
（一斉分析STQ法、グリホサート、マラチオン、TPN、ネオニコチノイドなど）
- ・ 食品中動物用医薬品迅速法  
（一斉分析、テトラサイクリン、マラカイトグリーン）

食品分析立ち上げも  
サポート致します

## 株式会社アイスティサイエンス

TEL : 073-475-0033 (本社)  
048-424-8384 (東日本営業所)  
FAX : 073-497-5011 (全国共通)  
E-mail : [as@aisti.co.jp](mailto:as@aisti.co.jp)  
ホームページ : <http://www.aisti.co.jp/>