

オンライン固相抽出システム SPL-P100FE

固相抽出から測定まで完全自動化！
SPL-P100FEを用いた水質分析のご紹介



2021年11月8日

株式会社アイスティサイエンス

島三記絵

Beyond your Imagination

AiSTI SCIENCE

本日の内容

1. **オンライン固相抽出(SPE)システム
SPL-P100FEとは**
2. **SPL-P100FEの分析例**
3. **オンラインSPEシステム SPL-W100**

本日の内容

1. **オンライン固相抽出(SPE)システム
SPL-P100FEとは**
2. SPL-P100FEの分析例
3. オンラインSPEシステム SPL-W100

オンライン固相抽出(SPE)システムとは？

試料をセットするだけで

前処理（固相抽出）から測定までを
完全自動化

したシステムです。



本日より紹介するシステム

オンラインSPE-GCシステム SPL-P100FE

GC/MSの注入口上部に固相抽出装置を搭載し、固相抽出からGC/MS測定までをオンラインで分析できるシステム。

オプション(FE)を装着することにより分析も可能に。



■ 主な用途：水質分析

農薬分析（水道、環境水）の工程管理
河川への汚染物流入などの緊急検査など

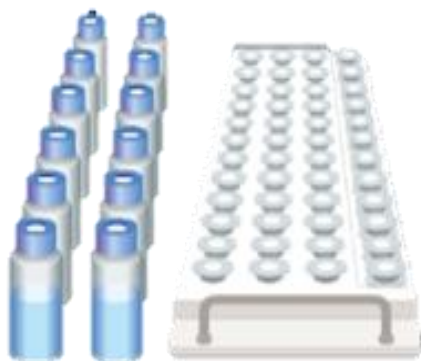
■ 導入実績：地方衛生研究所、水道事業体（浄水場、企業庁など）、 受託検査機関

SPL-P100FEの概要-1



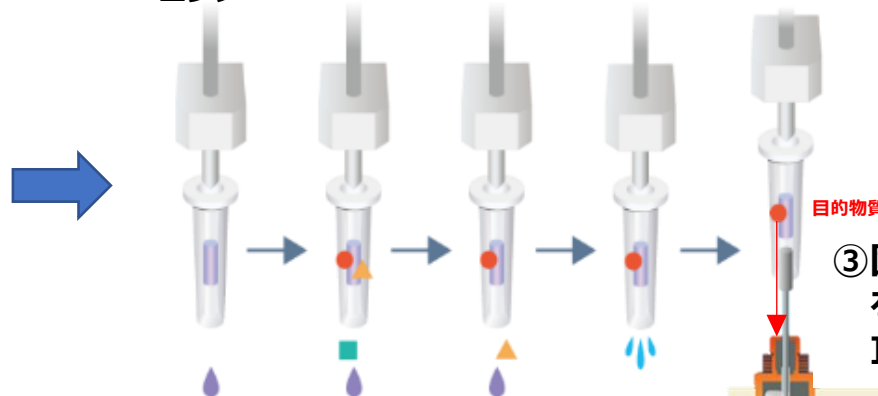
前処理時間 約10分

①試料をバイアルに分注、
SPL-P100FEにセット

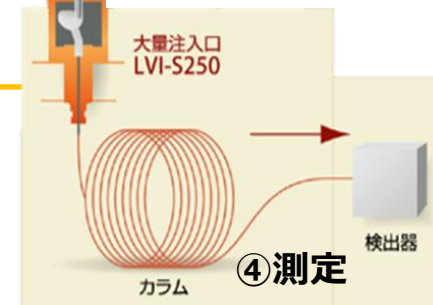


②固相カートリッジFlash-SPEを用いて固相抽出

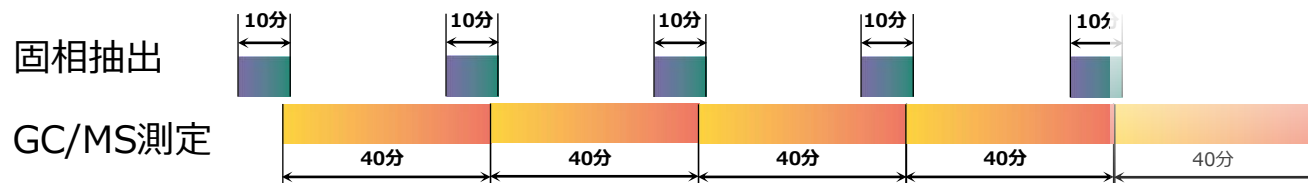
コンディショニング 試料負荷 洗浄 乾燥 溶出・GC注入



③固相からの溶出液
を大量注入装置LV
I-S250に全量注入

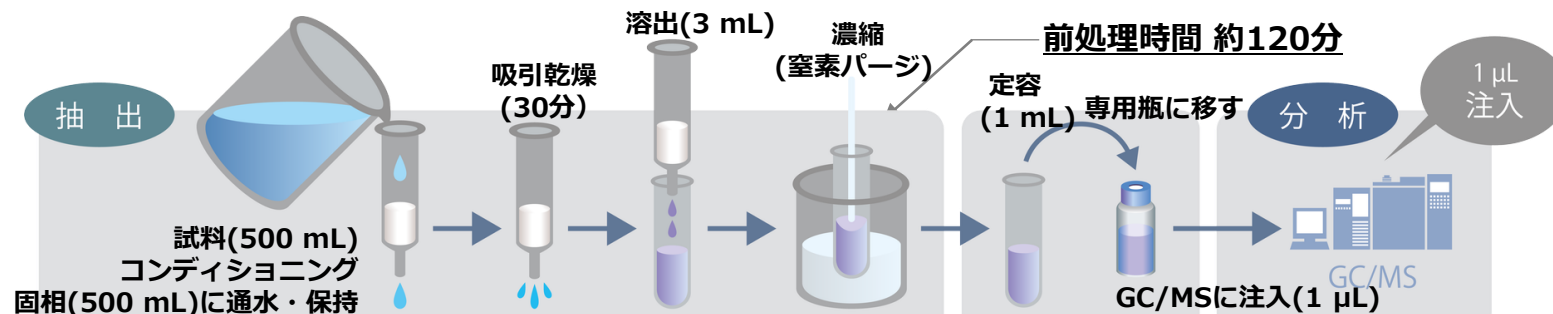


固相抽出とGC/MS測定をオーバーラップさせることでさらに効率化！



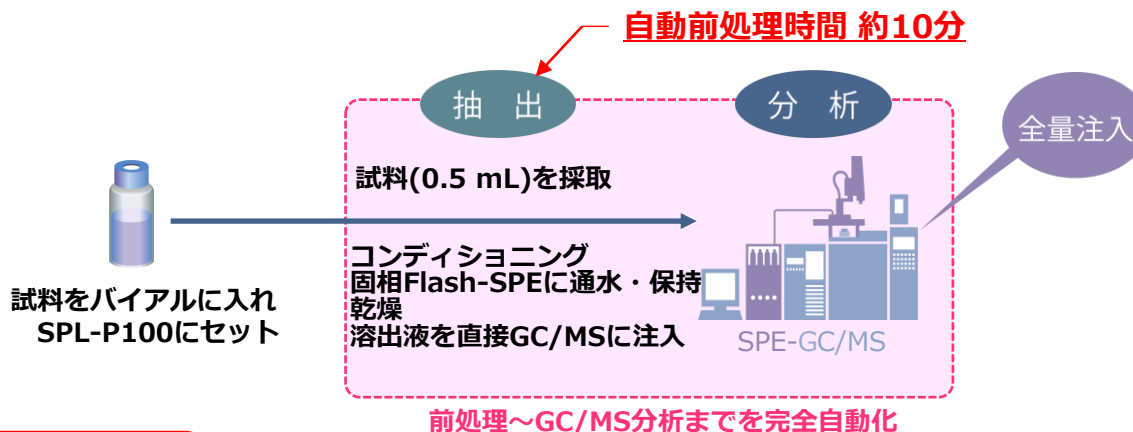
SPL-P100FEのメリット 従来法との比較

【従来法による固相抽出(水中農薬分析の場合)】



試料の1/1000しか注入しない!

【オンラインSPE-GC SPL-P100FEによる固相抽出】



試料(500 mL)を500倍濃縮(1 mL)
1 µL GC/MSに注入
試料量 : 0.5 mL相当

同じ感度

試料(0.5 mL)を分取全量注入
試料量 : 0.5 mL相当

メリット

- 試料の少量採取
- 分析時間の大幅短縮
- 溶媒使用量の低減
- 人的関与の低減

SPL-P100FEの概要- 2

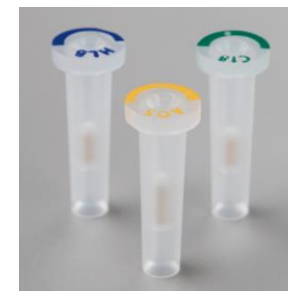
固相ミニカートリッジFlash-SPE

特許登録

オンラインSPE-GC用 固相カートリッジ

充填量が少なく無駄のない分析が可能

- 試料や溶液がスムーズに流れる直線的構造
- 通気乾燥が早い (30秒)
- 自動化に最適化されたシンプルな構造
- 2~5mgという少量の固相充填量
- 上下両端から配管やニードルの連結が可能

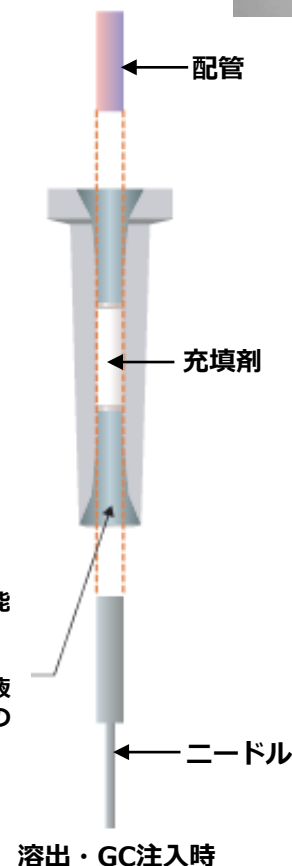


Flash-SPE

配管やニードルと
連結が可能

両端がプレスフィット。
しっかりとした連結が可能
で、自由度のある設計。

ストレート構造により通液
や乾燥がスムーズ。効率の
よい前処理を実現。



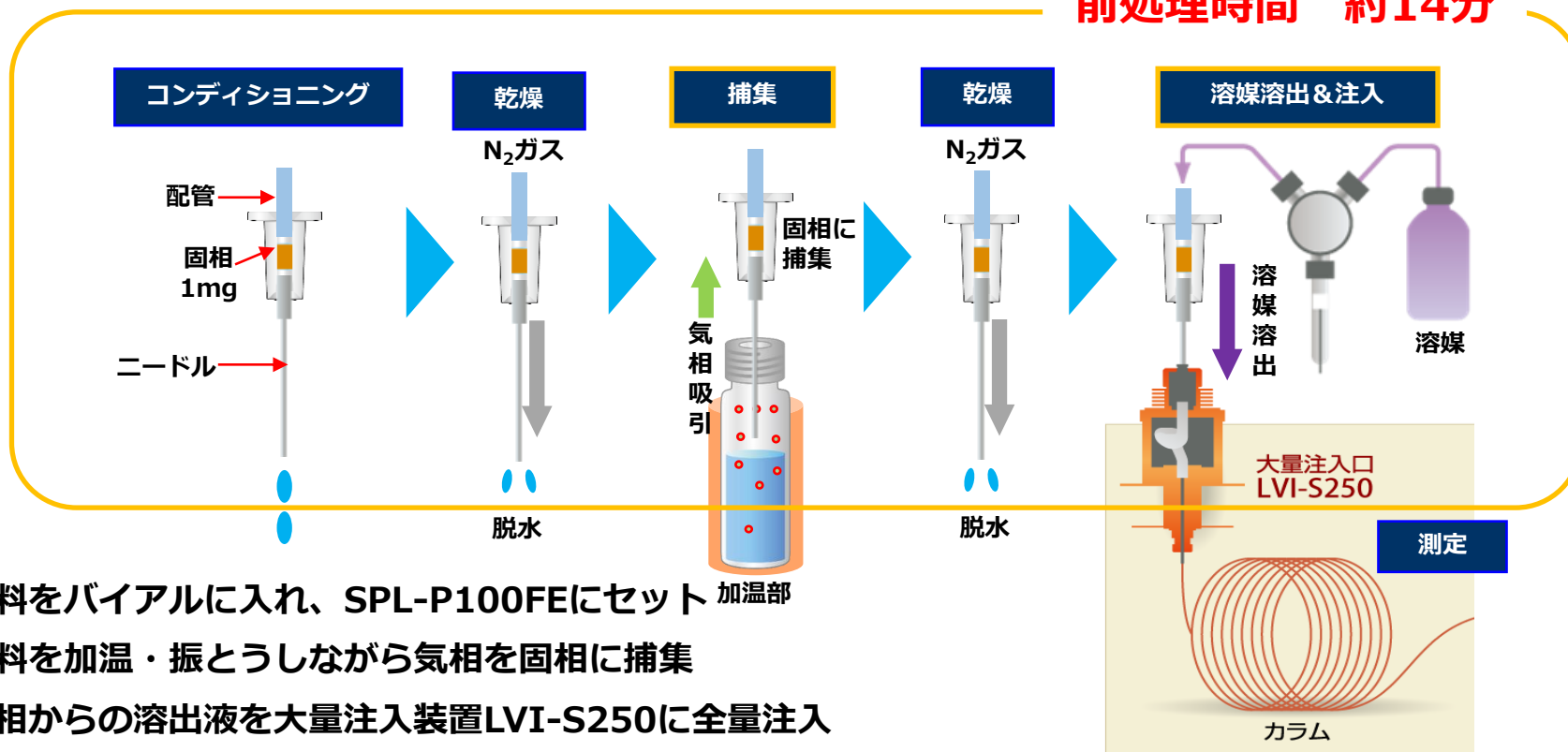
SPL-P100FEの概要-3

におい分析の新手法

固相捕集-溶媒溶出法 (FE法)

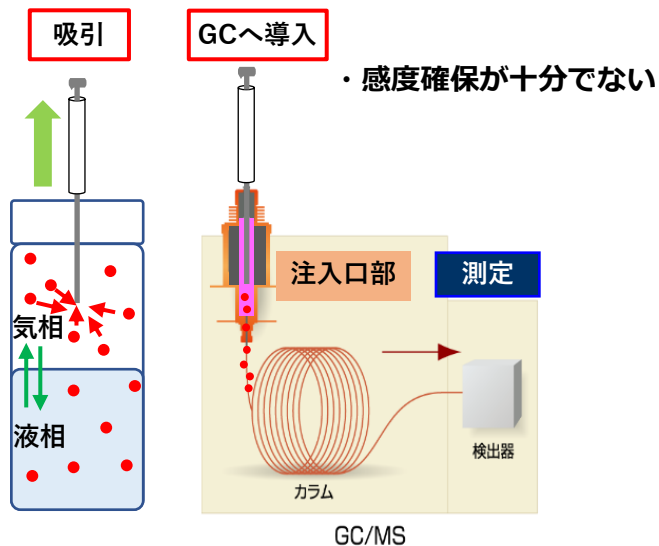
バイアル中の気相を固相カートリッジに吸引し目的物質を固相に吸着させ、その後溶媒で溶出し、溶出液を直接GCへ注入する方法です。

前処理時間 約14分



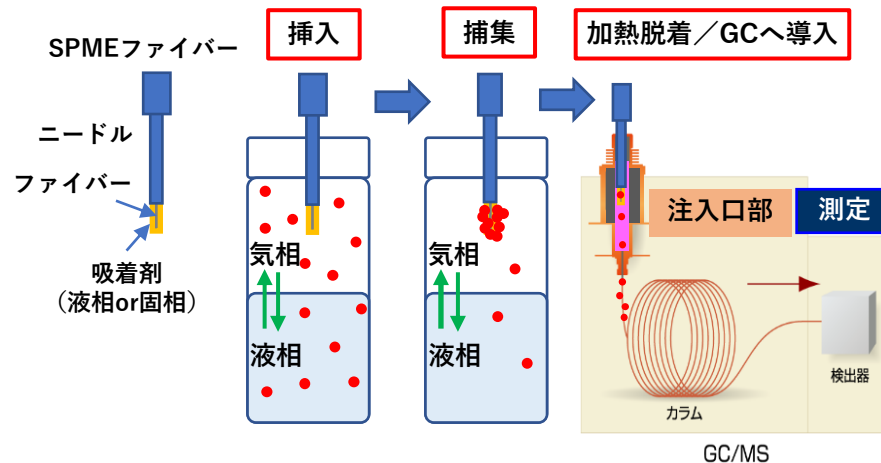
SPL-P100FEのメリット 他法との比較

【静的ヘッドスペース】



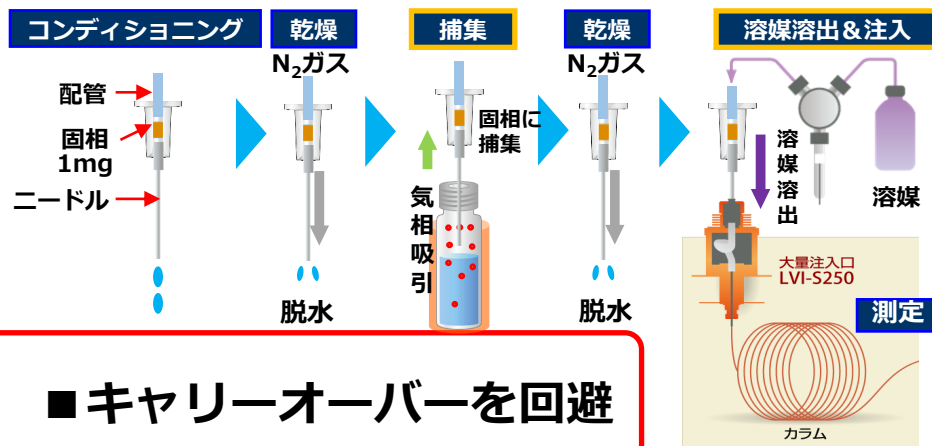
【SPME】

- ・サンプル捕集に比較的時間がかかる
- ・ファイバー内のキャリーオーバーの懸念



【固相捕集・溶媒溶出法 (FE法)】

- ・固相カートリッジの通気時間が短い
- ・固相に複数回吸着が可能
- ・固相カートリッジは使い捨て



メリット

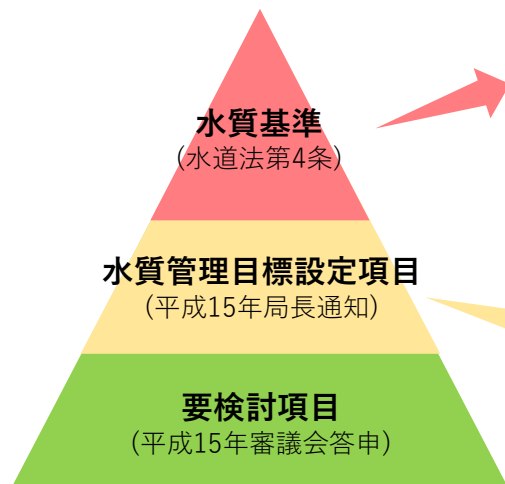
- 分析時間の短縮
- 感度向上
- キャリーオーバーを回避

本日の内容

1. オンライン固相抽出(SPE)システム
SPL-P100FEとは
2. **SPL-P100FEの分析例**
3. オンラインSPEシステム SPL-W100

SPL-P100FEで分析できる項目

水道水



【分析項目】

ジェオスミン・2-メチルイソボルネオール
フェノール類

自主検査・モニタリング
で使用可

【分析項目】

「農薬類」のうちGC対象項目

妥当性評価を行えば水質
検査結果書発行可能

環境水

環境基準(環境基本法)

- ・ 人の健康の保護に関する環境基準
- ・ 生活環境の保全に関する環境基準

【分析項目】

シマジン・チオベンカルブ
ノニルフェノール

自主検査・モニタリング
で使用可

SPL-P100FEの分析例-1 カビ臭

水質基準

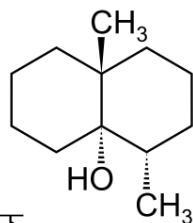
ジェオスミン

M.F. : $C_{12}H_{22}O$

M.W. : 182.30

b.p. : 270 °C

水質基準値 : 0.00001mg/L以下



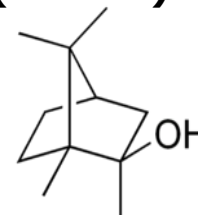
2-メチルイソボルネオール(2-MIB)

M.F. : $C_{11}H_{20}O$

M.W. : 168.28

b.p. : 208 °C

水質基準値 : 0.00001mg/L以下



前処理フロー

20mLバイアルに試料採取 8mL

— 添加 NaCl 3g

試験溶液



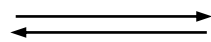
SPL-P100FEにセット



20mLバイアル

試料加温(50°C)

攪拌



Flash-SPE Jr. BEP-1 mg※

固相乾燥:窒素ガス(90秒)

気相捕集 15mL/min 20mL

固相乾燥:窒素ガス(90秒)

溶出

— アセトン-ヘキサン(1/3) 20μL

GCへ導入

GC/MS分析

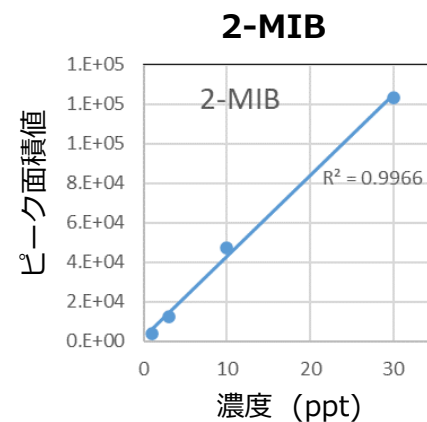
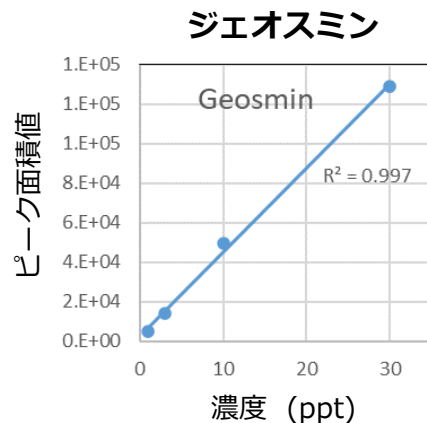
SPL-P100FE

約10分/検体

※ スチレンジビニルベンゼン共重合体固相

SPL-P100FEの分析例-1 カビ臭

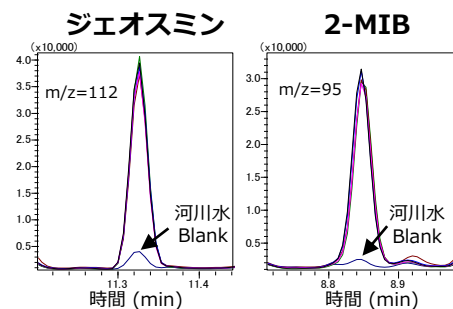
検量線



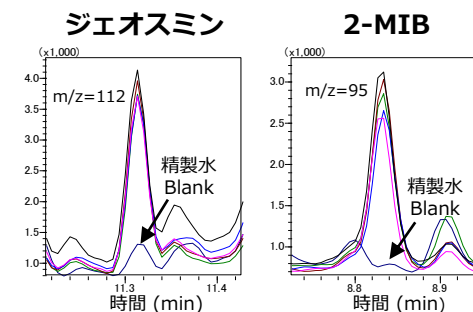
再現性

No.	精製水				河川水	
	10ppt添加		1ppt添加		10ppt添加	
	ジェオスミン	2-MIB	ジェオスミン	2-MIB	ジェオスミン	2-MIB
1	60,804	53,040	4,745	3,886	59,470	57,689
2	55,131	51,746	4,367	3,718	56,392	53,566
3	56,763	51,775	4,260	3,259	58,675	56,997
4	58,263	52,973	4,736	3,883	55,197	54,269
5	58,312	54,340	4,292	3,473	60,921	54,815
Ave.	57,855	52,775	4,480	3,644	58,131	55,467
RSD,%	3.6	2.0	5.4	7.5	4.0	3.2

河川水中 10 ppt 添加

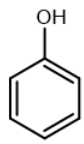
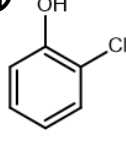
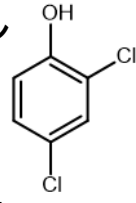
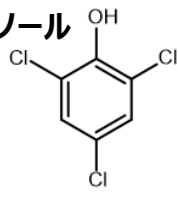
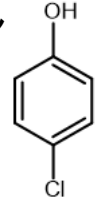
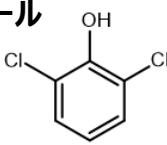


精製水中 1 ppt 添加

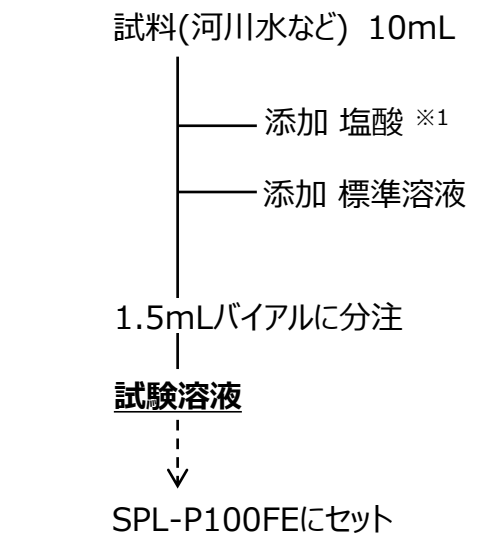


SPL-P100FEの分析例-2 フェノール類

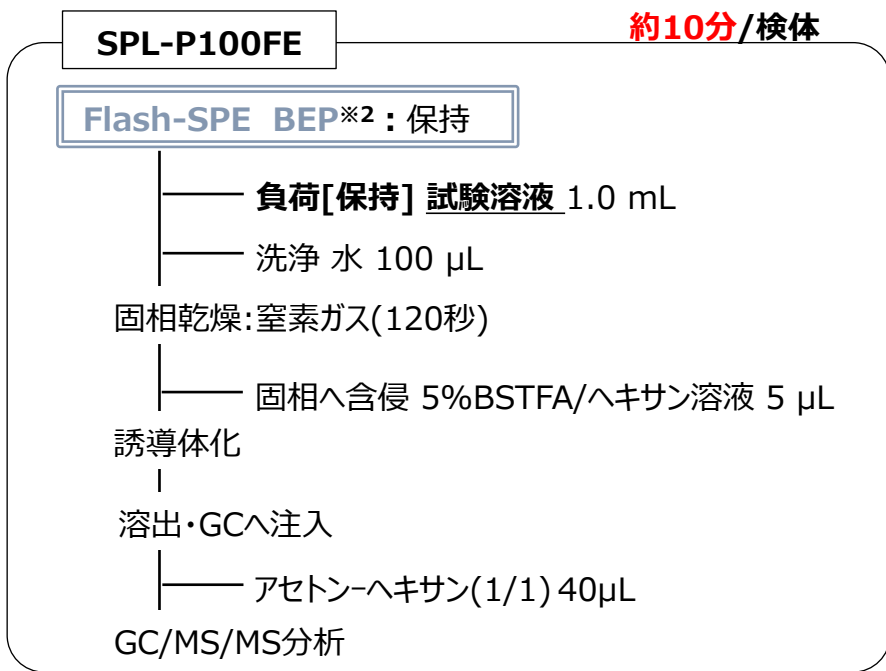
水質基準

フェノール M.F. : C ₆ H ₅ OH M.W. : 94.11 pKa : 9.92 logpow : 1.48 	2-クロロフェノール M.F. : C ₆ H ₅ ClO M.W. : 128.56 pKa : 8.52 logpow : 2.17 	2,4-ジクロロフェノール M.F. : C ₆ H ₄ Cl ₂ O M.W. : 163.0 pKa : 7.90 logpow : 3.06 	2,4,6-トリクロロフェノール M.F. : C ₆ H ₂ Cl ₃ O M.W. : 197.45 pKa : 5.99 logpow : 3.69 
4-クロロフェノール M.F. : C ₆ H ₅ ClO M.W. : 128.56 pKa : 9.37 logpow : 2.35 	2,6-ジクロロフェノール M.F. : C ₆ H ₄ Cl ₂ O M.W. : 163.0 pKa : 6.78 logpow : 2.86 	水質基準値 : フェノールの量に換算して0.005mg/L以下	

前処理フロー



※1 塩酸は試料のpHが2.5になるように添加



約10分/検体

※2 スチレンジビニルベンゼン共重合体充填剤

SPL-P100FEの分析例-2 フェノール類

添加回収試験結果

化合物名	試料中濃度	
	1ppb	
	回収率(%)	RSD(%)
フェノール	91	1.1
2-クロロフェノール	95	2.0
4-クロロフェノール	94	1.9
2,6-ジクロロフェノール	97	2.4
2,4-ジクロロフェノール	95	2.2
2,4,6-トリクロロフェノール	95	1.7

クロマトグラム

フェノール

2-クロロフェノール

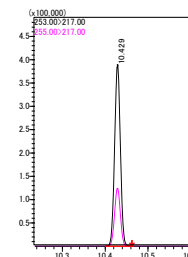
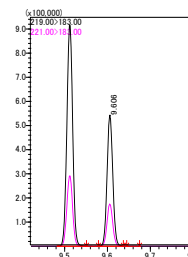
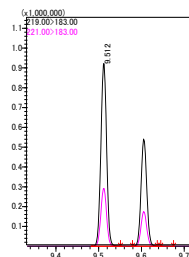
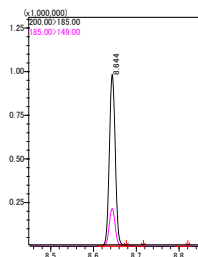
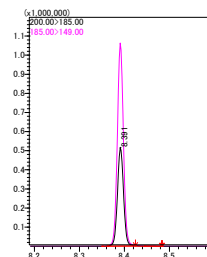
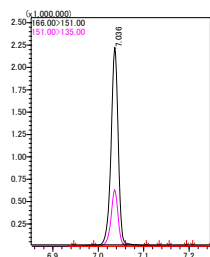
4-クロロフェノール

2,6-ジクロロフェノール

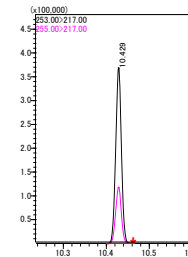
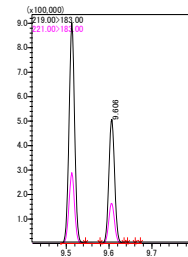
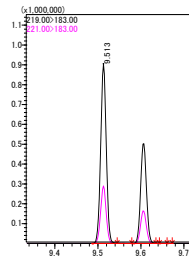
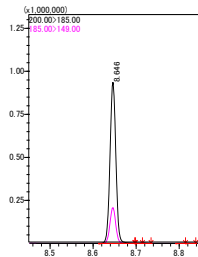
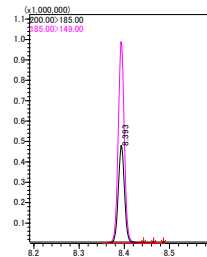
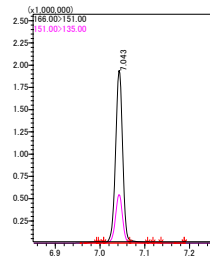
2,4-ジクロロフェノール

2,4,6-ジクロロフェノール

標準試料
1ppb
(精製水添加)



河川水
添加試料
(試料中1ppb)



SPL-P100FEの分析例-3 農薬

水質管理目標
設定項目

標準溶液

- 標準溶液 (いずれも富士フィルム和光純薬製)
 - ・66種農薬混合標準液 水質-1-2
 - ・15種農業混合標準液 水質-2
 - ・48種農業混合標準液 水質-5

水質管理目標値：1以下(検出値と目標値の比の和として)

前処理フロー

試料(河川水など) 9mL

— 添加 MeOH 1 mL

— 添加 アスコルビン酸ナトリウム※1

— 添加 標準溶液

1.5mLバイアルに分注

試験溶液

SPL-P100FEにセット

※1 アスコルビン酸ナトリウムは試験溶液中100ppmになるように添加

SPL-P100FE

約10分/検体

Flash-SPE BEP※2：保持

— 負荷[保持] 試験溶液 1.0 mL

— 洗浄 水 200 μ L

固相乾燥:窒素ガス(90秒)

溶出・GCへ注入

— アセトン-ヘキサン(1/3) ※3 40 μ L

GC/MS/MS分析

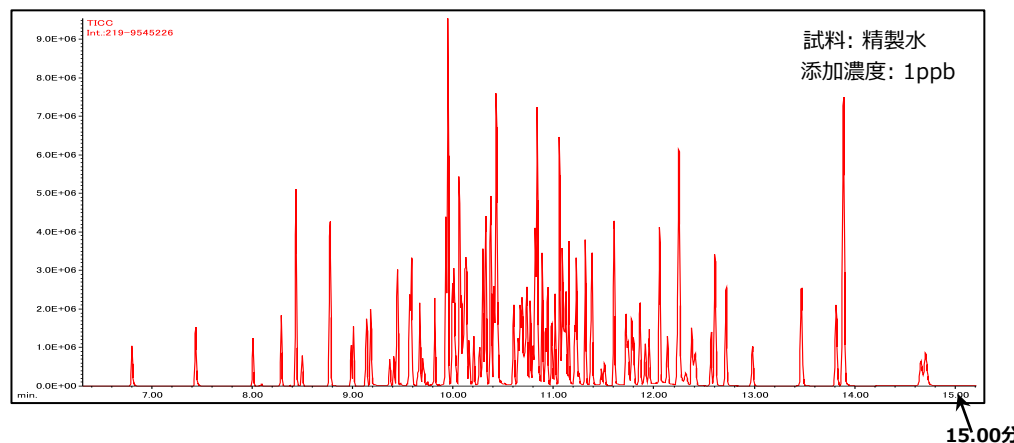
※2 スチレンジビニルベンゼン共重合体充填剤

※3 溶出溶媒にポリエチレングリコール300(PEG300)を含む
(GCへの共注入絶対量：500 ng)

SPL-P100FEの分析例-3 農薬

農薬成分のSRMクロマトグラム

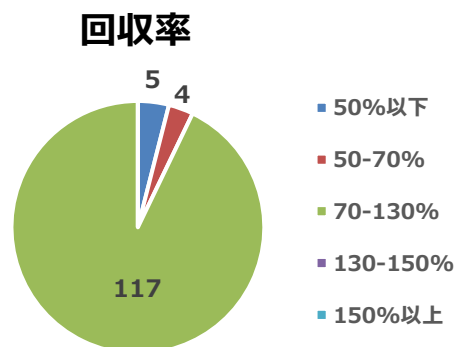
※本データは20 mカラムを使用した
高速分離測定で行っています。



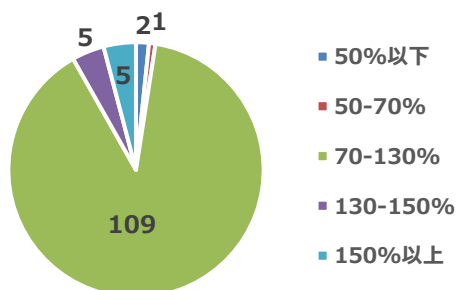
添加回収試験結果

評価対象126成分

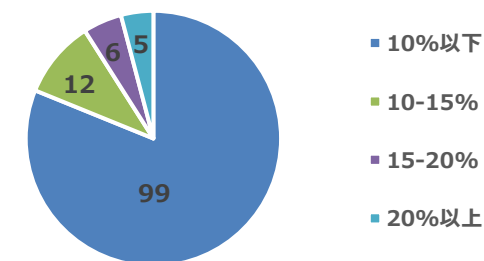
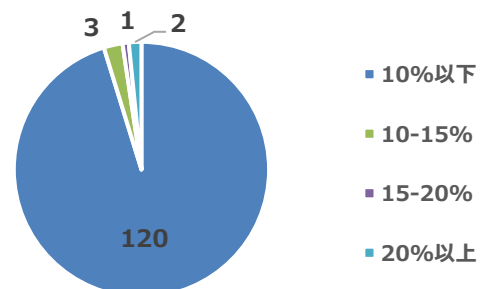
試料中添加濃度
100 ppt



試料中添加濃度
10 ppt



RSD(n=7)



SPL-P100FEの分析例-4 シマジン・チオベンカルブ

環境基準

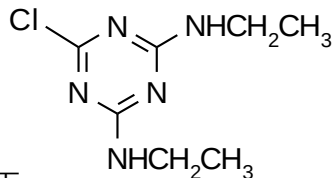
シマジン

M.F. : $C_7H_{12}ClN_5$

M.W. : 201.7

logPow : 2.1

環境基準値 : 0.003mg/L以下



チオベンカルブ

M.F. : $C_{12}H_{16}ClNOS$

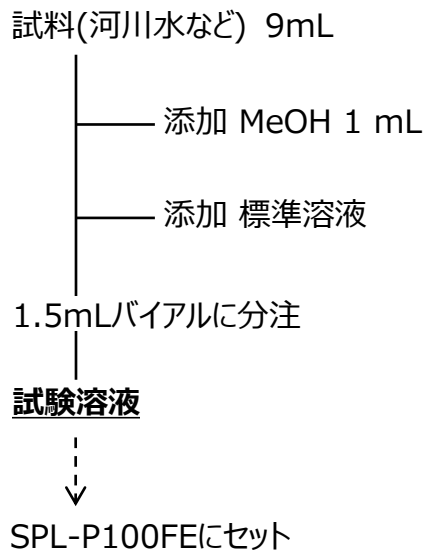
M.W. : 257.8

logPow : 3.42

環境基準値 : 0.02mg/L以下



前処理フロー



SPL-P100FE

約10分/検体

Flash-SPE BEP※1 : 保持

負荷[保持] 試験溶液 1.0 mL

洗浄 水 200 μ L

固相乾燥:窒素ガス(120秒)

溶出・GCへ注入

アセトン-ヘキサン(1/3) 40 μ L
PEG共注入※2

GC/MS/MS分析

※1 スチレンジビニルベンゼン共重合体充填剤

※2 ポリエチレングリコール200(PEG200)とポリエチレングリコール300(PEG300)を共注入
(GCへの共注入絶対量 PEG200 : 500 ng、PEG300 : 500 ng)

SPL-P100FEの分析例-4 シマジン・チオベンカルブ

添加回収試験結果

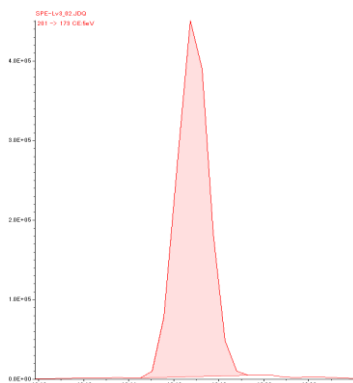
化合物名	(n=7)			
	試料中添加濃度 0.01ppb		試料中添加濃度 0.1ppb	
	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)
シマジン	93	4.8	96	0.7
チオベンカルブ	86	3.8	93	2.0

* 各ピークの面積値はブランクの値を減算しています。

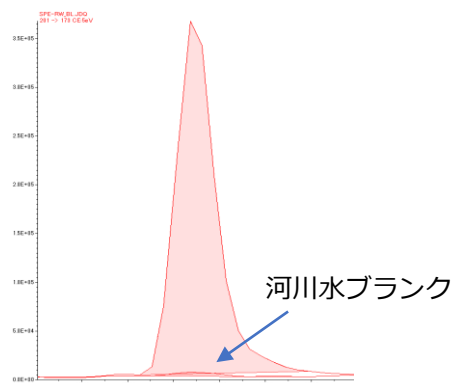
クロマトグラム

シマジン

標準試料0.1ppb
(精製水添加)

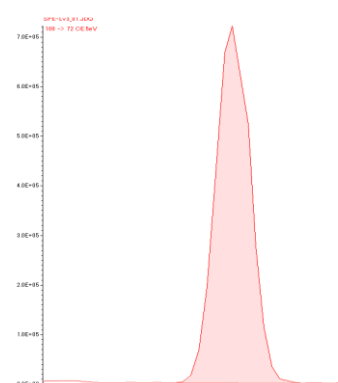


河川水添加試料
(試料中0.1ppb)

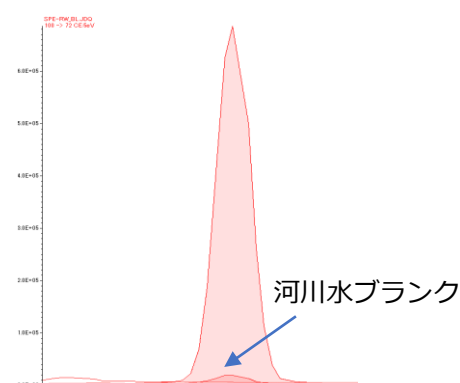


チオベンカルブ

標準試料0.1ppb
(精製水添加)



河川水添加試料
(試料中0.1ppb)



SPL-P100FEの分析例-4 ノニルフェノール

環境基準

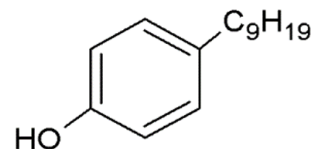
ノニルフェノール

M.F. : $C_{15}H_{24}O$

M.W. : 220.35

logPow : 3.28

環境基準値 : 0.0006~0.002mg/L以下



* 水域及び類型により異なる

前処理フロー

試料(河川水など) 7mL

— 添加 ACN 3 mL

— 添加 1% HCl水溶液※1

— 添加 標準溶液

1.5mLバイアルに分注

試験溶液

SPL-P100FEにセット

※1 試料のpHが3になるように添加

SPL-P100FE

約10分/検体

Flash-SPE BEP※2 : 保持

— 負荷[保持] 試験溶液 1.0 mL

— 洗浄 ACN-水(1/9) 200 μ L

固相乾燥: 窒素ガス(120秒)

溶出・GCへ注入

— PEG含有アセトン-ヘキサン(1/3)※3 40 μ L

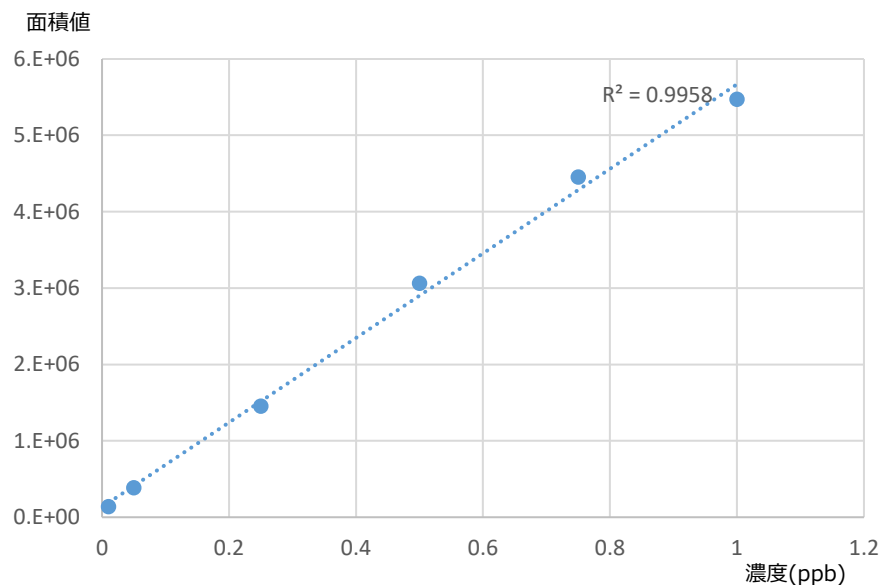
GC/MS/MS分析

※2 スチレンジビニルベンゼン共重合体充填剤

※3 溶出溶媒に20ppmポリエチレングリコール300(PEG300)を含む
(GCへの共注入絶対量 : 800 ng)

SPL-P100FEの分析例-4 ノニルフェノール

検量線

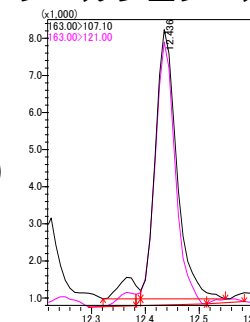


* 各ピークの面積値はブランクの値を減算しています。

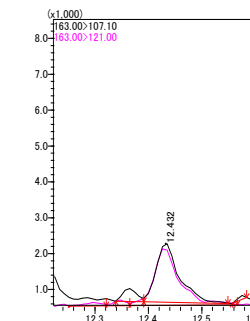
クロマトグラム例

標準試料
(0.1ppb添加)

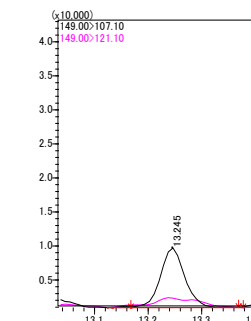
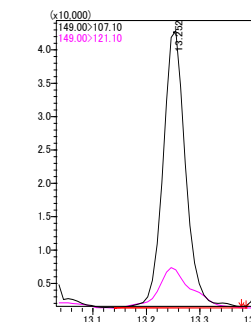
ノニルフェノール1



ブランク
試料



ノニルフェノール9



ミネラルウォーターにおける標準試料(0.1ppb添加)と
ブランク試料のMRM

SPL-P100FEの分析例-4 ノニルフェノール

添加回収試験結果

(n=5)

化合物名	試料中添加濃度 0.1ppb		試料中添加濃度 0.5ppb		試料中添加濃度 1ppb	
	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)
NP1	116	1.5	115	2.7	104	1.3
NP2	112	1.8	119	2.0	111	0.9
NP3	107	2.2	117	1.4	107	1.2
NP4	118	2.0	118	2.4	112	2.6
NP5	114	2.3	117	1.7	109	1.1
NP6	125	1.7	122	2.4	111	1.1
NP7	121	2.7	123	2.3	112	1.3
NP8	117	1.6	119	2.8	108	1.3
NP9	105	1.6	117	2.4	110	1.6
NP10	130	4.6	117	2.9	110	1.1
NP11	86	1.6	111	2.1	106	1.6
NP12	102	2.0	113	3.2	105	2.1
NP13	114	1.7	113	2.0	110	0.9

* 回収率はブランクの値を減算して算出しています。

* 内部標準物質による補正は行っていません。

本日の内容

1. オンライン固相抽出(SPE)システム
SPL-P100FEとは
2. SPL-P100FEの分析例
3. **オンラインSPEシステム SPL-W100**

オンラインSPE-LCシステムSPL-W100

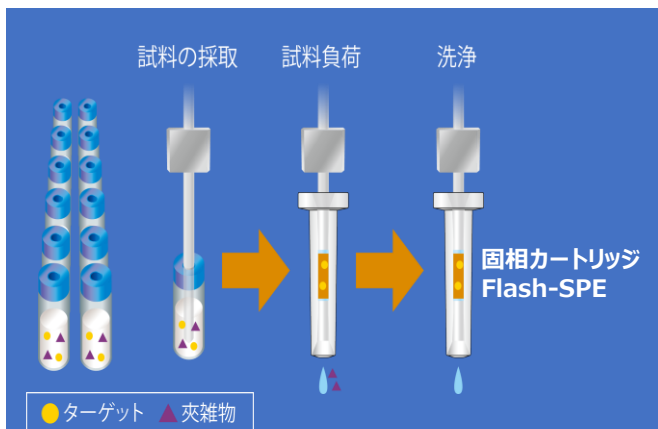
固相抽出装置とLCをオンラインで接続した自動分析システム。固相抽出とHPLC、LC/MS/MSとの組み合わせであれば、オンライン自動化が可能。



【システムの概要】

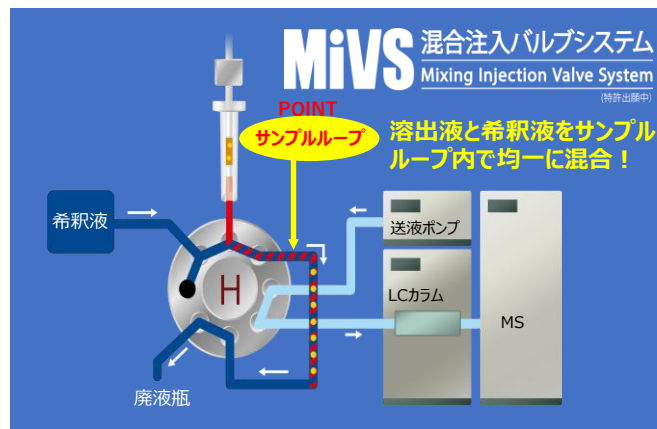
STEP 1 試料採取・負荷

固相抽出（精製）



STEP 2 溶出&希釈

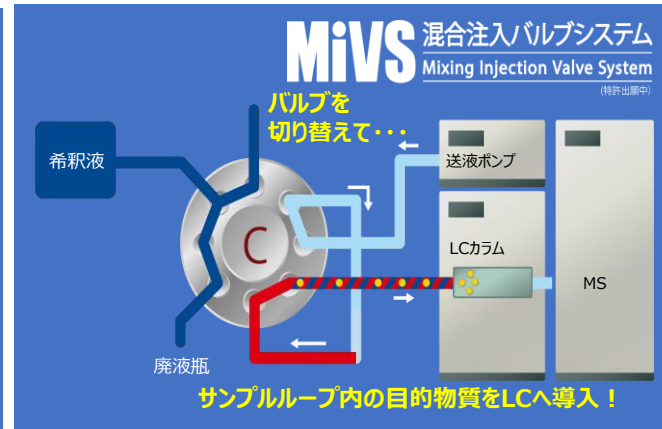
溶出液をバルブ内で水と混合し希釈



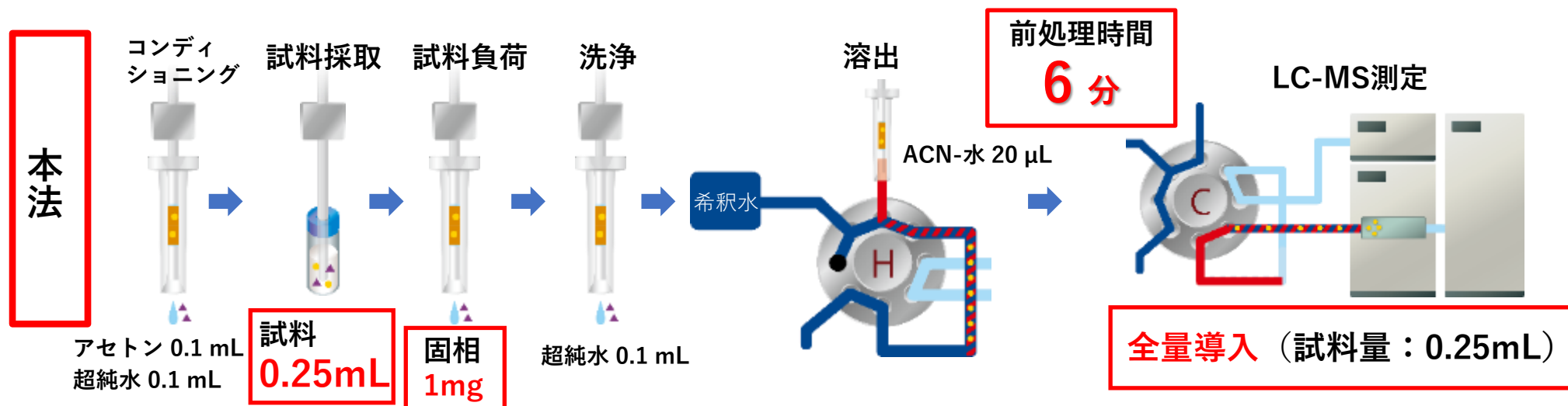
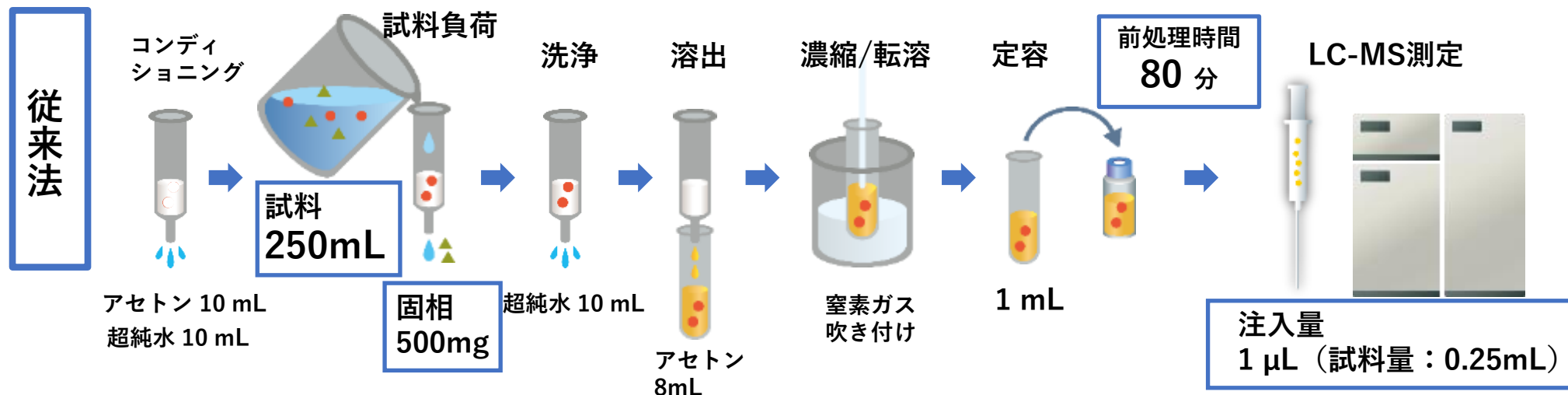
前処理時間 約6分

STEP 3 LCへ導入

バルブを切替えLCカラムへ導入

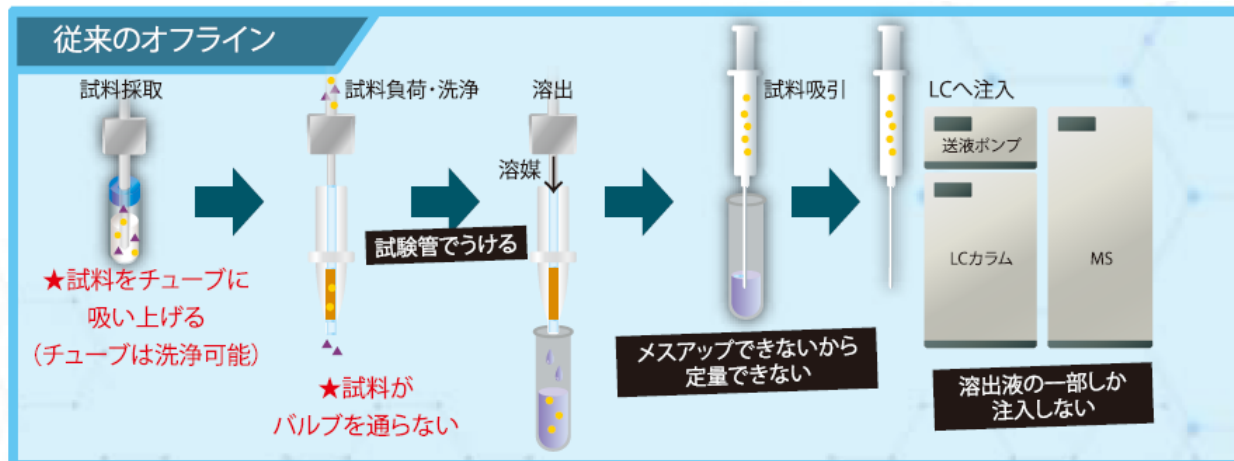


従来法との比較 河川水中のネオニコチノイド分析



SPL-W100のメリット

今までも固相抽出した試料を自動でLCに注入するシステムはあったけれど・・・



良い所だけを使おう！

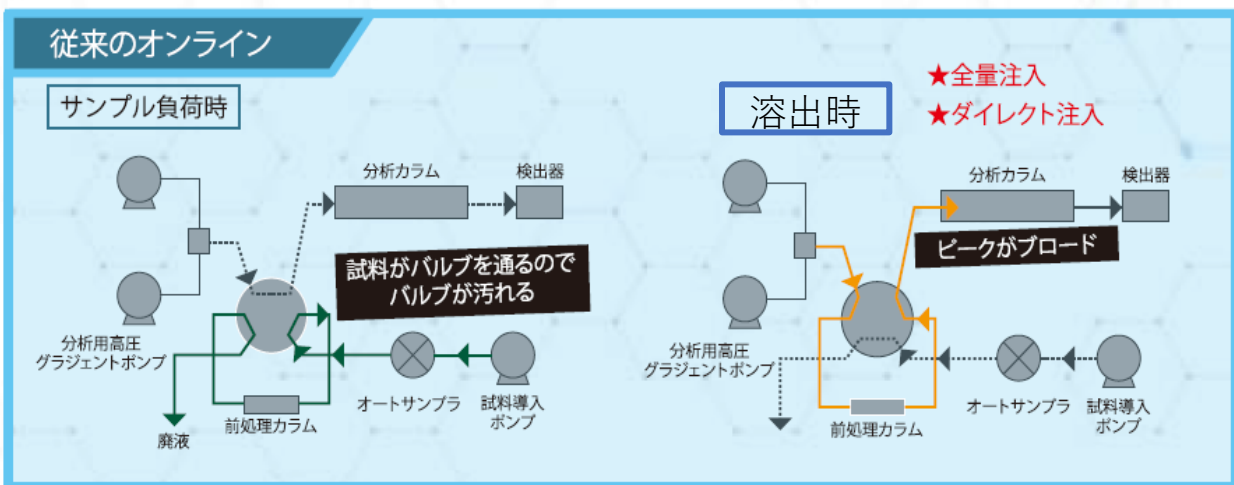


MiVSバルブの開発

Mixing Injection Valve System (混合注入バルブシステム)

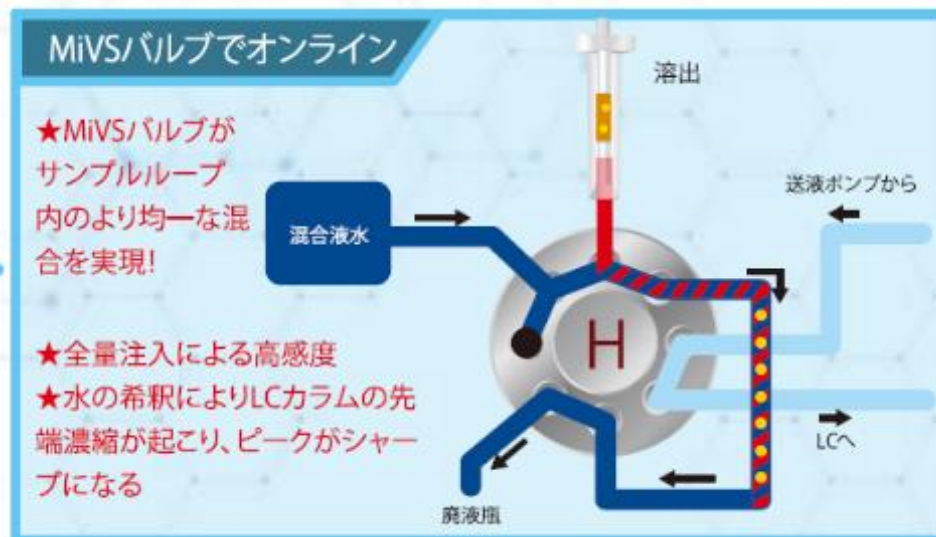
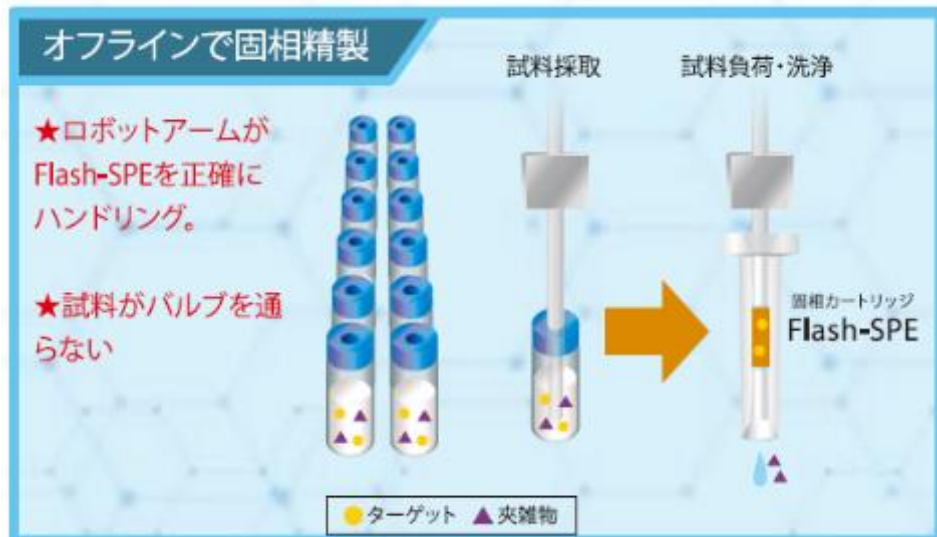


- 試料吸引チューブは洗浄可
- 試料がバルブを通らない
- 全量注入
- ダイレクト注入
- 自由に精製できる



SPL-W100のメリット

従来のオフライン/オンラインのメリットを融合



オフラインのメリット

- ・ 試料を固相に負荷する時にバルブを汚さない
- ・ 自由に精製を行うことが可能

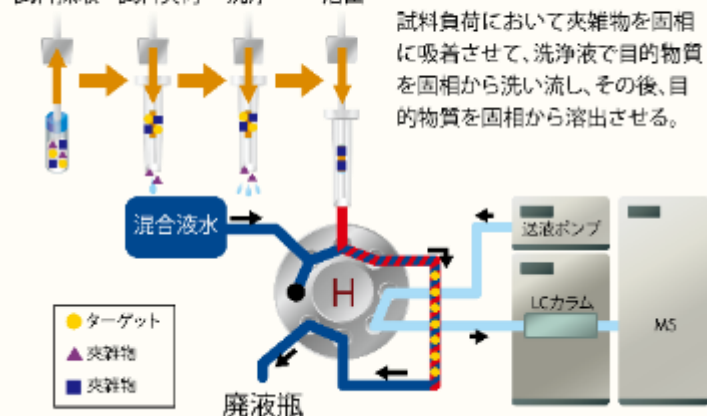
オンラインのメリット

- ・ 固相からの溶出液をLCへ全量導入することが可能
- ・ 試料を少量化することができ、装置のスモール化
- ・ 溶出液を受けるバイアルや注入するためのシリンジを削減

活用方法

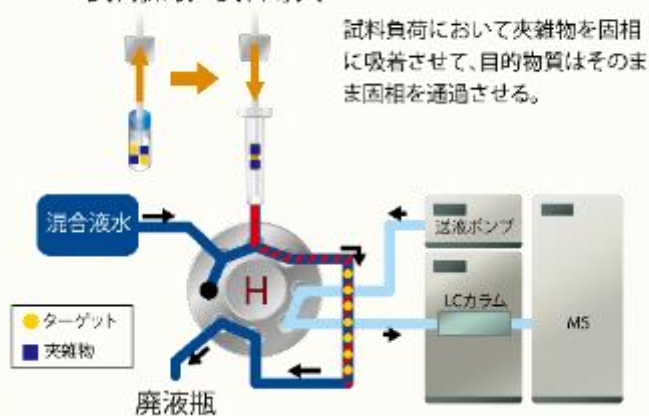
■ 保持+精製

試料採取 試料負荷 洗浄 溶出

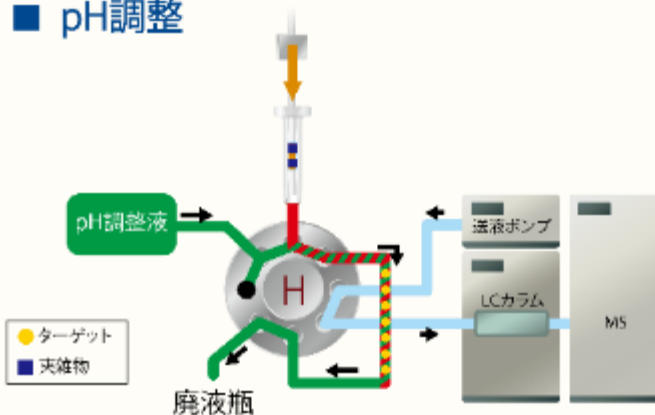


■ 精製

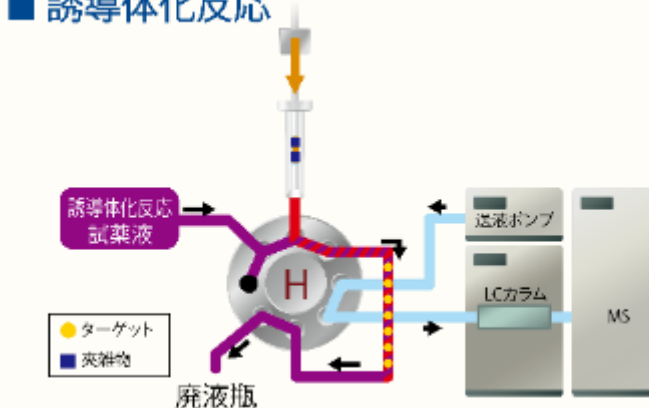
試料採取 試料導入



■ pH調整

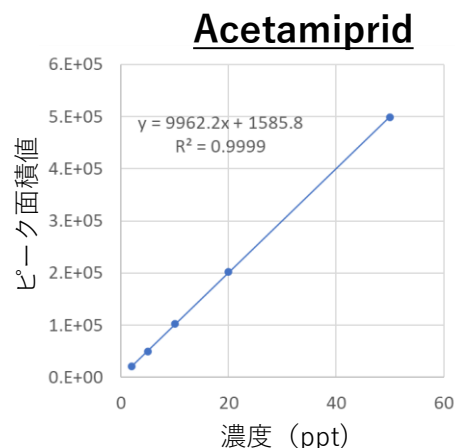
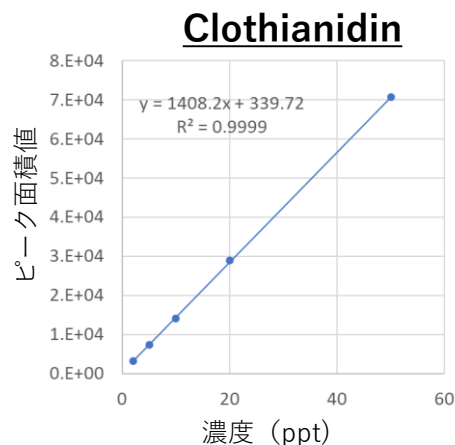


■ 誘導体化反応



SPL-W100の分析例 河川中ネオニコチノイド

検量線(検出成分)



精製水に農薬を2, 5, 10, 20, 50 pptとなるように添加して得られた検量線
※内標による補正は行っていません。

添加回収試験結果

(n=6)

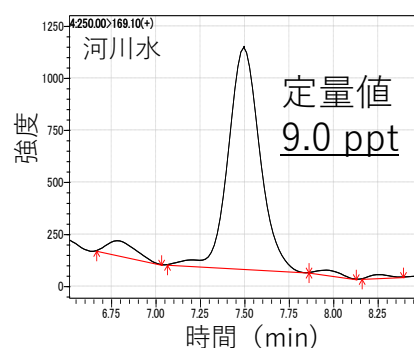
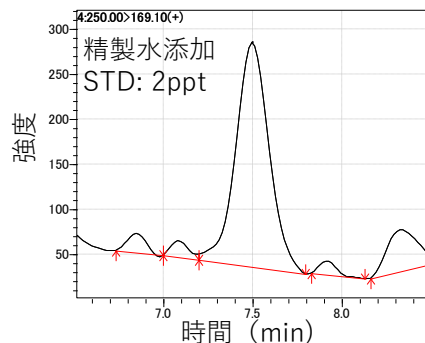
成分名	回収率	RSD
	%	%
Nitenpyram	91	4.6
Thiamethoxam	116	9.1
Imidacloprid	108	4.3
Clothianidin	124	4.0
Acetamiprid	96	3.3
Thiacloprid	98	2.3

※内標による補正は行っていません。

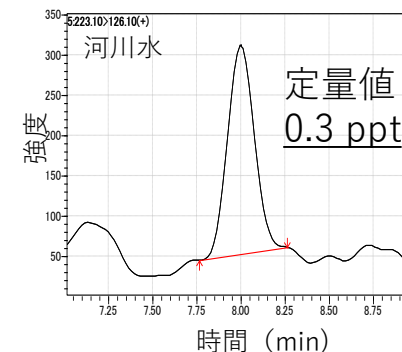
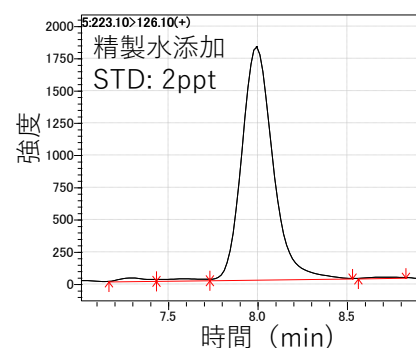
※ClothianidinとAcetamipridは河川中から検出されたため回収率は減算して算出しています。

検出成分クロマトグラム

Clothianidin



Acetamiprid



アイスティサイエンスのブース

■ Hall6 6A-504 (島津製作所様の横)



是非お立ち寄りください！

ご清聴ありがとうございました！

アイスティサイエンスのオンラインSPEシリーズ

SPL-P100FE



- ジェオスミン・2-メチルイソボルネオール
- フェノール類
- 農薬
- ノニルフェノール

SPL-W100



- 農薬

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

ホームページ : <http://www.aisti.co.jp/>

AiSTI SCIENCE