

第63回質量分析総合討論会 2015つくば

ランチオンセミナー



株式会社アイスティサイエンス

Beyond your Imagination

AiSTI SCIENCE

COMPANY

アイスティサイエンスについて



本社：和歌山市



関西空港から
全国、世界へ
アクセス！



私たちの思い

樂をしたいのになちゃんとやりたい！
 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

各種製品

前処理関連

- 1. ミニ固相カートリッジ (Smart-SPE)
- 2. 全自動固相抽出装置 (ST-L300)
- 3. STQ法前処理キット
- 4. 計量スプーン
- 5. ドライアイス凍結粉碎関連

測定機器 解析ソフト 関連

- ▶ 6. GC用大量注入口装置 (LVI-S250)
- ▶ 7. オンライン固相抽出-GCシステム (SPE-GC)
- ▶ 8. プレフラッシュシステム
- ▶ 9. オンラインLC-GCシステム (LGI-S110)
- ▶ 10. 多検体多成分解析用ソフト (COSMO)

分析効率化のご提案

- 固相カートリッジ
- クロマトグラフィー分析
(GC、HPLC、GC-MS、LC-MSなど)
- 食品分析
- 環境分析 など



固相ミニカートリッジ
Smart-SPE
Solid Phase Extraction

省力、迅速、ランニングコスト軽減、自動化したい・・・

**アイスティサイエンスがお役に立てられるかもしれません
サンプル調製、前処理～測定、解析までサポートします！**

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
ホームページ : <http://www.aisti.co.jp/>

第63回質量分析総合討論会
2015年6月18日：つくば市
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

本日の内容

- 1、オンラインSPE-GC/MSシステムについて
- 2、SPE-GC/MSアプリケーションデータ
- 3、GC用大量注入装置 LVI-S250
- 4、LC-SPE-GCシステムとアプリケーション
- 5、プレフラッシュシステム



1, オンラインSPE-GC/MSシステムについて

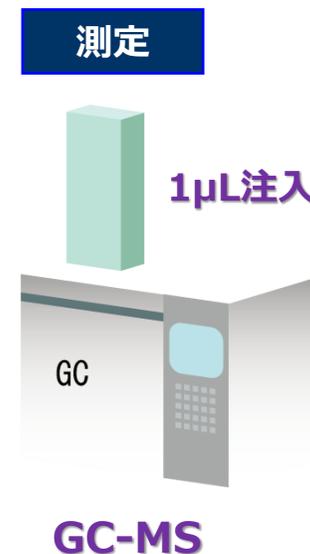
従来法：固相抽出～GC注入

【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

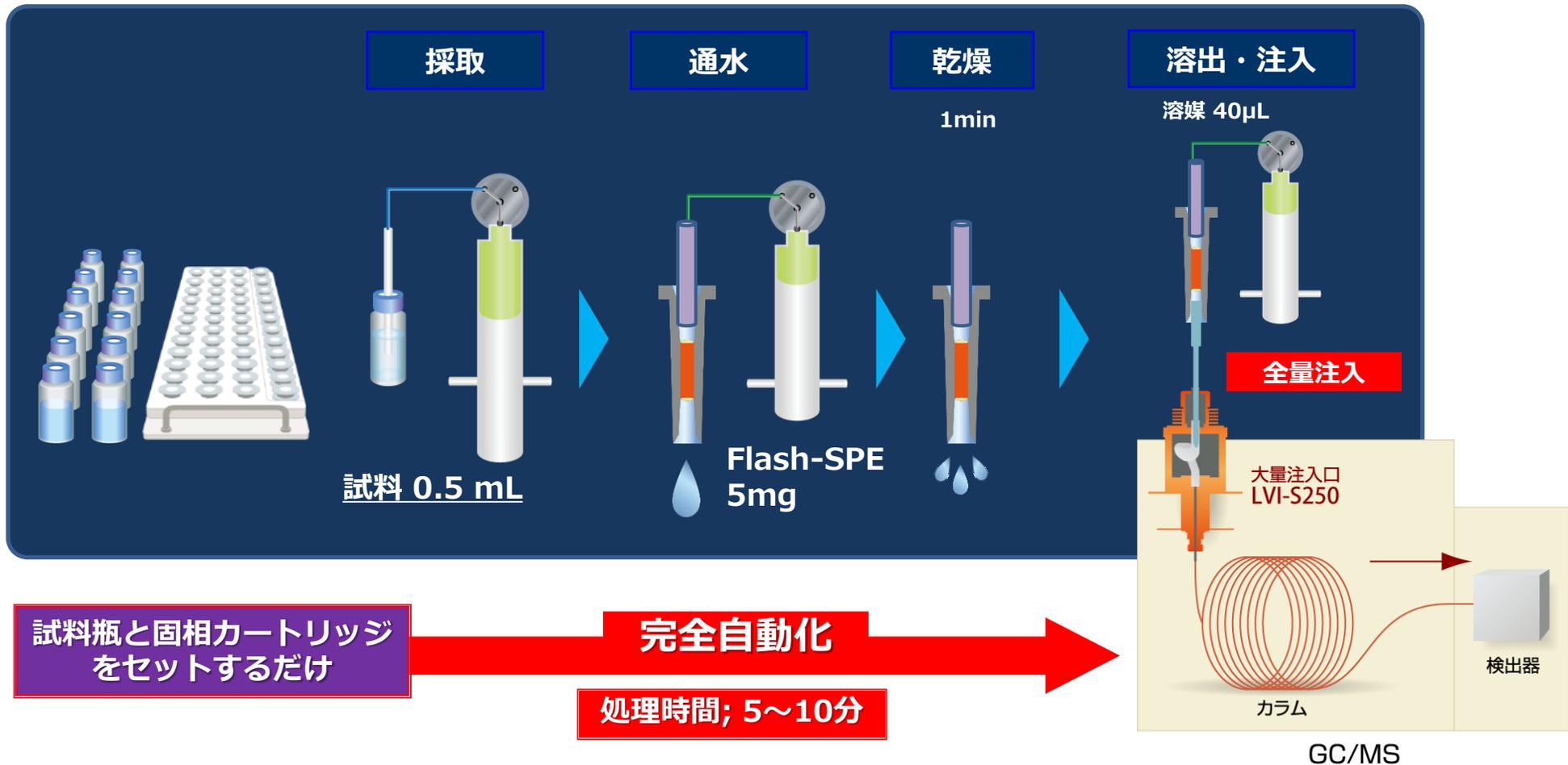
必ず「手作業」



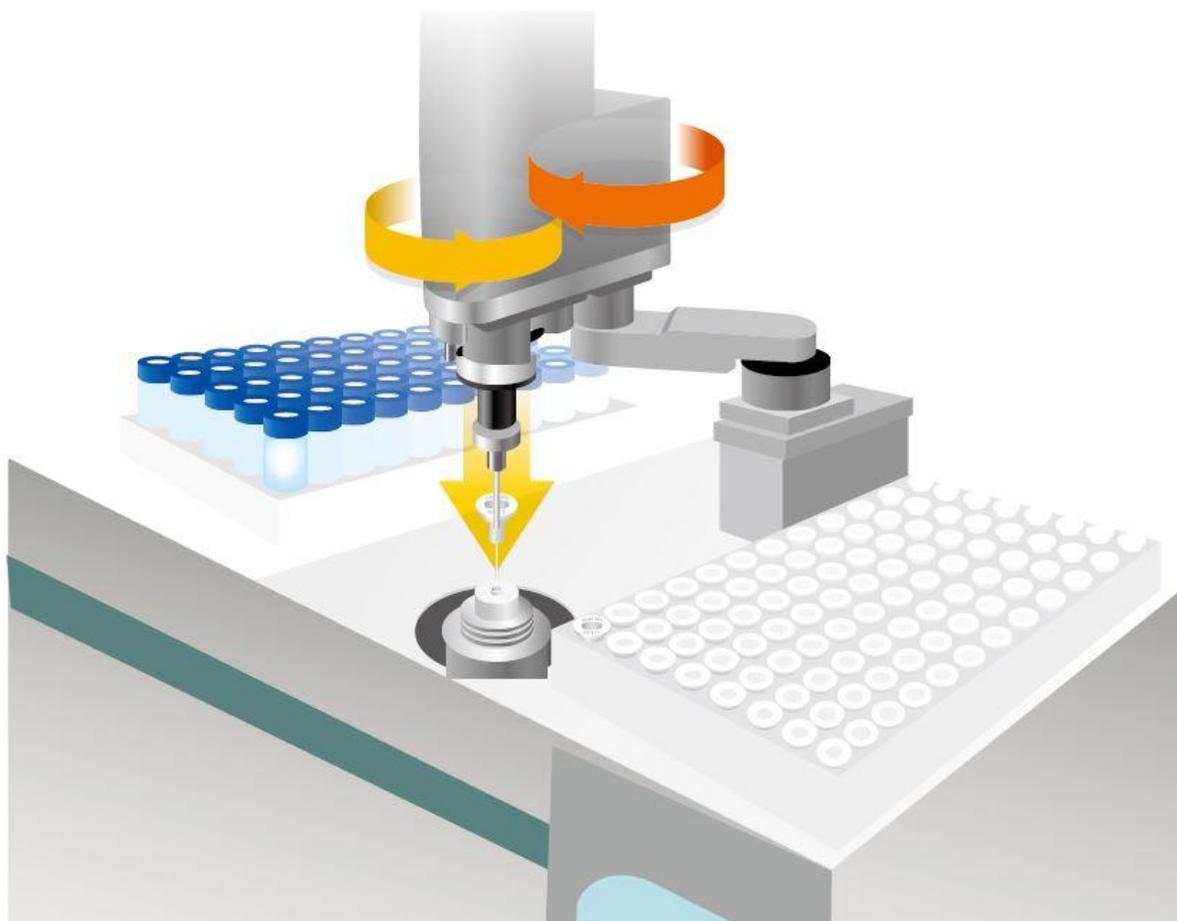
- 固相抽出の操作は煩雑
- 窒素パーージなどは自動化しにくい。
- 自動化しても前処理の時間は変わらず。
- 人の手で定容して、バイアル瓶に移し、GC-MSにセットする。
- 最終検液1mL中1μLしか注入しない。

固相抽出～GC注入の自動化

オンラインSPE-GC/MSシステム



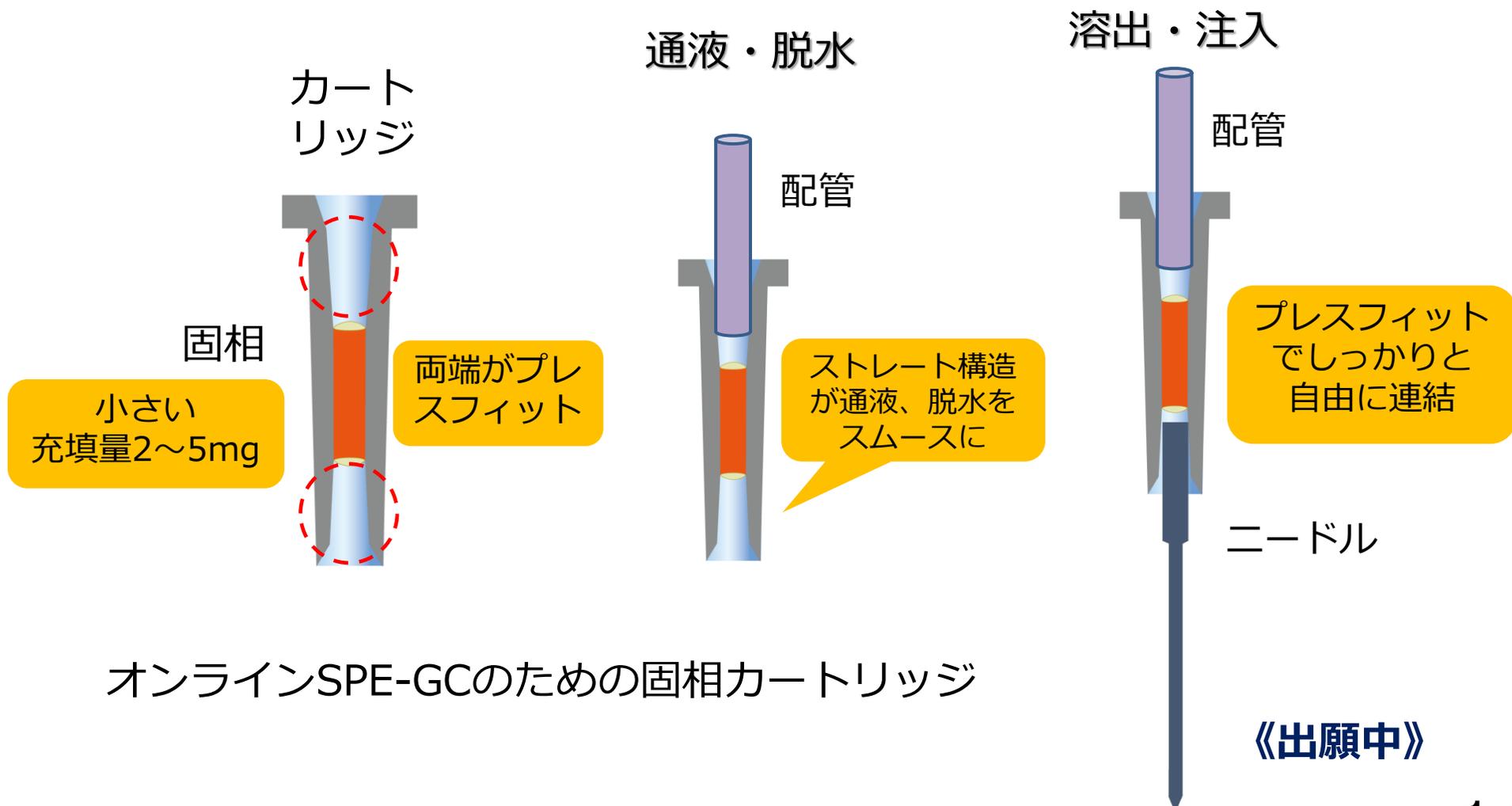
オンラインSPE-GCシステム



- 迅速化
- 省力化
- コスト削減

《特許登録》

Flash-SPEの特徴



オンラインSPE-GCのための固相カートリッジ

固相抽出工程

追加資料

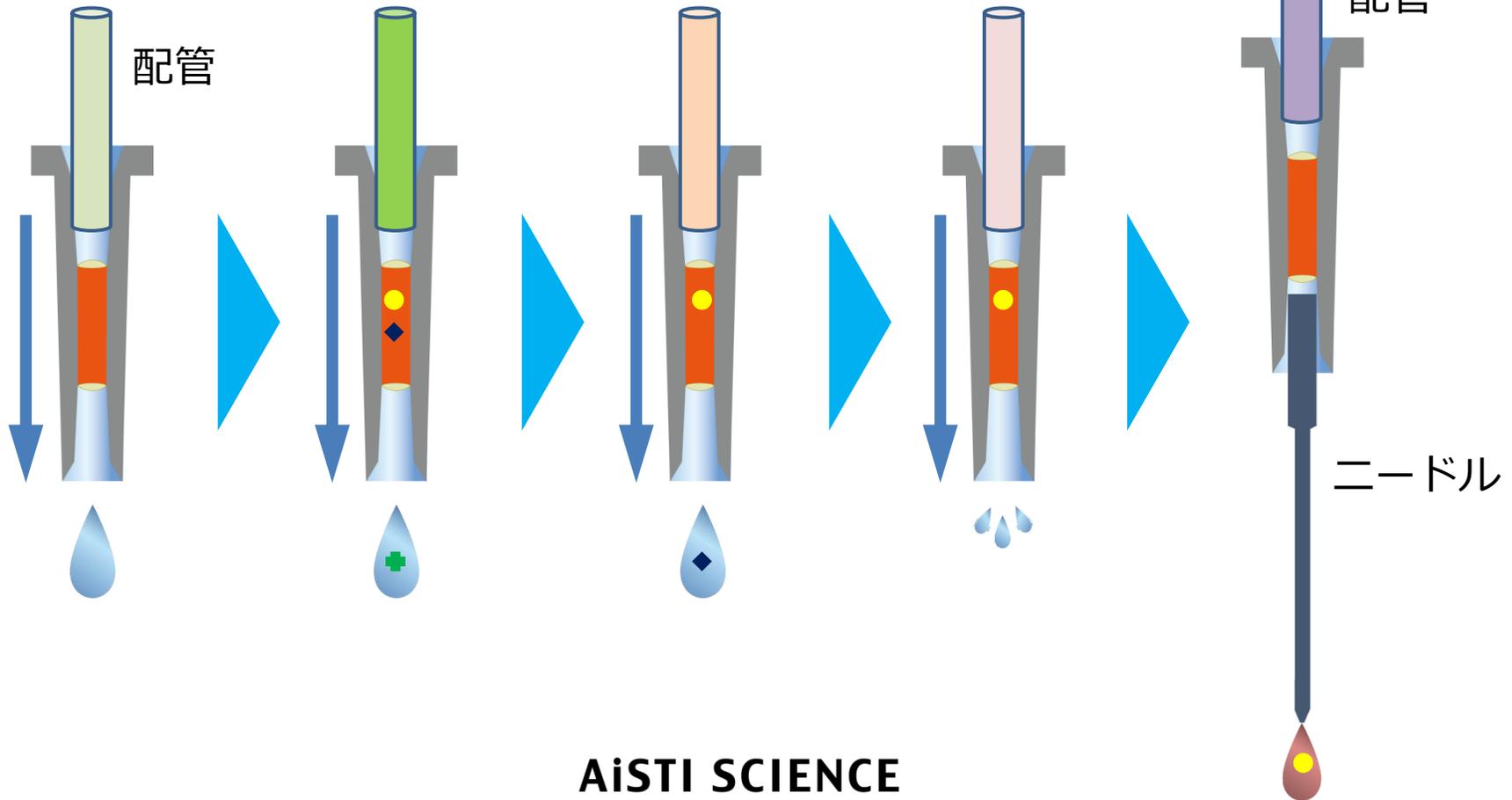
コンディ
ショニング

試料負荷

洗浄

乾燥

溶出・注入



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

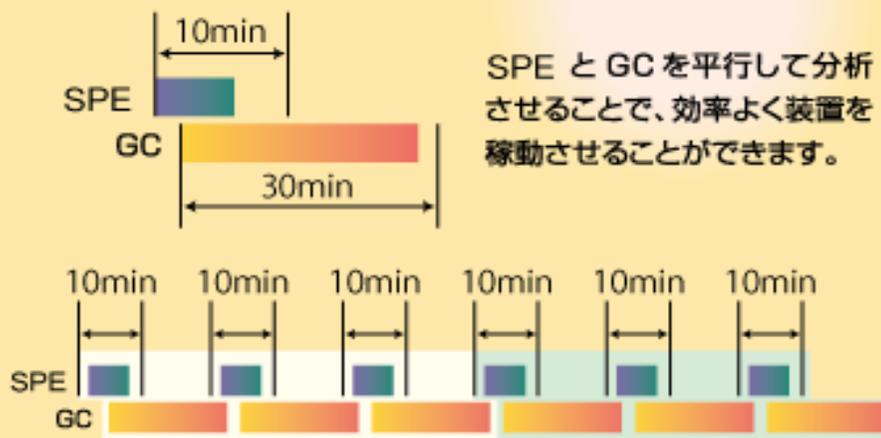
全自動

- 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

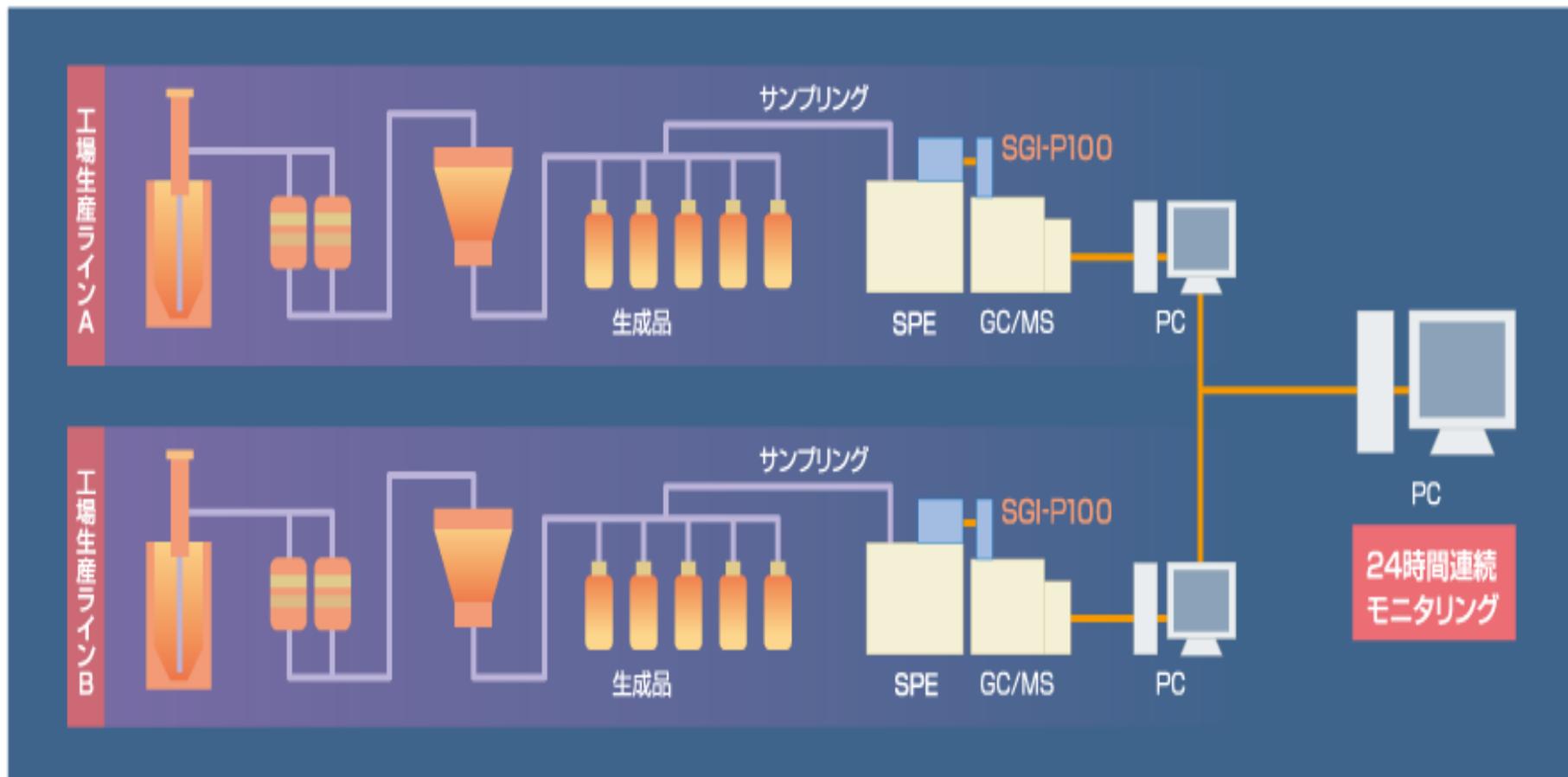


分析サイクル時間

稼働効率に優れたSPE-GCシステム



□ SPE-GC/MSシステムによる 「オンライン連続モニタリング分析」



2,SPE-GC/MSアプリケーション

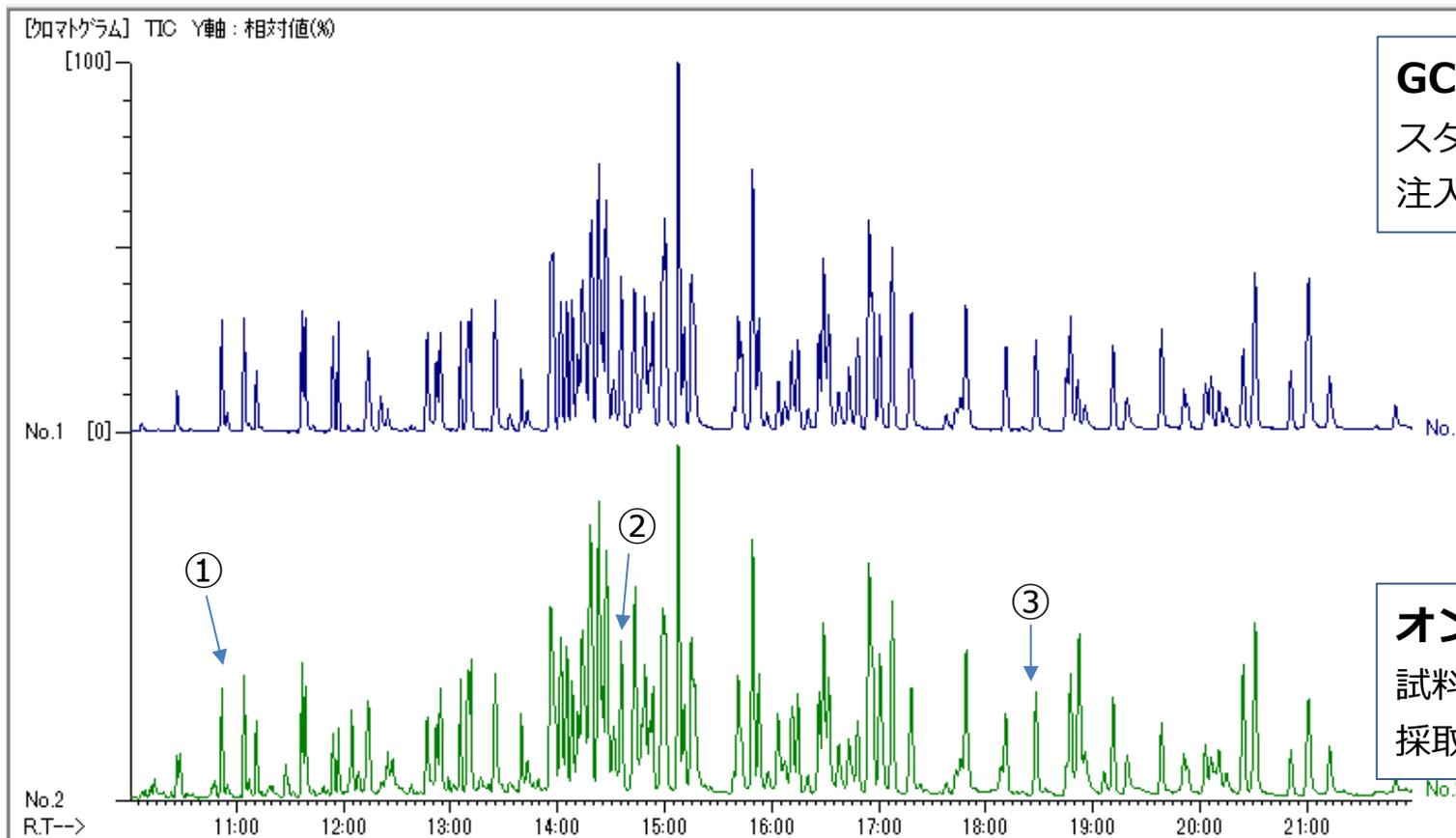
各種アプリケーションのご紹介

- ① 水中農薬多成分一斉分析
- ② 水中多環芳香族分析
- ③ 各種飲料成分分析



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ANDARD：100ppb
 注入量：25 μ L

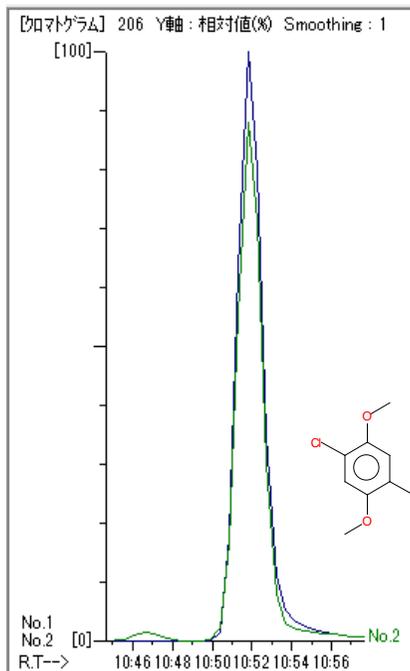
**注入絶対量は
 同じ**

オンラインSPE-GC/MS
 試料水：5ppb
 採取量：500 μ L

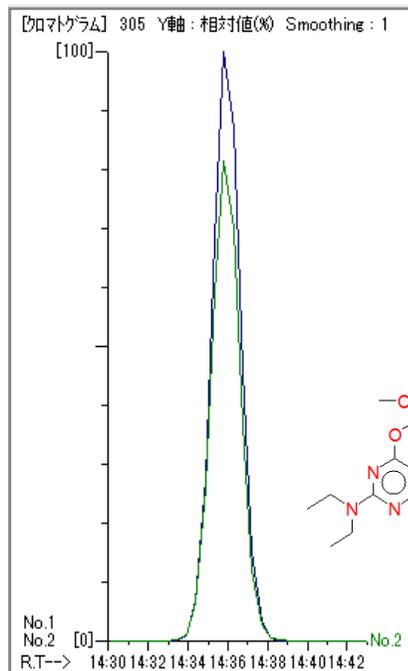
水中農薬多成分一斉分析（回収率）

本法によるSCAN定量イオン重ね描きクロマトグラム

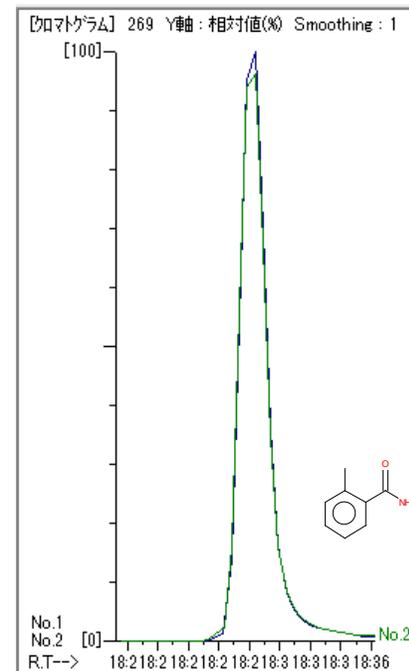
標準品：青、試料水：緑



① Chloroneb
REC=87%



② Pyrimiphos methyl
REC=83%



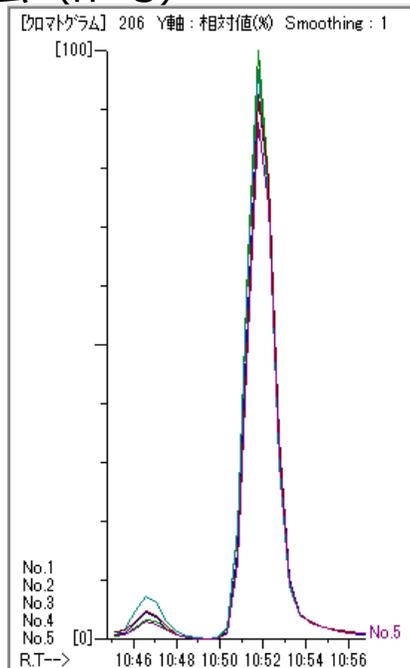
③ Mepronil
REC=99%

良好な回収率

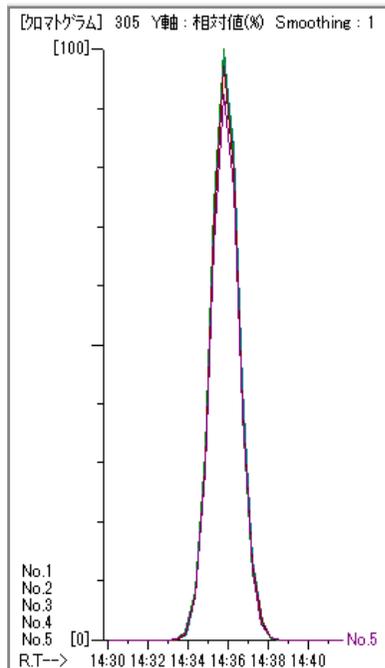
水中農薬多成分一斉分析（再現性）

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)

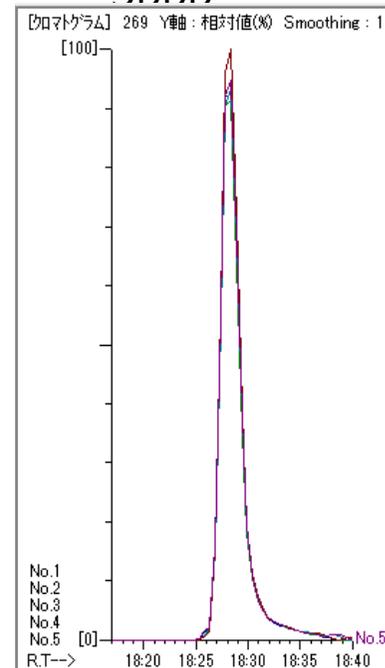
水中添加濃度：
 5 μ nh



Chloroneb
 RSD=4.8%



Pyrimiphos methyl
 RSD=2.8%

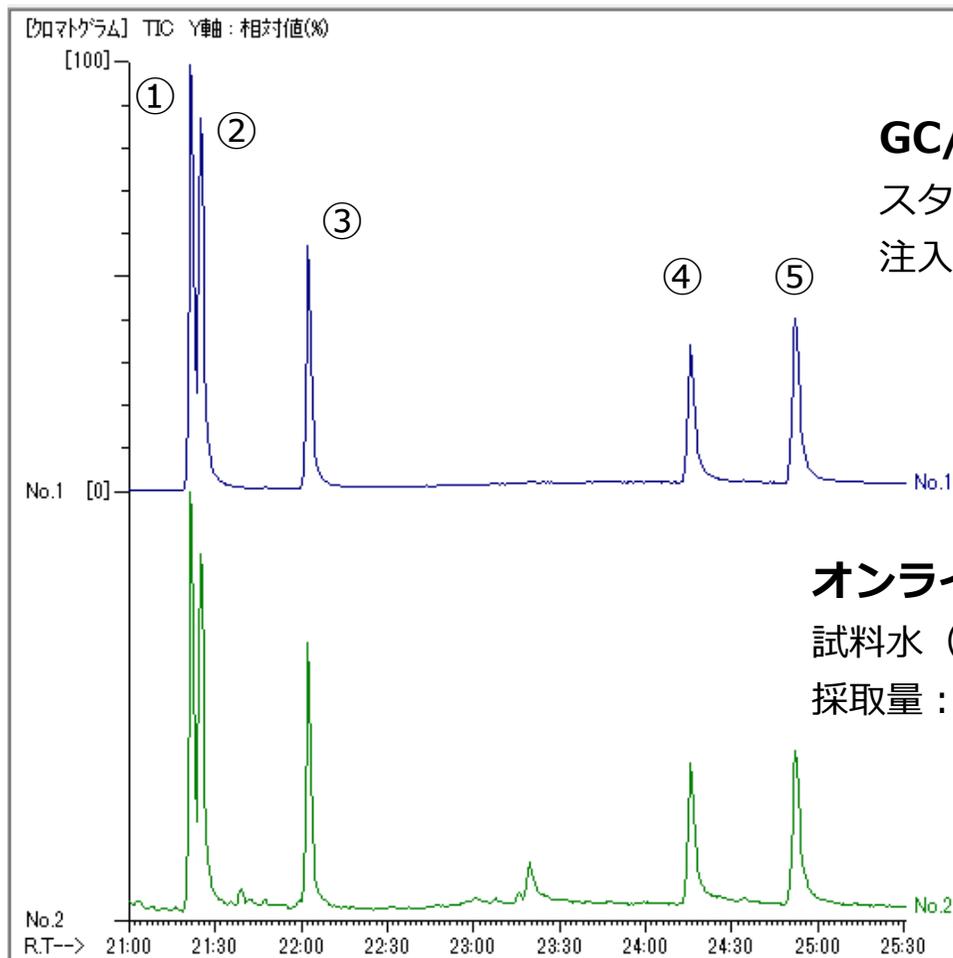


Mepronil
 RSD=2.7%

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 |

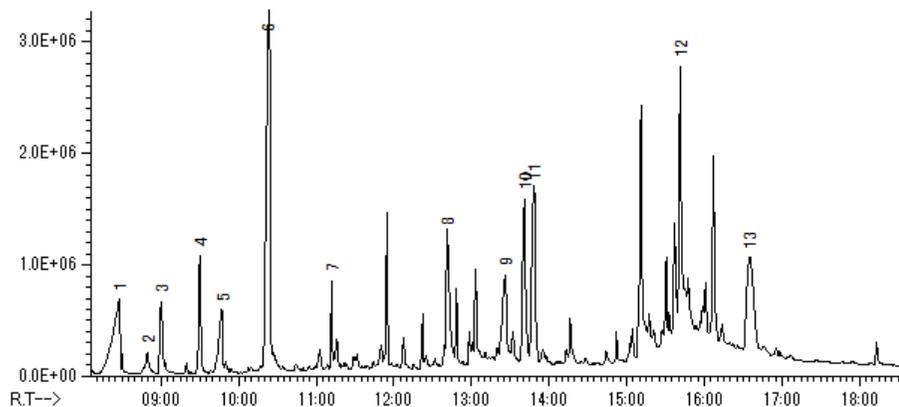
LogPOWの高い物質は水中の状態バイアル瓶などの壁面に吸着される可能性が考えられる。

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

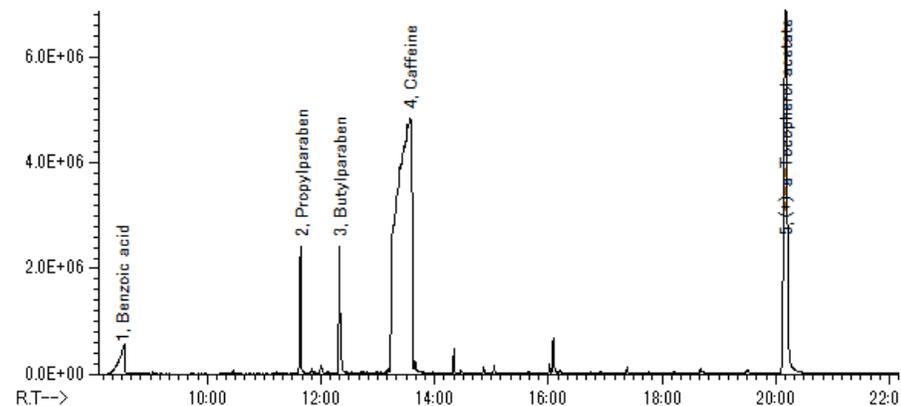
ビール

[クロマトグラム] TIC: 3281835 - 0



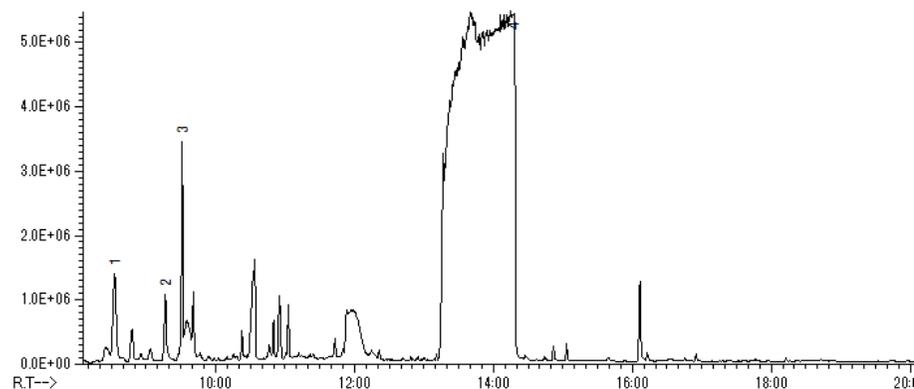
栄養ドリンク剤

[クロマトグラム] TIC: 6872126 - 0



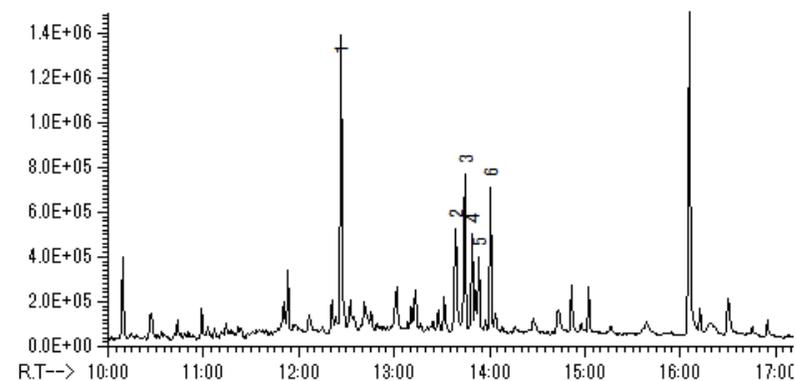
炭酸飲料水

[クロマトグラム] TIC: 5487693 - 0



麦茶系

[クロマトグラム] TIC: 1491870 - 0

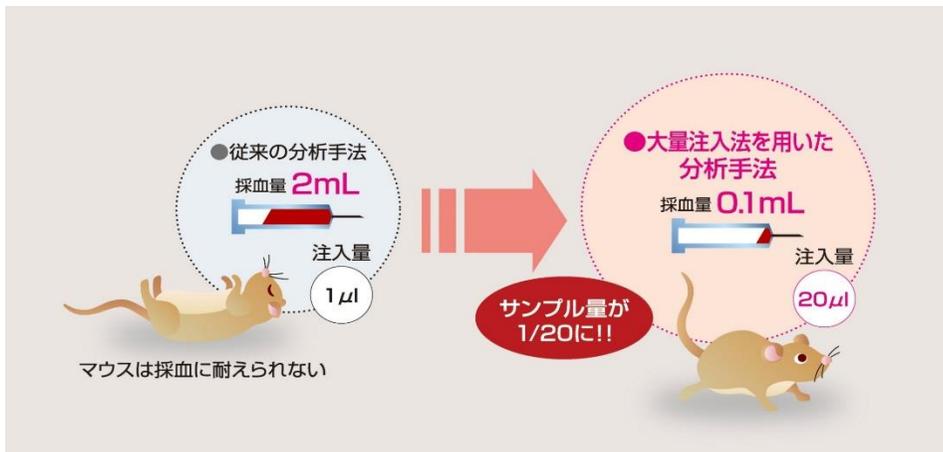


応用分野

追加資料



採取量が多いサンプルへの応用



採取量が限られている
サンプルへの応用

3, 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

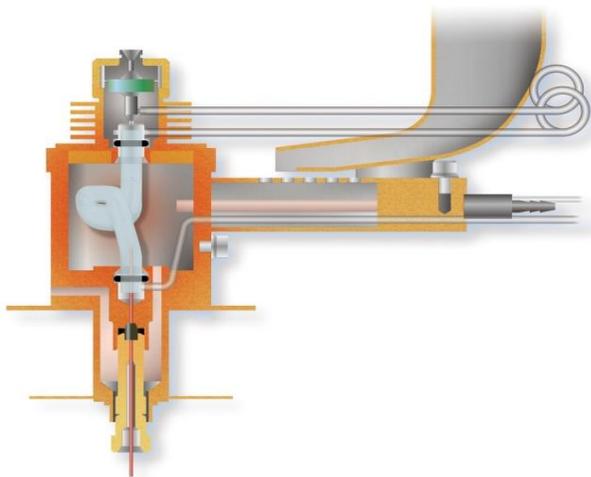
GCに当該注入口を増設可能



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



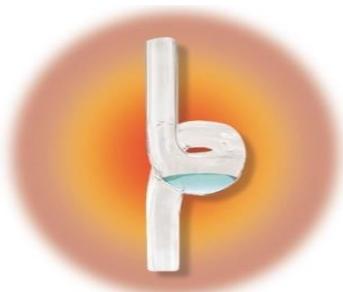
最大**200 μ L**注入可能（通常 \sim 50 μ L）

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

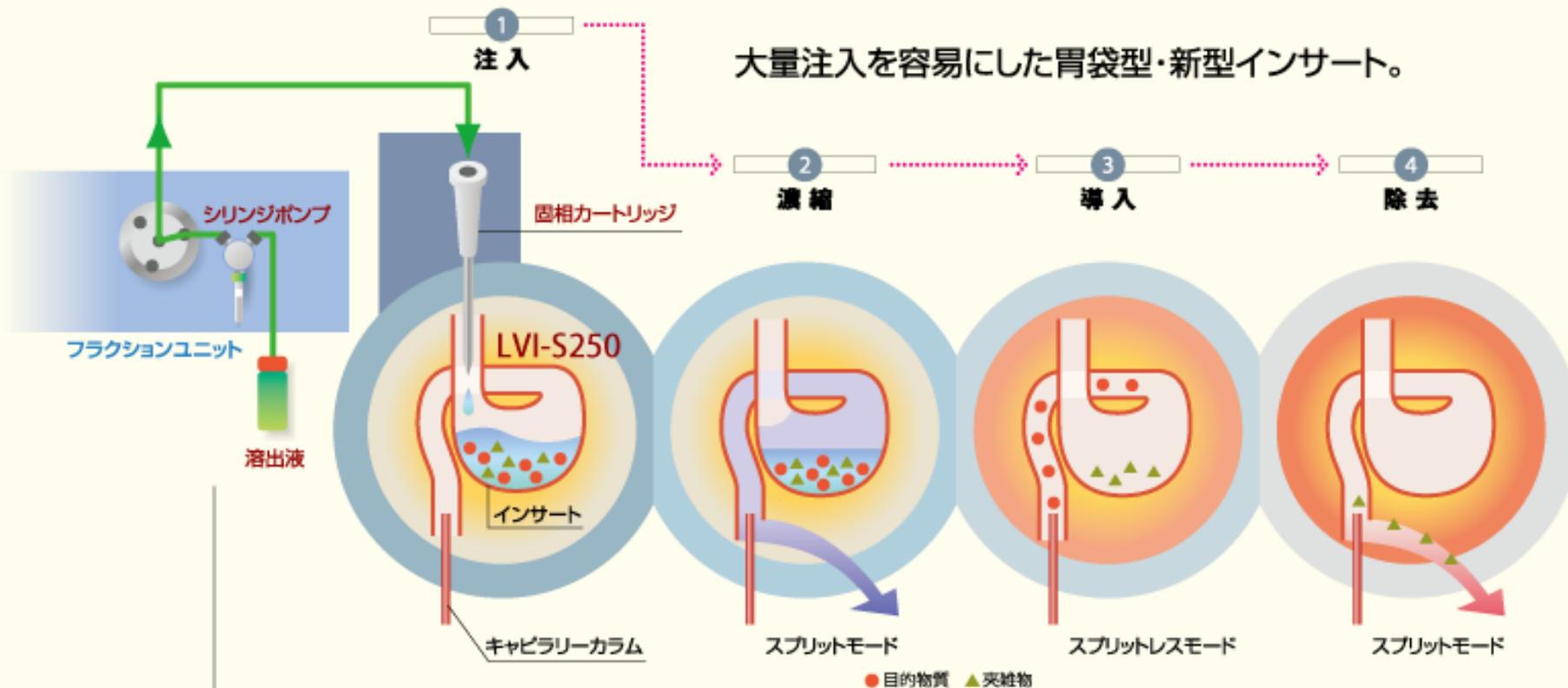
- ①胃袋型インサート（ライナー）使用
- ②アセトニトリル（高膨張率）やトルエン（比較的高沸点）など様々溶媒の注入
- ③インサート内で誘導体化が可能
- ④昇温可能（定温注入、低温注入、PTV）、オンカラム注入

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。



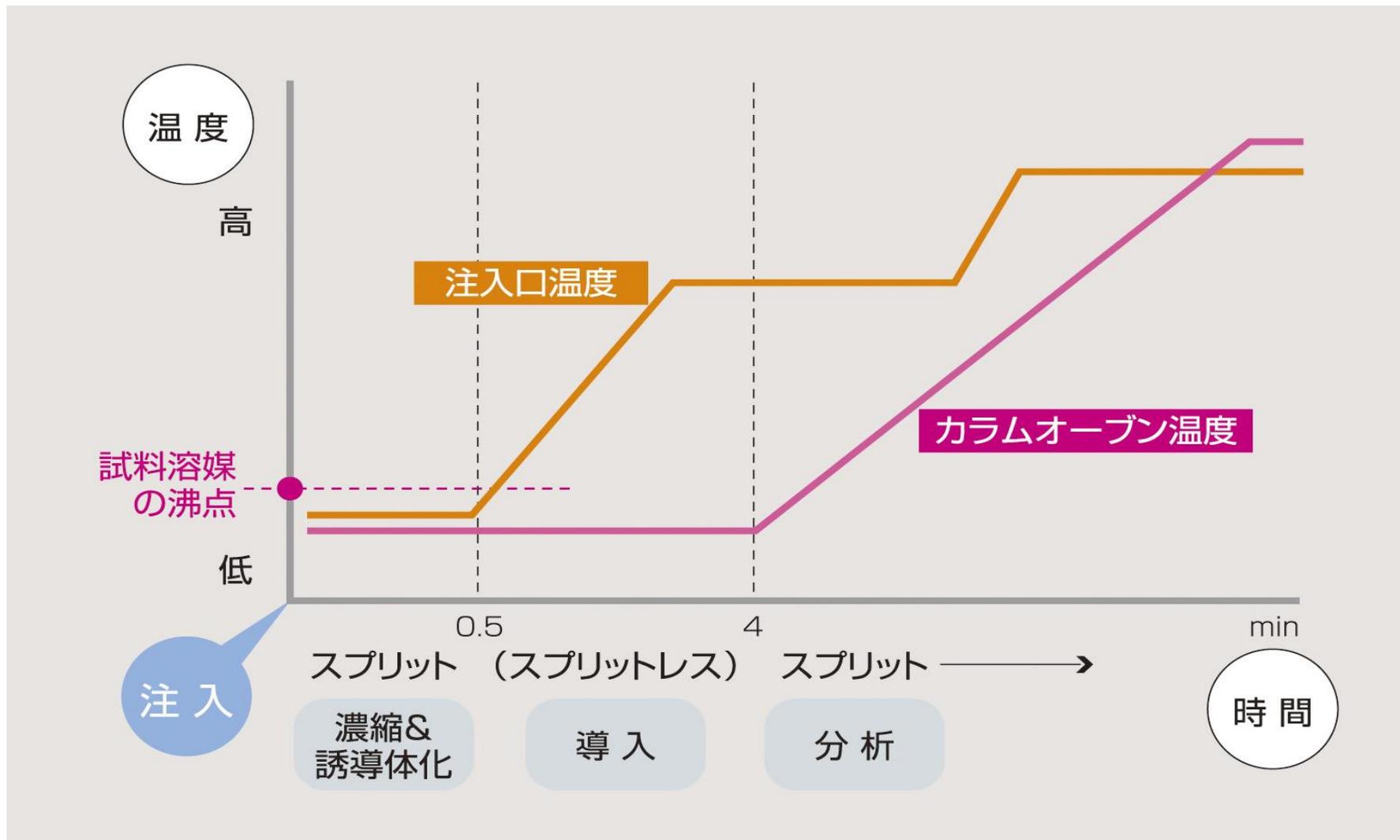
インサート内で試料溶媒が突沸をおこさないように、注入口温度を溶媒沸点より低めに設定した状態で試料を注入し、液体状態でインサート内に保持。

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



4, LC-SPE-GCシステムとアプリケーション



HPLC分取によるクリーンアップ効果

逆相HPLC-GCシステムのメリット

□ 逆相HPLC (前処理装置)

□ GC (測定装置)

極性
LogPOW

沸点

分取

極性

無極性

Low Temp.

High Temp.

溶解度、極性、Log Pow

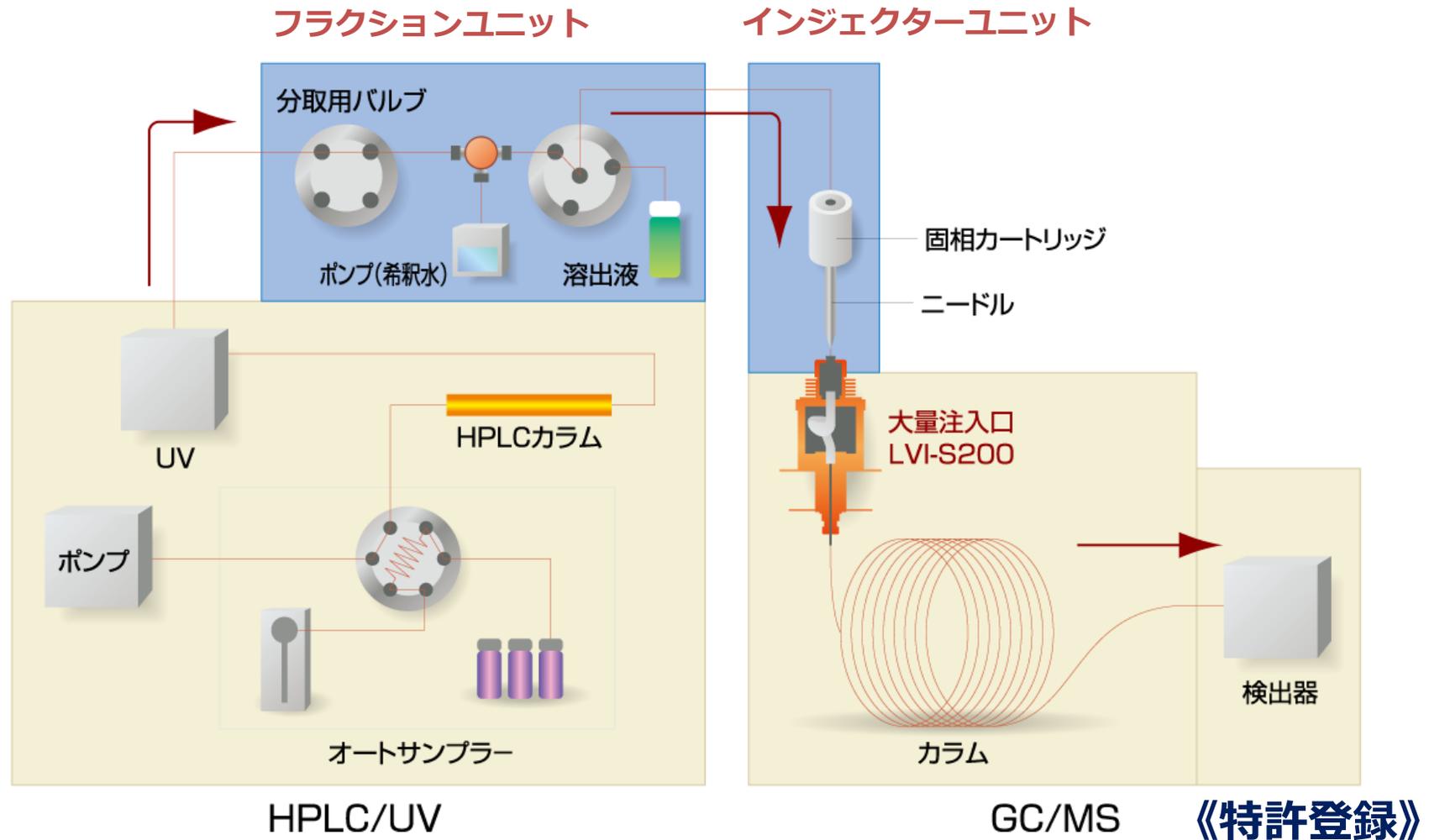
温度、沸点

逆相HPLCによるクリーンアップ効果

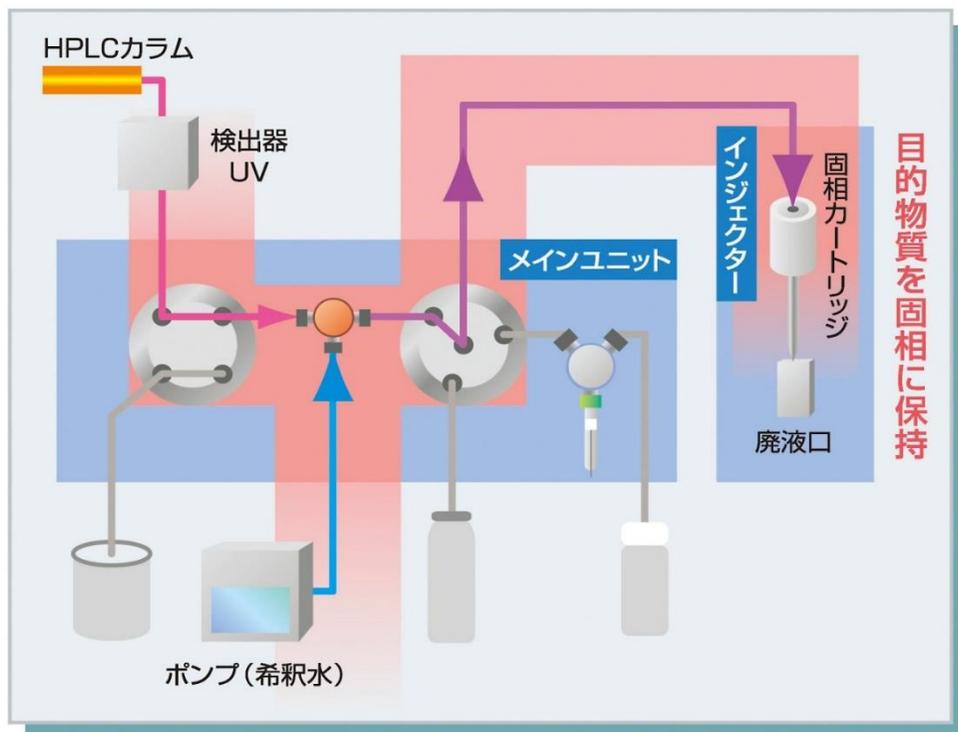
GCによる高い分離機能

逆相HPLCを前処理として使用することで、大きな試料許容量と幅広い範囲の分離機能により、選択性の高いクリーンアップを行い、GCでさらに効率的に分離します。

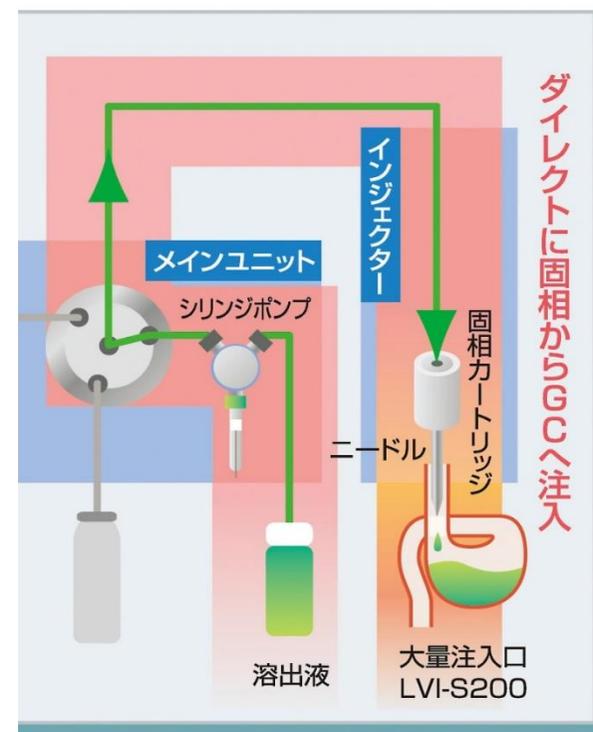
HPLC-SPE-GC/MSシステム



LC-SPE-GCインターフェース



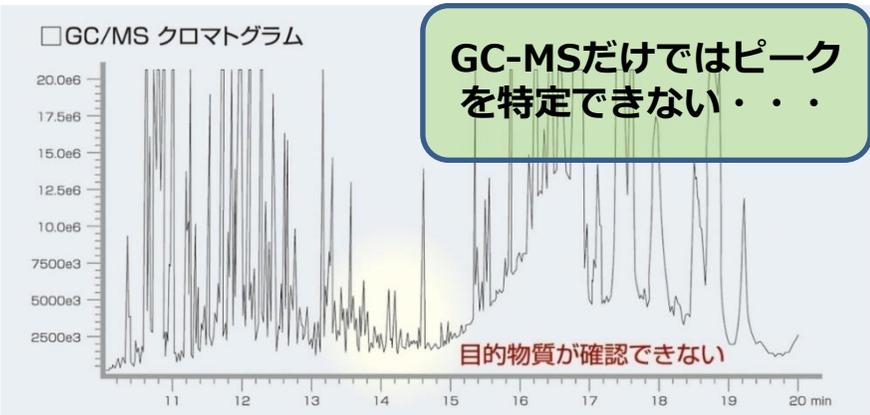
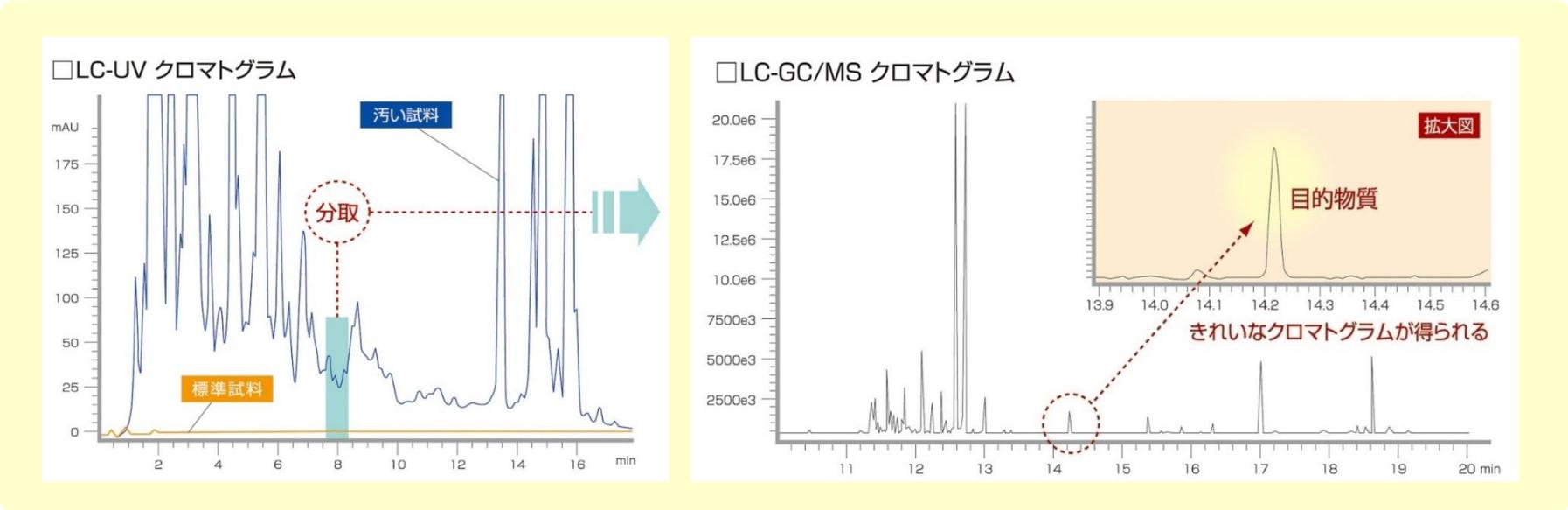
Step 1. LC分取&固相濃縮



Step 2. 溶出&注入

HPLC-SPE-GC/MSシステムの効果

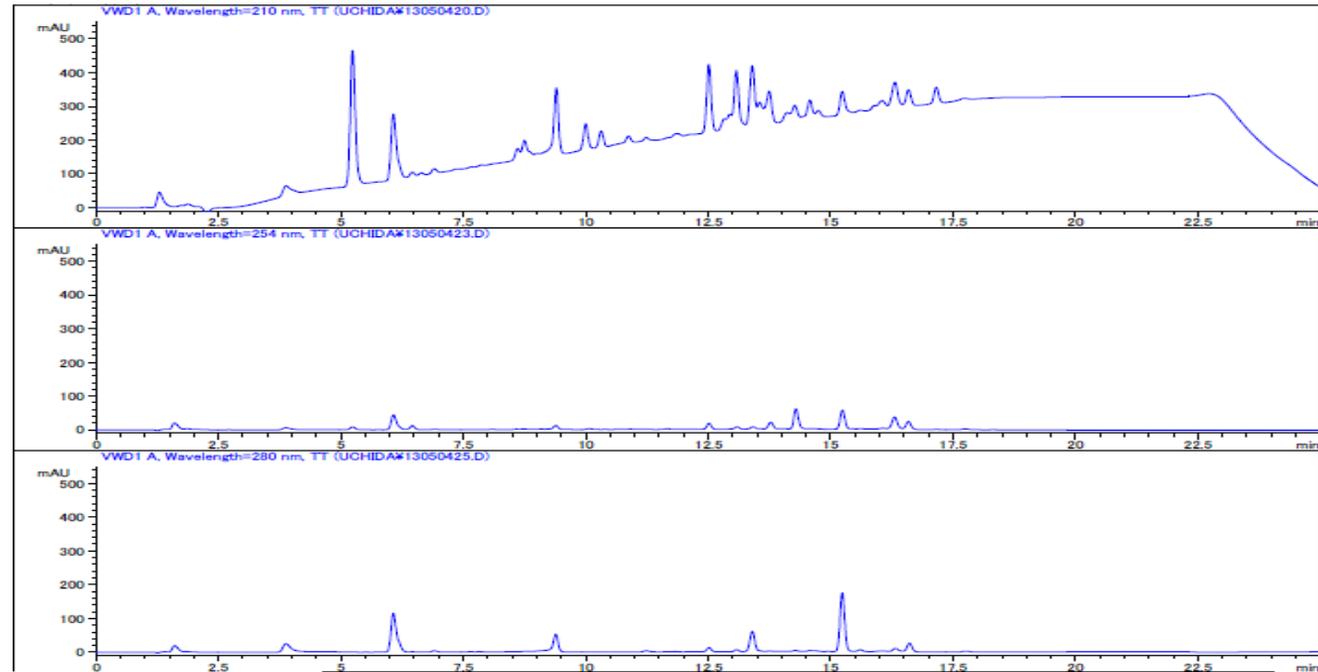
生姜の分析例



**HPLCとGCの分離の組み合わせで
 高選択性を獲得！
 分離分取によりクリーンアップ！**

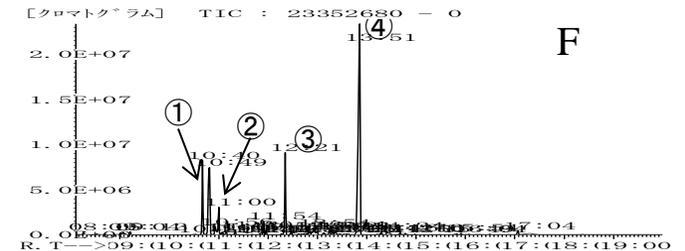
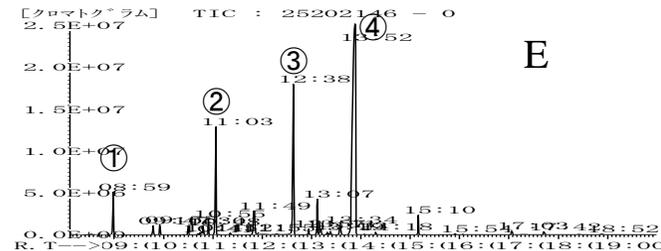
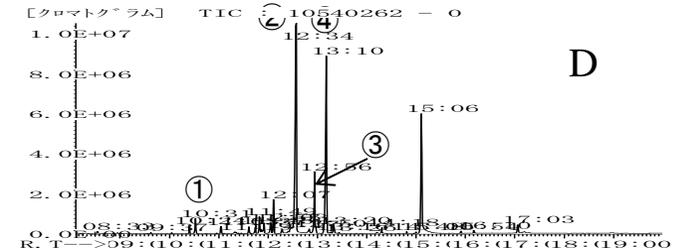
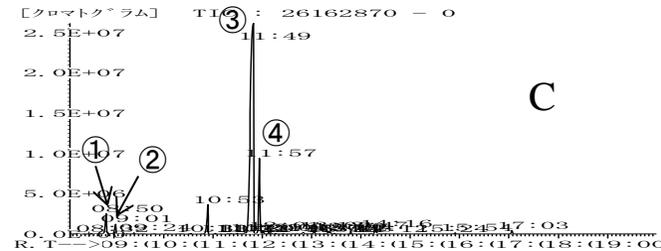
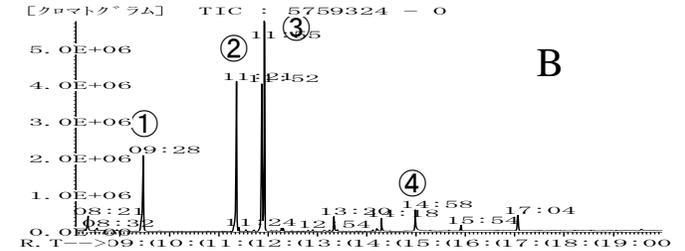
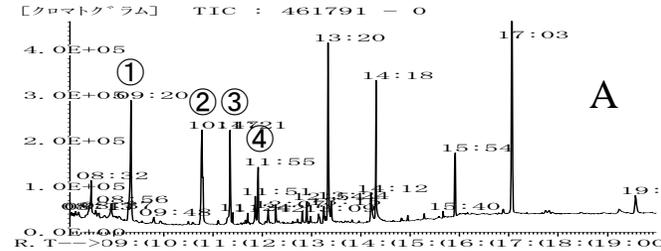
分取液ク口全分画自動分析法：例

香水



分取液ク口全分画自動分析法：例

香水



応用分析

- 夾雑物が多い試料中のターゲット分析
- 試料成分が変わる試料中のターゲット分析
- 合成などにおける副生成物の分析
- 未知試料の成分分析
- 微量分析の高感度分析

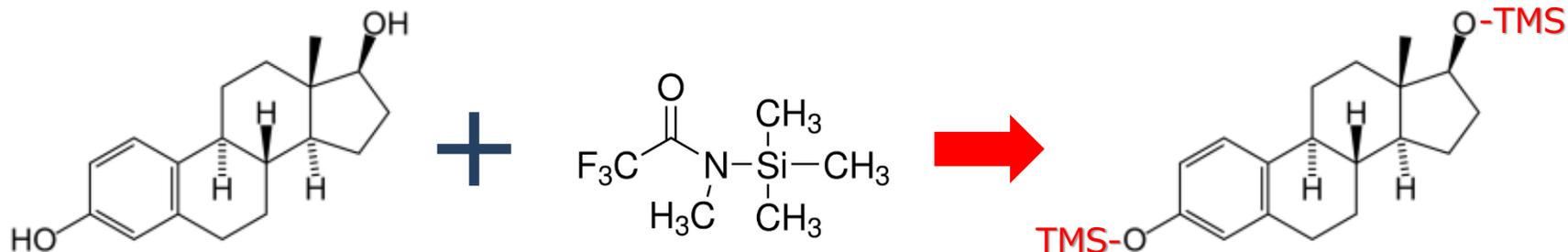
第23回環境化学討論会
2014.05 京都

血清中エストロジオールの オンラインLC-GC誘導体化分析法の開発

○佐々野僚一¹, 山下俊幸², 奥野将司², 内田滋¹, 福崎英一郎², 馬場健史²

¹ (株) アイスティサイエンス, ²大阪大学

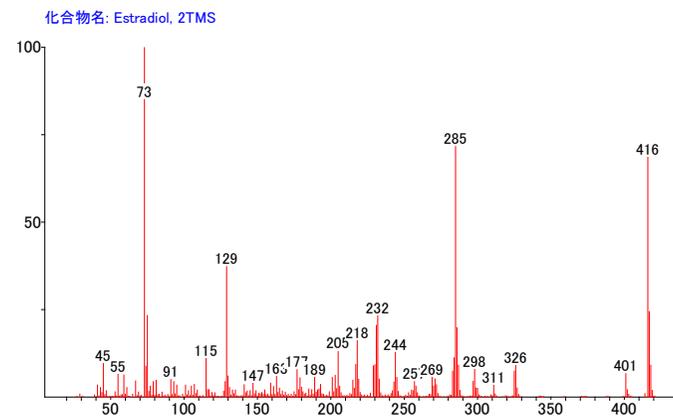
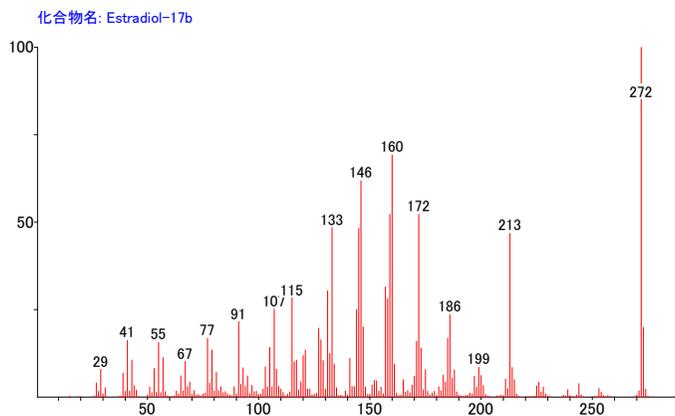
誘導体化注入法



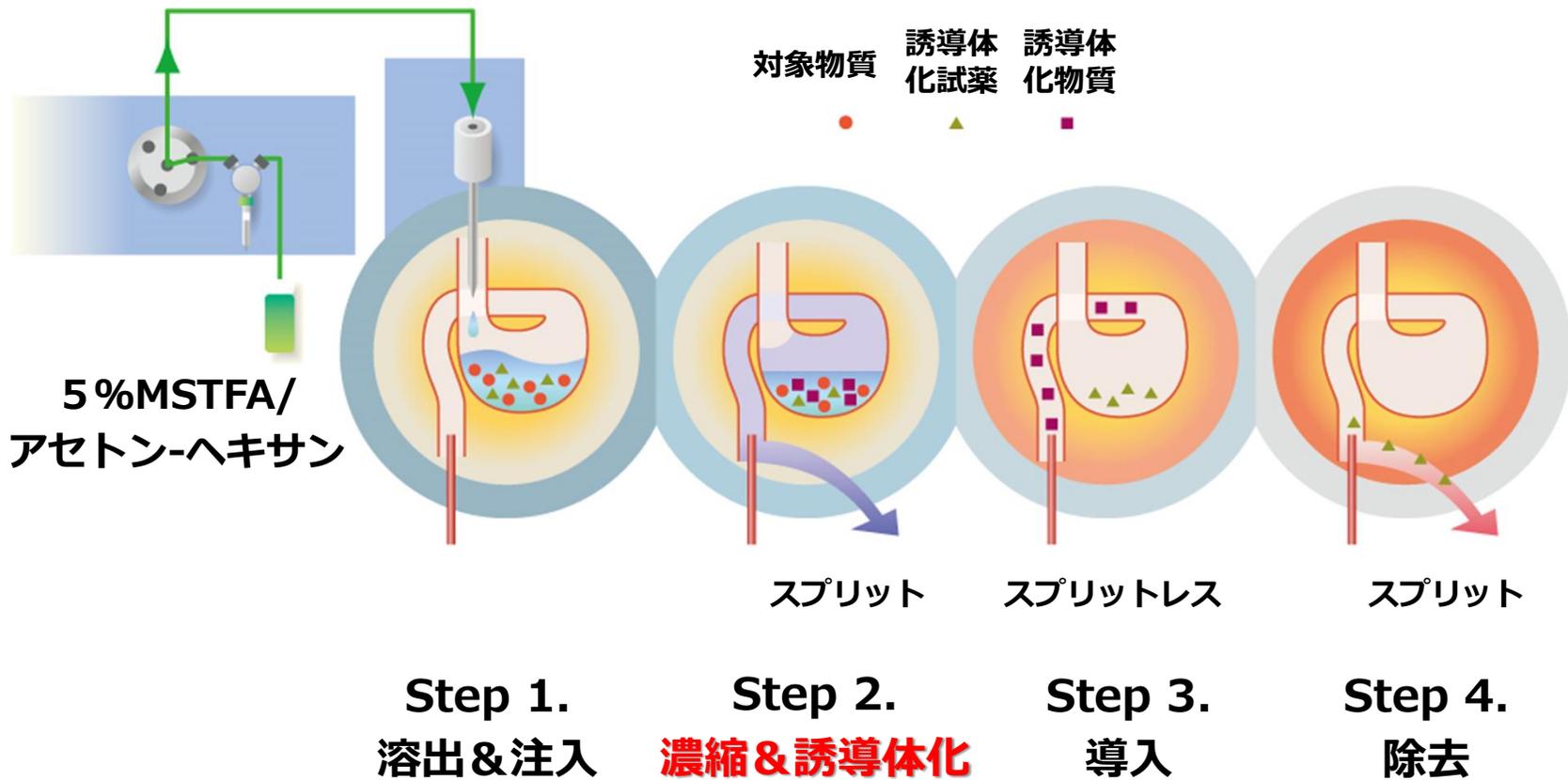
17β-エストラジオール

MSTFA

2TMS-エストラジオール



誘導体化注入法



実験方法

- **試薬**
 - ・ 17 β -Estradiol (LogPOW=3.5)
- **試料**
 - ・ コイの血清
- **混合標準溶液**
 - ・ 17 β -Estradiol 30mg/3mL-Acetone
 - ・ 混合標準原液 : 100ppm/Acetone
 - ・ 混合標準溶液 : 1ppm/ACN-水(1/1)
 - ・ 添加用混合標準溶液 : 10ppb/ACN-水
- **試料添加濃度**
 - ・ コイの血清 : 0.1ppb (0.1ng/mL)
- **抽出法の比較検討**
 - ・ アセトニトリル抽出
 - ・ QuEChERS抽出
- **LC-GC/MS誘導体化法の評価**
 - ・ 検量線
 - ・ 再現性
- **血清中エストラジオール分析の評価**
 - ・ 添加回収試験
 - ・ 再現性

LC-SPE-GC/MS条件

■ HPLC (Agilent 1100)

Injection: 100 μ L

Column: Inertsil ODS-3 3.0 mm i.d.×150 mm

Solvents: A: Water

B: Acetonitrile

Gradient: B:40%(0-9min)- 90%(12-14min)

Flow rate: 0.5 mL/min

Detector: UV 210 nm

■ GC/MS (Agilent 7890A / 5975C)

Column: 0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 μ m

Oven T.: 60°C(4min)-20°C/min-300°C(4min)

Carr. gas: He, 1.2 mL/min

MS: SIM

■ Interface SPE (LGI-S110; AiSTI)

SPE: 2 mm i.d.×10 mm C18

Fraction: 9.3-10.0min

Diluting: Water 1 mL/min

Purge: N₂ gas, 1 min

Elution: Acetone-Hexane, 50 μ L

■ Injector (LVI-S200; AiSTI)

Insert: Spiral Type Insert

Vent Time: 0.5min

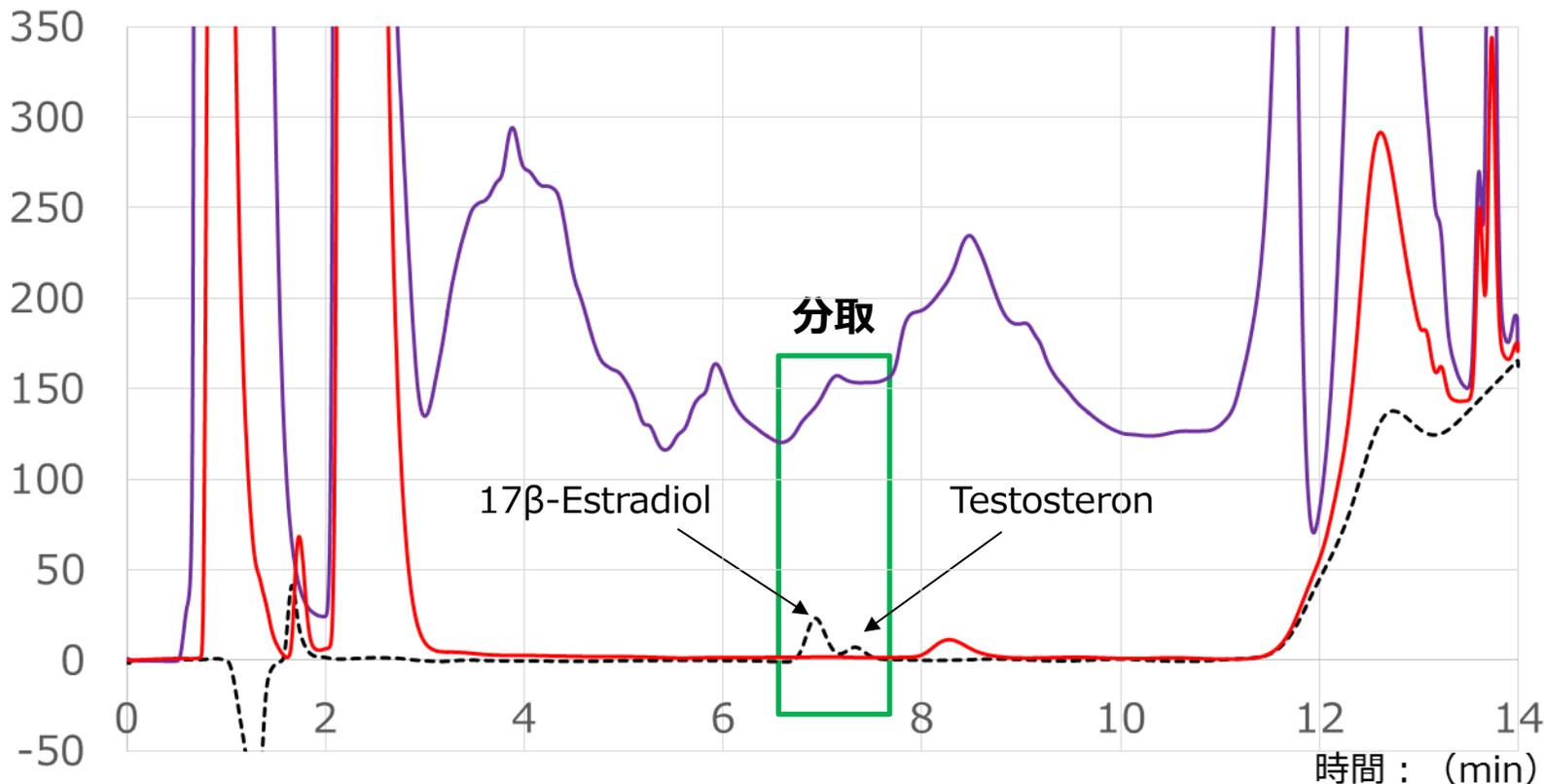
Vent Flow: 150mL/min

Splitless: 4 min

Inj.Temp.: 70°C(3min)-120°C/min-
240°C/min-50°C/min-290°C(12min)

HPLC-UVクロマトグラム比較

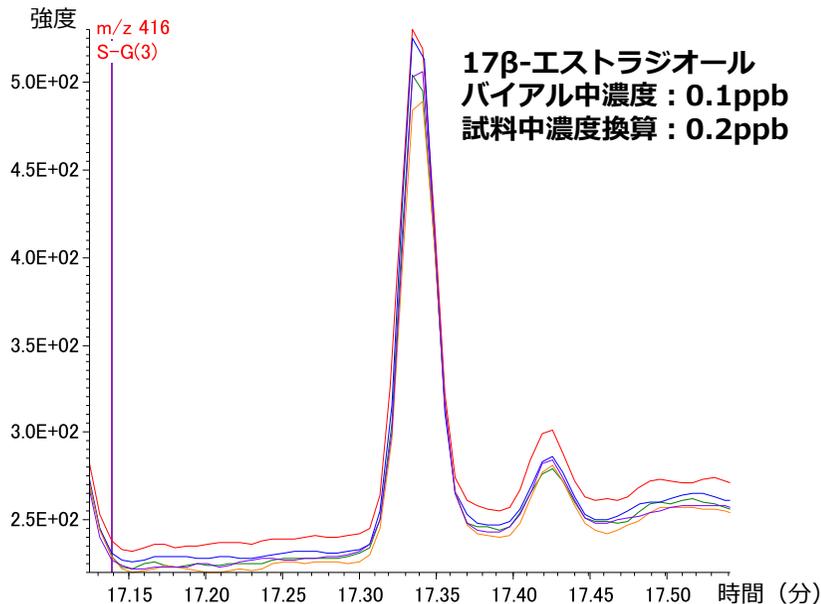
強度 (UV:210nm)



■ 前処理 : ACN-固相

■ 前処理 : STQ法

検量線 & 再現性



検量線:直線
面積(比率)=9739.95005*Q-176.018807
相関係数=0.9992783

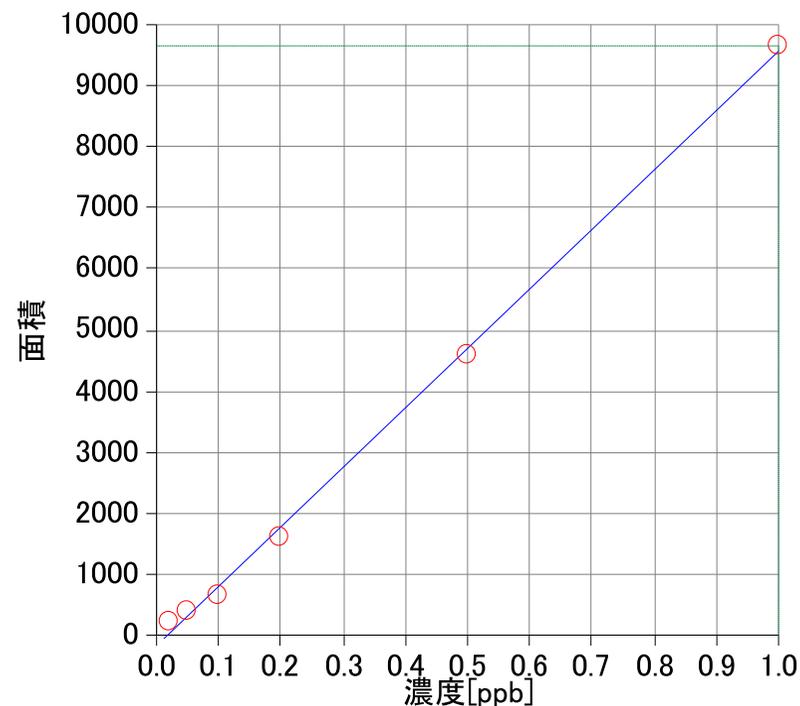


表. HPLC-GC/MSによる繰り返し測定による
定量イオンクロマトグラム重ね描き (n=5)

表. HPLC-GC/MSによる繰り返し測定結果 (再現性)

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Ave. | RSD (%) |
|------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|---------|
| ピーク 面積値 | 949 | 910 | 951 | 890 | 913 | 922 | 2.88 |

検量線 (6点)

5,プレフラッシュシステム

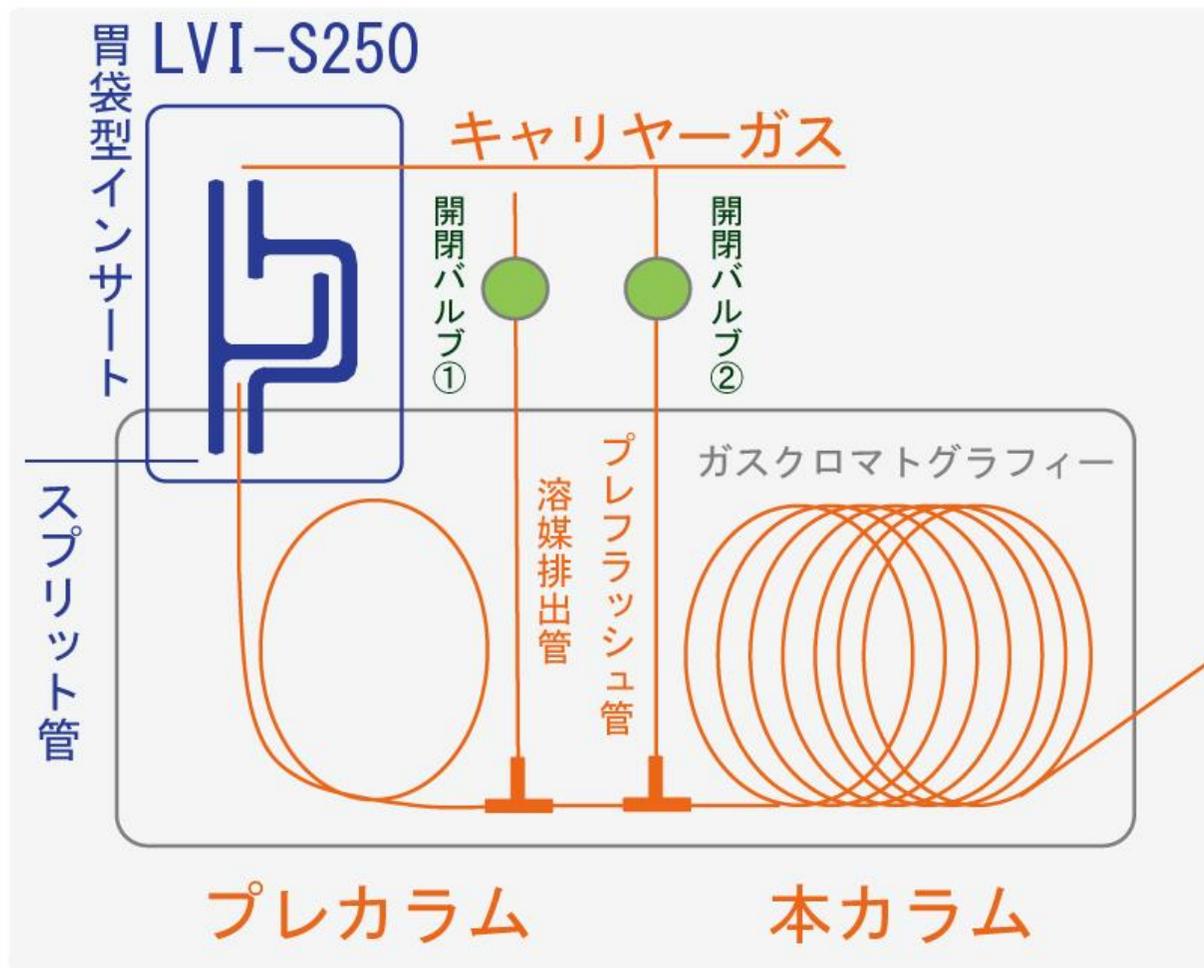
～LVI-S250のオプション～



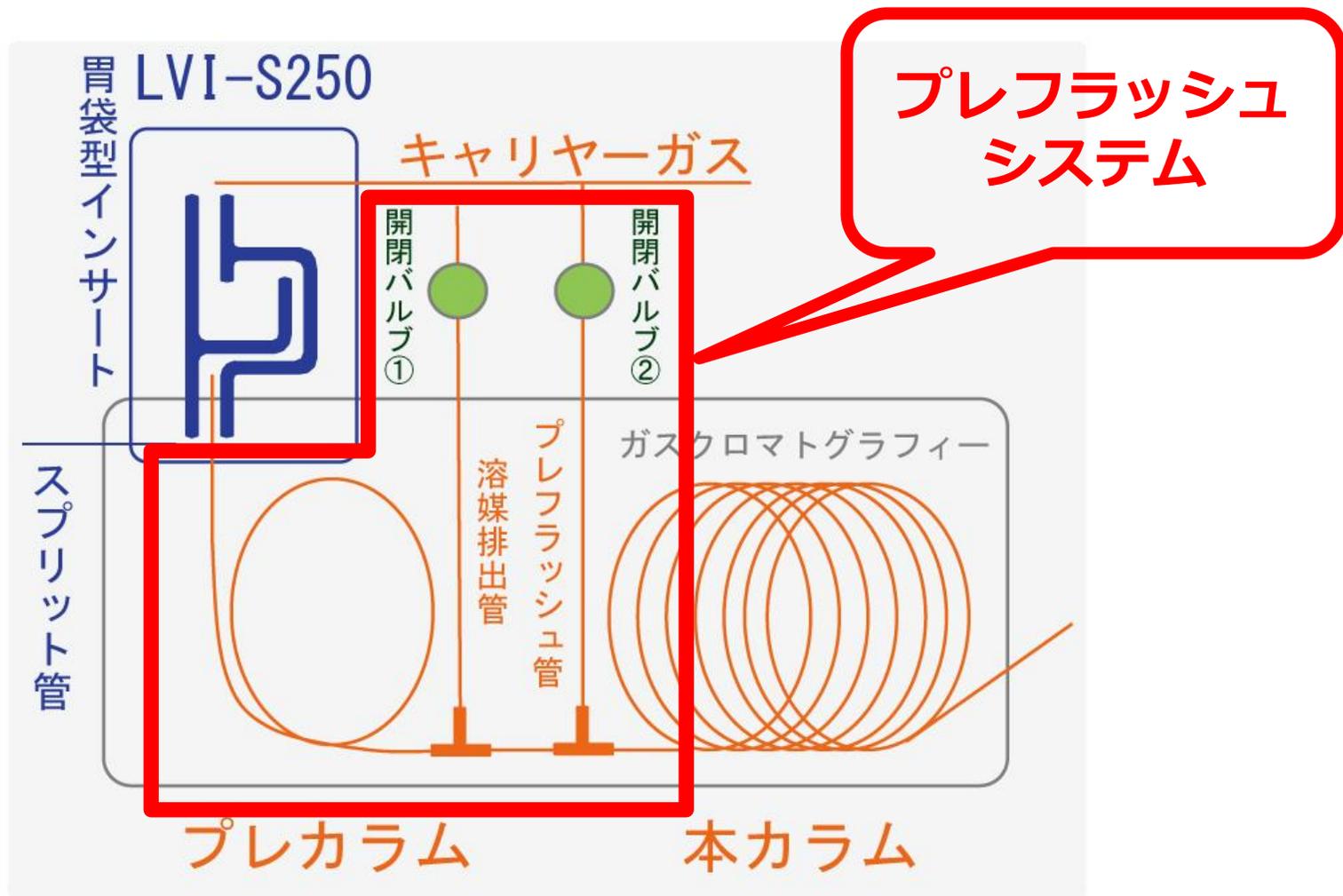
プレフラッシュシステムのメリット

- 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



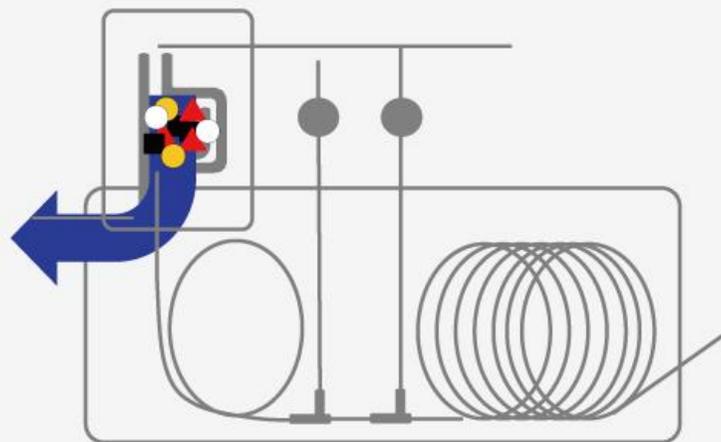
オプション部分



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

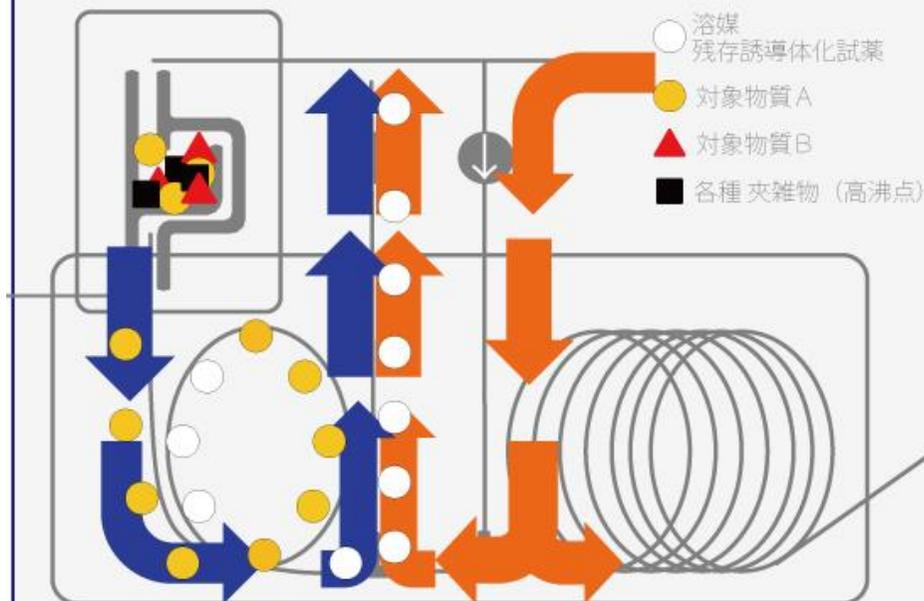
導入時間
短縮

熱分解
抑制

低沸点
化合物
分析

残留誘導体化
試薬排出

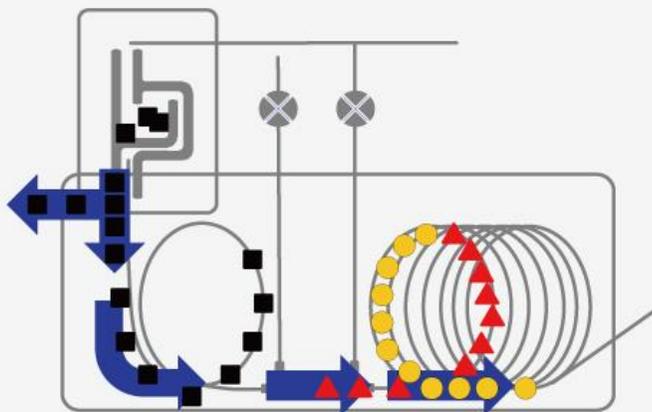
低沸点から高沸点まで自由自在



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。

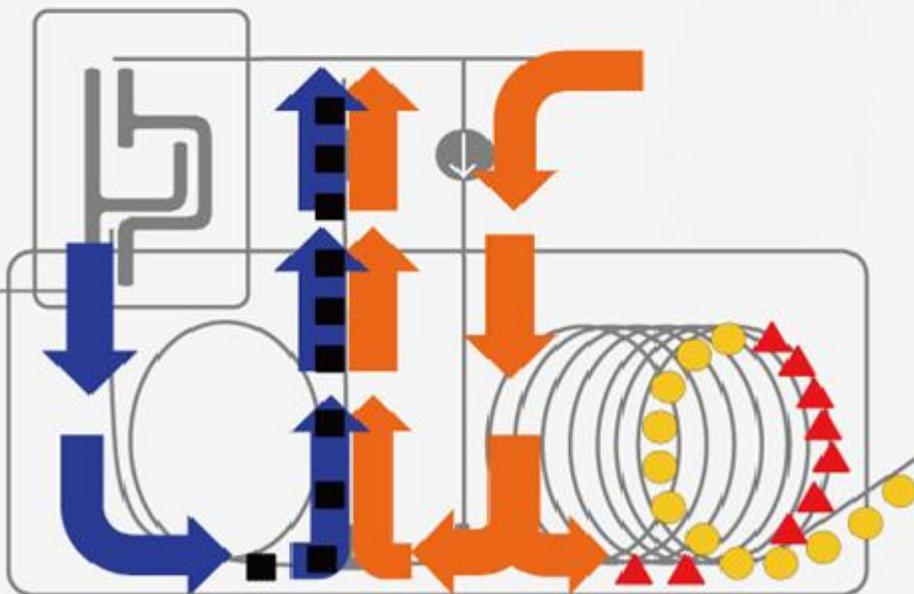


④ 分析+プレフラッシュ

**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。

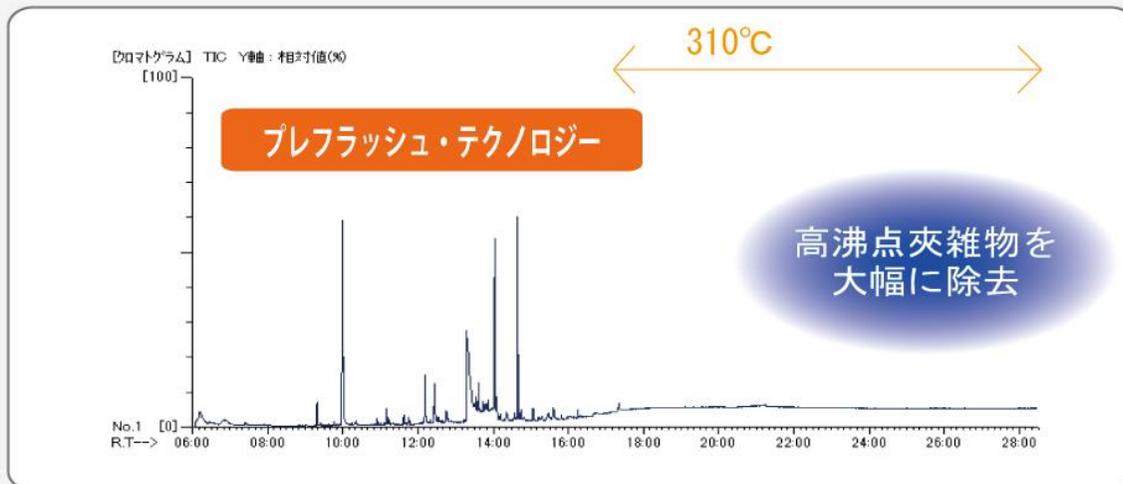
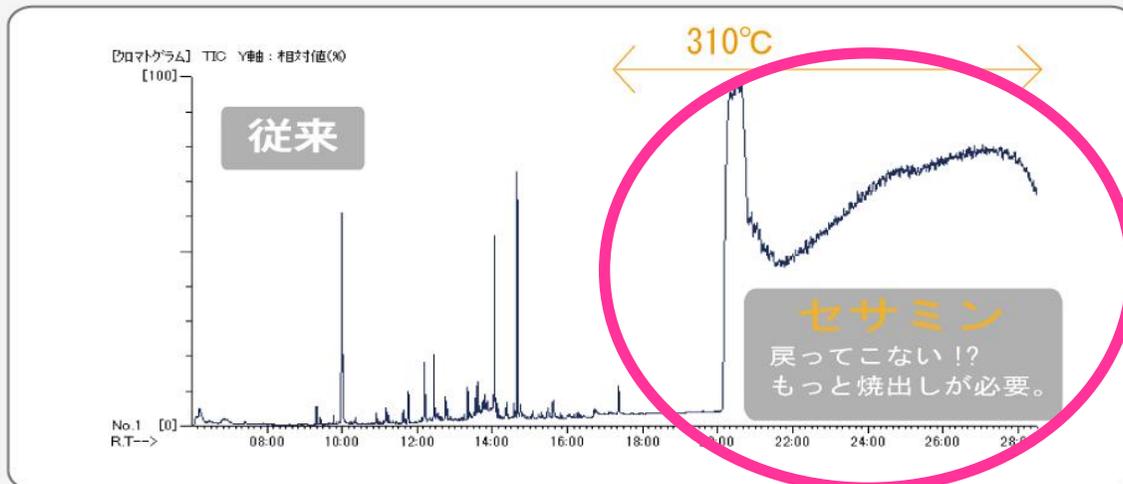
高沸点夾雑物が本カラムに入らないことで、カラムの長寿命化やイオン化室のメンテナンス頻度を減らすことが出来ます。



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。