

## 多機能型オートサンプラーと胃袋型インサートを用いた GC 大量注入法の組み合わせによる環境分析への検討

佐々野 僚一（株式会社アイスティサイエンス）

### 【はじめに】

近年、産業ロボットなどの発展に伴い、分析機器においてもロボットを取り入れた自動化が進んできている。GC においても自由に操作可能な多機能型オートサンプラーを用いたさまざまな分析手法が報告されている。しかしながら、検量線作成のための各濃度の標準溶液調製や内標添加などは手作業を行っているのが現状である。

また、環境分析においては定量下限値が厳しく低濃度付近における異常回収率や検量線の直線性の問題点があげられる中、その解決策として擬似マトリックス添加法やマトリックス検量線法や標準添加法による測定が報告されている<sup>1)</sup>。しかしながら、前処理後の手間が増えることになる。

そこで、本研究では前処理後から機器測定にかけるまでの手作業における簡略化および自動化を目的とし、多機能型オートサンプラーと胃袋型インサートを用いた GC 大量注入法<sup>2)</sup>を組み合わせ、検量線用標準溶液の自動作成、続けて、試料と内部標準液や疑似マトリックス液を同時に注入する混液注入法の検討を行い、環境分析への応用を試みたので報告する。

### 【実験】

**装置**；GC 大量注入法は胃袋型インサートを備えた PTV 注入口装置 LVI-S200（アイスティサイエンス社製）を用いた。GC/MS は Jms-Q1000GC（日本電子社製）そして 100  $\mu$ L のシリンジを備えた多機能型オートサンプラー CombiPAL（AMR 社製）を用いた。オートサンプラーの制御ソフトウェアは自由に動作を可能にする Cycle Composer PAL を使用した。

**試薬**；溶媒はいずれもアセトン/ヘキサン（3/7）を用いた。

**内部標準溶液および疑似マトリックス液**；内部標準として Phenanthrene-d（50ppb）と疑似マトリックスとしてポリエチレングリコール PEG300（50ppm）の混液を用いた。

**実験方法**； 検量線用標準溶液の自動作成（図 1）：親となる標準溶液と空瓶と希釈用の溶媒をセットした。空瓶に適量の溶媒を注入し、そして、目標とする濃度になるように親の標準溶液を各瓶に注入した。

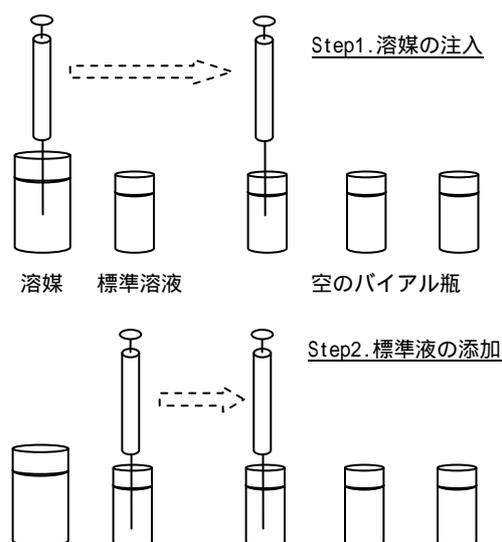


図 1 検量線用標準溶液の自動作成方法

Investigation of environmental analysis by a combination of auto-sampler and Large Volume Injection for capillary gas chromatography using a liner in the shape of a stomach

Ryoichi SASANO

AISTI SCIENCE CO.,Ltd. 120-6, KURODA WAKAYAMA-CITY 640-8341

Tel. 073-475-0033, Fax. 073-497-5011

混液注入法（図 2）：シリンジに試料（20uL）を吸入し、続けて標準溶液（10uL）を吸入し、さらに疑似マトリックス液（10uL）を吸入し、それら 3 液をまとめて GC 注入口へ注入した。その後、大量注入法により測定を行った。

【結果と考察】

検量線用標準溶液の自動作成の評価：4 点（10, 20, 50, 100ppb）検量線においてオートサンプラーによる自動作成と手作業による作成の比較評価を行った。自動作成と手作業による差異は無く、ほぼ同等の面積値および直線性を得ることができた。4 点濃度の標準液を作成するのに費やした時間は 12 分であったが、自動であるため効率よく、人による操作ミスや誤差がないことから有効であることが考えられる。試験管などの洗浄器具がなくコンタミの恐れを危惧することがなかった。また、希釈してさらに希釈する段階希釈による標準溶液の自動作成も成功した。本法では大量注入法を用いているため、100uL のシリンジを使用している。そのため、従来の 10uL のシリンジでは難しい多量の溶媒を採取し適度に希釈することが可能であった。

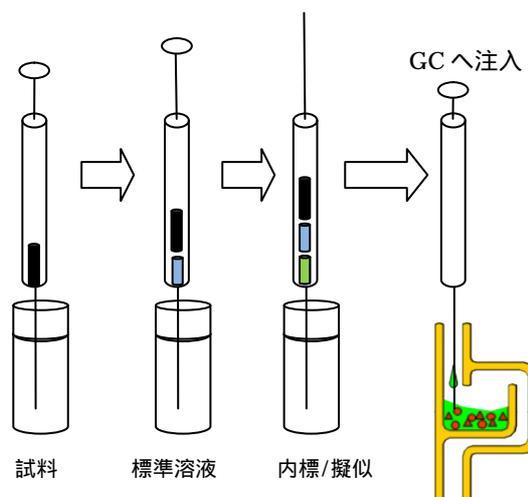


図 2 混液注入法

混液注入法の評価：多機能型オートサンプラーを用いた 3 液の混液注入によるピーク面積の再現性を評価したところ、いずれも RSD (n=9) は 3%未満であった。本法の注入口では胃袋型インサートを用いているため、シリンジで 3 層に吸引されている液を注入した際にインサート内でそれらが混液される。そして、大量注入法によりインサート内で濃縮することにより、混液注入が可能となった。また、測定後のピーク形状も良好であった。これらの結果から、混液注入法は従来未知試料へ添加する作業を必要としていた内部標準法やマトリックス検量線、疑似マトリックス検量線、標準添加法などの自動化に効力を発揮できると思われる。

実施：未知試料、添加回収試験試料、標準溶液（0.1ppm）疑似マトリックス+内部標準液（PEG300 + Phenanthrene-d）、溶媒をオートサンプラーのトレイにセットし、本法に従い運転した。多機能型オートサンプラーで自動的に 5 点検量線用標準溶液（2, 4, 10, 20, 40ppb）を作成し、疑似マトリックス+内部標準溶液を付加しながら、混液注入法で測定を行った。前処理後に手を加えることなく自動的にしかも容易に分析が可能となった。

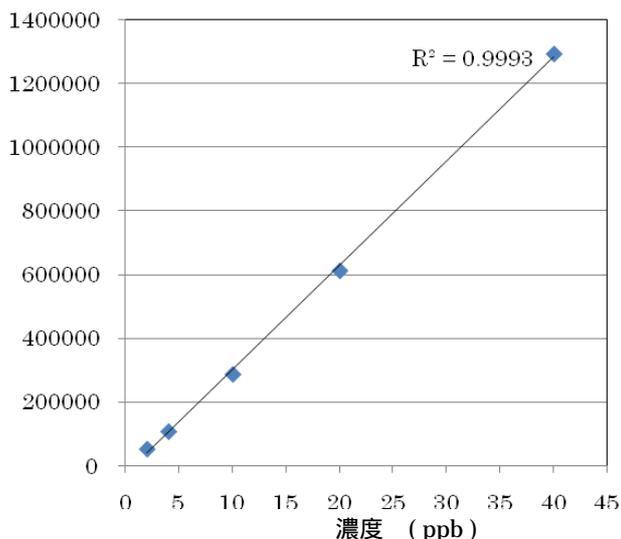


表 1 本法により作成した検量線（テラカビルンズ）

【参考文献】 1) 佐々野ら：第 31 回農薬残留分析研究会講演要旨集, 217-222 (2008)

2) 谷澤ら：第 16 回環境化学討論会講演要旨集, 616-617 (2008)

# P134

多機能型オートサンプラーと胃袋型インサートを用いた  
GC 大量注入法の組み合わせによる環境分析への検討

佐々野 僚一

(株式会社 アイスティサイエンス)

# 目的

近年、産業ロボットなどの発展に伴い、分析機器においてもロボットを取り入れた自動化が進んできている。GCにおいても自由に操作可能な多機能型オートサンプラーを用いたさまざまな分析手法が報告されている。しかしながら、検量線作成のための各濃度の標準溶液調製や内標添加などは手作業を行っているのが現状である。

そこで、本研究では前処理後から機器測定にかけるまでの手作業における簡略化および自動化を目的とし、多機能型オートサンプラーと胃袋型インサートを用いたGC大量注入法を組み合わせ、検量線用標準溶液の自動作成、続けて、試料と内部標準液や疑似マトリックス液を同時に注入する混液注入法の検討を行い、環境分析への応用を試みたので報告する。

# 実験方法

## 【試薬】

溶媒:アセトン/ヘキサン(3/7)

標準溶液:農薬混合標準液31 (関東化学社製)

内部標準溶液および疑似マトリックス液:内部標準としてPhenanthrene-d (50ppb)と疑似マトリックスとしてポリエチレングリコールPEG300(50ppm)の混液

## 【装置】

胃袋型インサートを備えたPTV注入口装置LVI-S200(アイスティサイエンス社製)

GC/MS:Jms-Q1000GC(日本電子社製)

100 $\mu$ Lのシリンジを備えた多機能型オートサンプラーCombiPAL(AMR社)

オートサンプラーの制御ソフトウェア:Cycle Composer PAL(AMR社)

# 検量線用標準溶液の自動作成方法

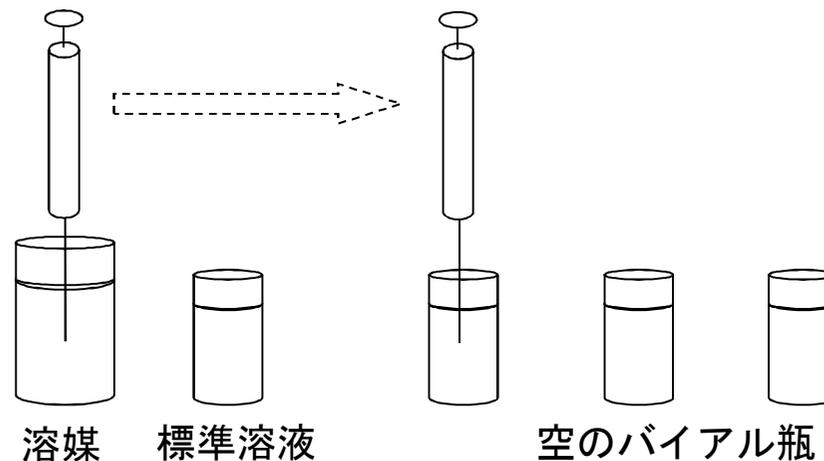
親となる標準溶液と希釈用溶媒と空瓶をオートサンプラーにセットする。

自動作成

- ①各空瓶に適量の希釈用溶媒を注入。
- ②目標とする濃度になるように適量の標準溶液を①で作成した各瓶に添加。
- ③段階希釈は②で自動作成した標準溶液を親と見立てて、さらに①で作成した瓶に適量を注入。

本法では大量注入法を用いているため、100 $\mu$ Lのシリンジを使用している。そのため、10 $\mu$ Lのシリンジでは難しい多量の溶媒を採取し適度に希釈することが可能であった。

## Step1. 溶媒の注入



## Step2. 標準液の添加

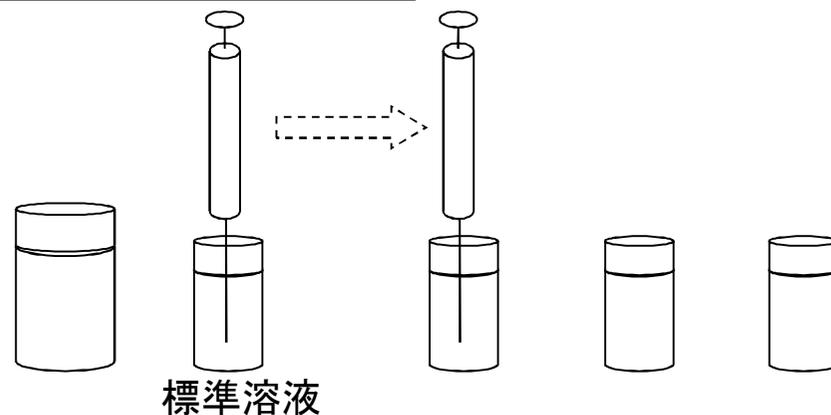


図1. 検量線用標準溶液の自動作成

# 検量線標準液の自動作成の評価

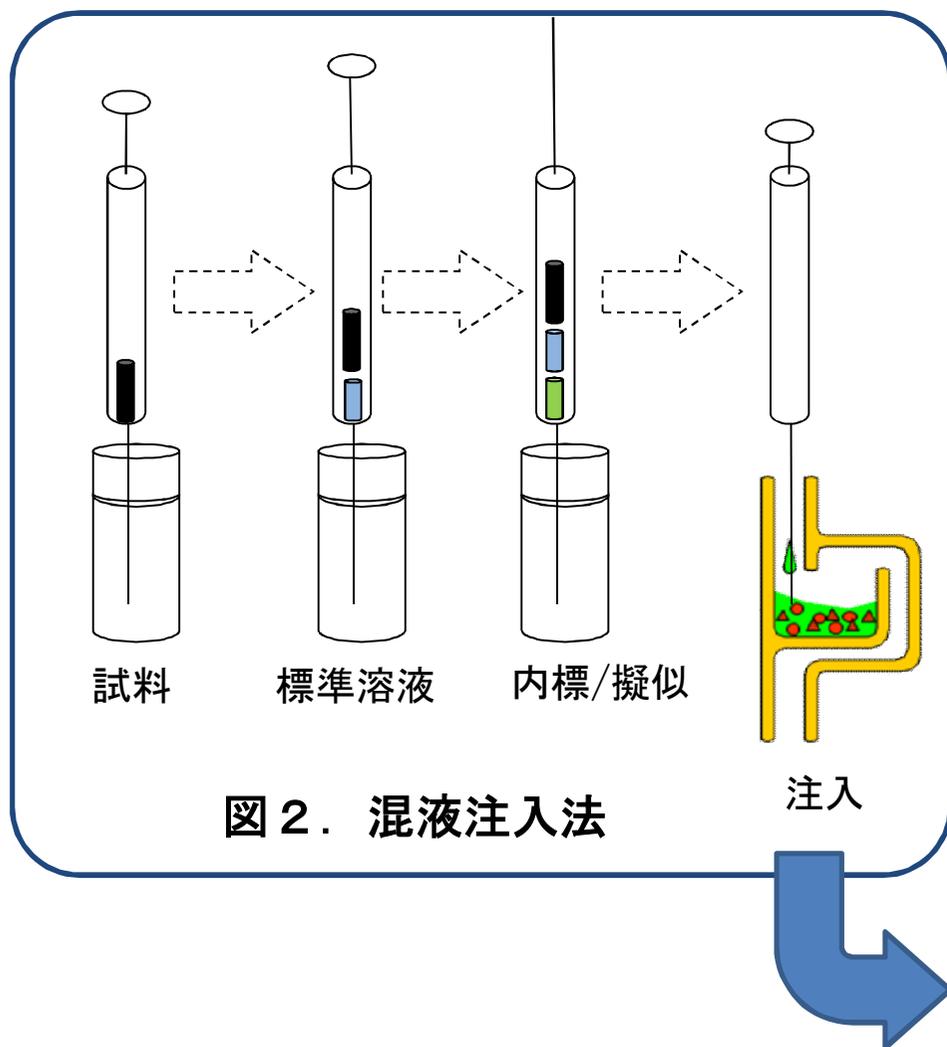
4点(10, 20, 50, 100ppb)検量線においてオートサンプラーによる自動作成と手作業による作成の比較評価を行った。自動作成と手作業による差異は無く、ほぼ同等の面積値および直線性を得ることができた。希釈してさらに希釈する段階希釈による標準溶液の自動作成も成功した。

- 4点濃度の標準液を作成するのに費やした時間は12分であったが、自動であるため効率よい。
- 人による操作ミスや誤差がない
- 試験管などの洗浄器具がなくコンタミの恐れを危惧することがない

表1. 作成した検量線の各面積値比較(テトラクロルビソクス)

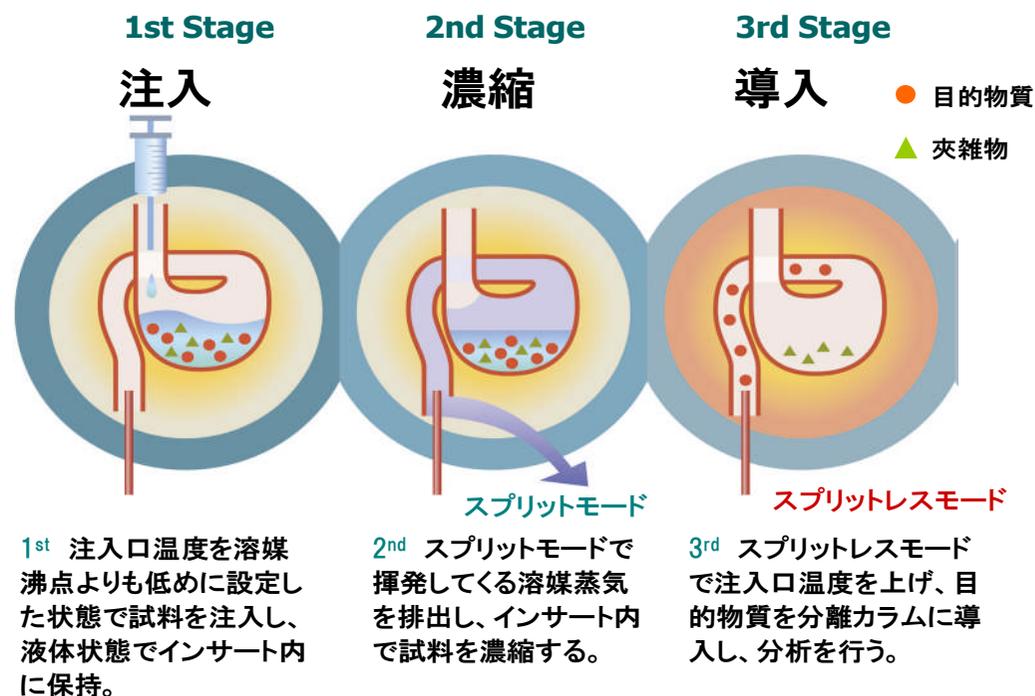
操作	濃度(ppb)			
	10	20	50	100
自動作成	336987	698962	1955493	4444817
手作業	340786	757431	2010396	4515240
自動/手作業	0.989	0.923	0.973	0.984

# 混液注入方法



シリンジに試料(20uL)を吸入し、続けて標準溶液(10uL)を吸入し、さらに疑似マトリックス液(10uL)を吸入し、それら3液をまとめてGC注入口へ注入した。

図3. 大量注入法



# 混液注入法の評価

多機能型オートサンプラーを用いた3液の混液注入によるピーク面積の再現性を評価したところ、いずれもRSD (n=9) は3%未満であった。本法の注入口では胃袋型インサートを用いているため、シリンジで3層に吸引されている液をそのインサートへ注入した際にインサートの胃袋部分でそれらが混液される。そして、大量注入法によりインサート内で濃縮することにより、混液注入が可能となった。得られたピーク形状は良好でリテンションタイムの再現性も良好であった。

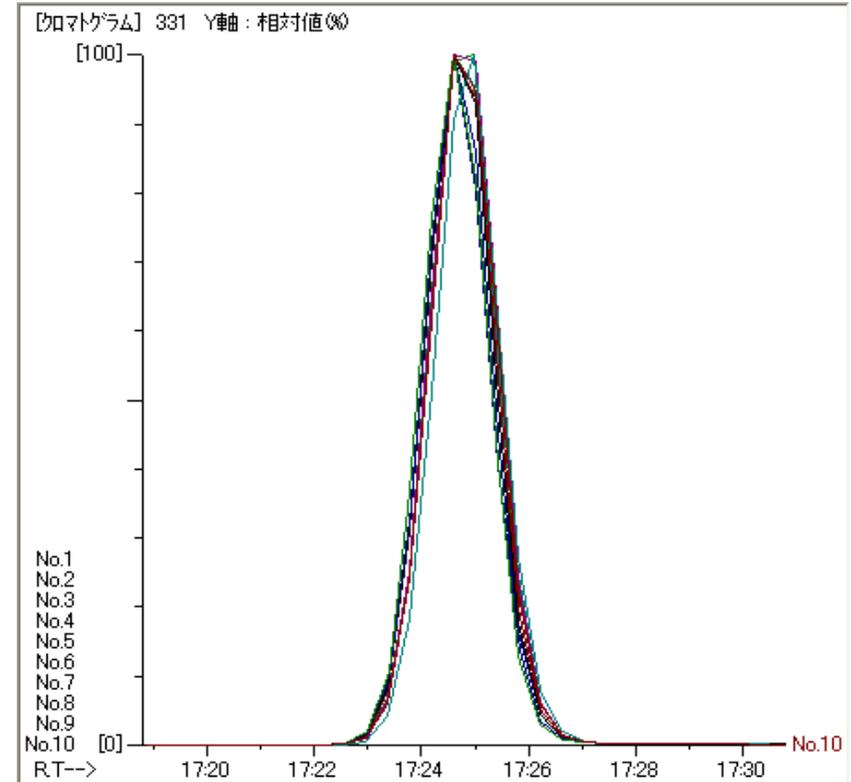


図4. 重ね描きイオンクロマトグラム (n=10, テトラクロルビフェン)

# 実施

未知試料、添加回収試験試料、標準溶液 (0.1ppm)、擬似マトリックス+内部標準液 (PEG300 + Phenanthrene-d)、溶媒をオートサンプラーのトレイにセットし、本法に従い運転した。多機能型オートサンプラーで自動的に5点検量線用標準溶液(2, 4, 10, 20, 40ppb)を作成し、擬似マトリックス+内部標準溶液を付加しながら、混液注入法で測定を行った。前処理後に手を加えることなく自動的にしかも容易に分析が可能であった。

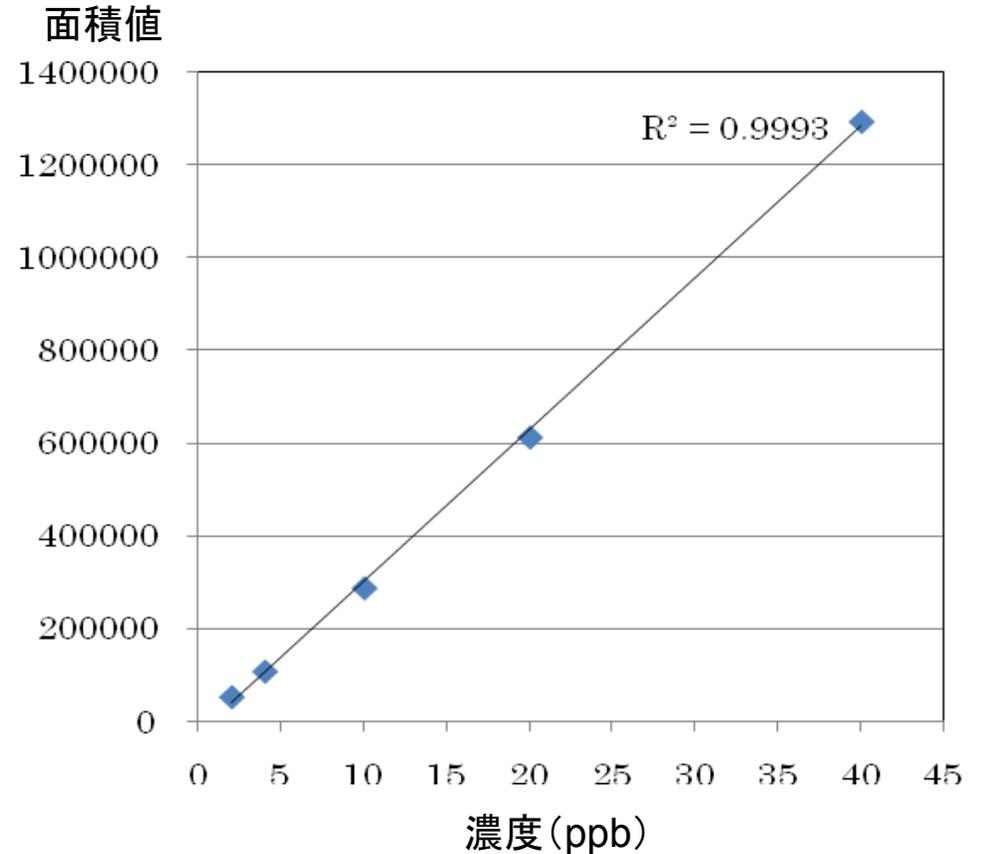


図5. 本法により作成した検量線 (テトラクロルビンホス)

# まとめ

多機能型オートサンプラーと胃袋型インサートを用いたGC大量注入法を組み合わせることにより、**検量線用標準溶液の自動作成**、続けて、**試料と内部標準液や疑似マトリックス液を同時に注入する混液注入法**が可能となった。

前処理後から機器測定にかけるまでの手作業における**簡略化および自動化**が可能となった。

また、混液注入法は従来未知試料へ添加する作業を必要としていた**内部標準法**や**マトリックス検量線**、**疑似マトリックス検量線**、**標準添加法**などの自動化に効力を発揮できると思われる。