

オンラインSPE-LCインターフェース **SPL-W100**

【SPE-LC-LC(MS)システム初公開!】

混合注入バルブMiVSによる

固相抽出装置とLC2台を直列接続.究極の選択性.

1分析で異なる相互作用(逆相/イオン交換など)も.

2022年09月08日
株式会社アイスティサイエンス
佐々野僚一



Beyond your Imagination

AiSTI SCIENCE

本日の内容

1. オンラインSPE-LC/MSシステム
2. オンラインSPE-LC-LC/MSシステム
3. オンラインSPE-LC-GC/MSの紹介

オンラインSPE-LC
インターフェース

SPL-W100

AS
AISTI SCIENCE
Beyond your Imagination





前処理ロボット



送液ポンプ
ユニット

SPL-W100



特許登録

Flash-SPE

For Online SPE-GC

(固相ミニカートリッジ)

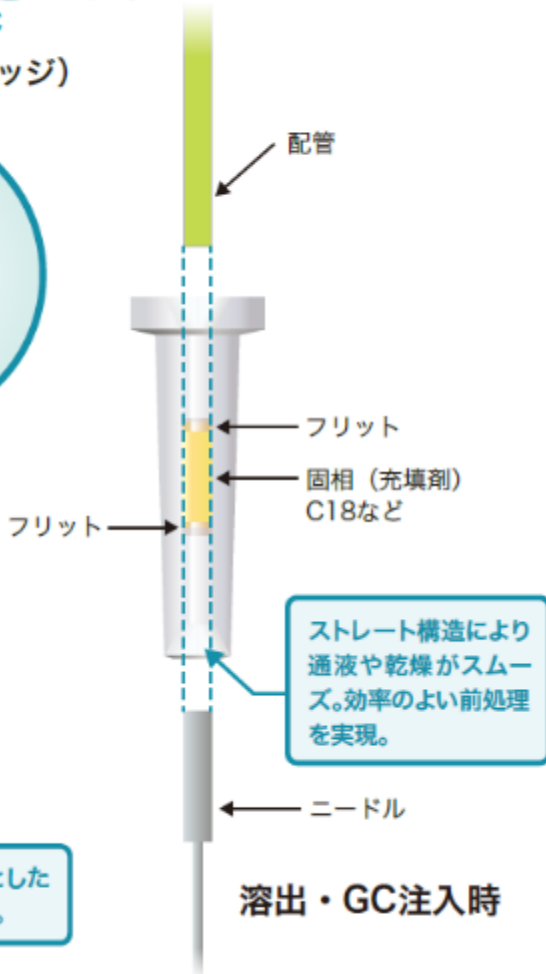


※原寸大

連結機能



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。



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



オンラインSPE-LC/MSシステム

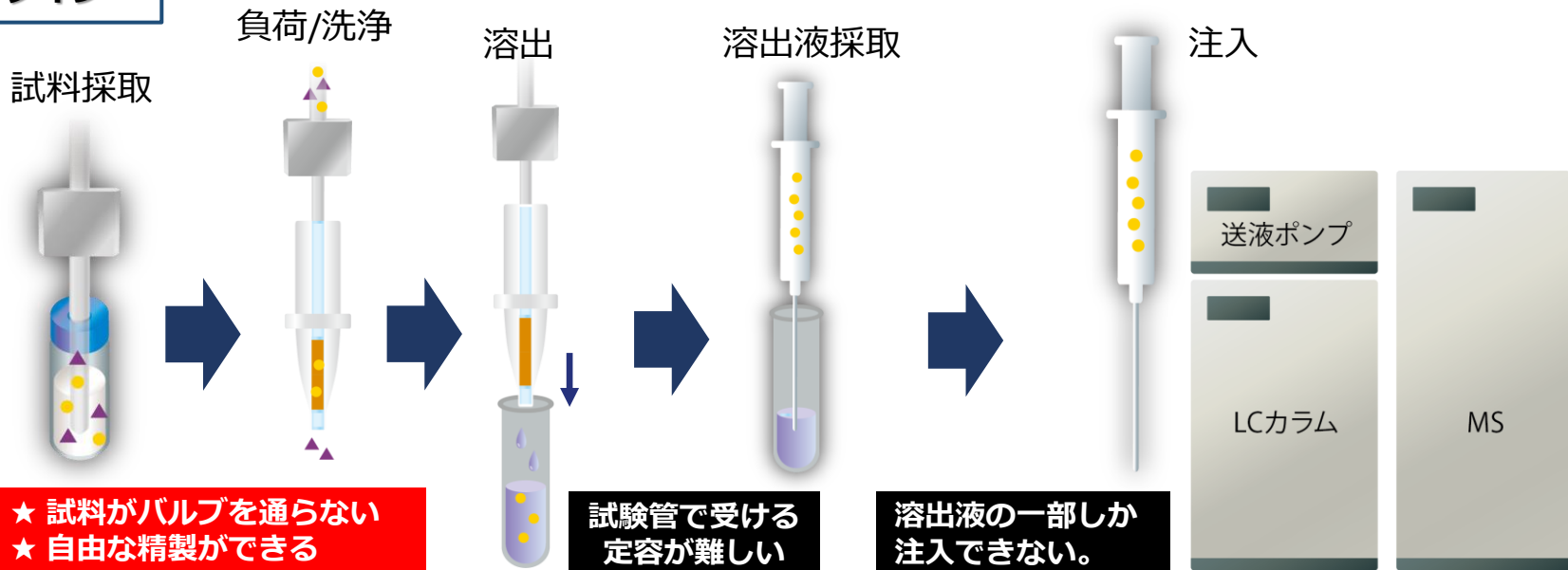


「試料」を本システムにセットするだけ。

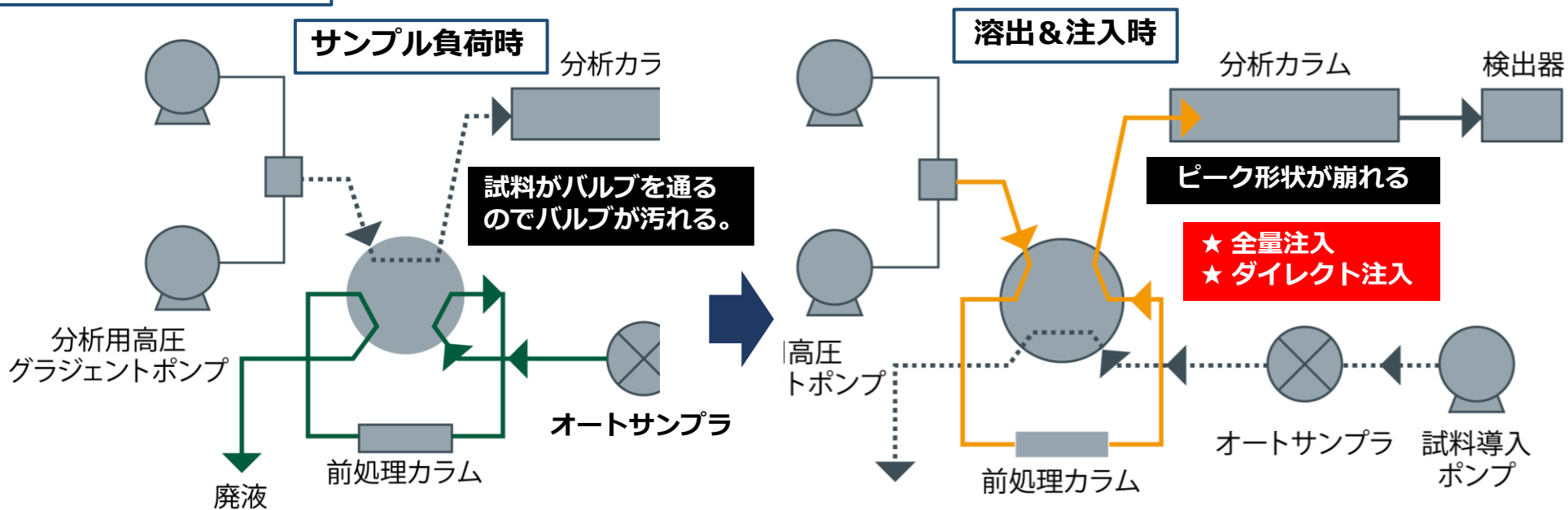
前処理（固相抽出）からLC/MS測定まで

完全自動化

■ オフラインタイプ



■ オンラインタイプ

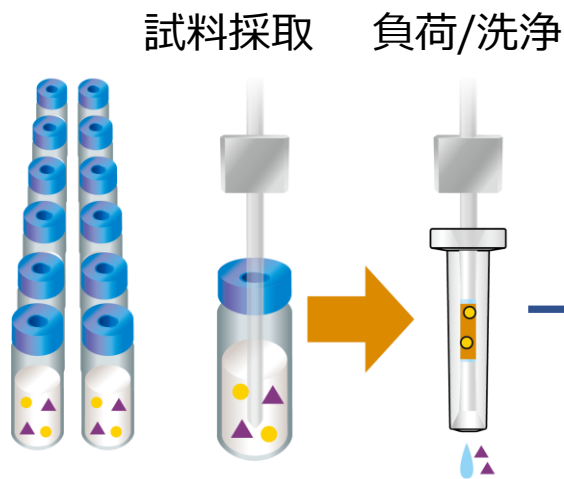




ハイブリッドオンラインSPE-LC

従来のオフライン/オンラインのメリットを融合

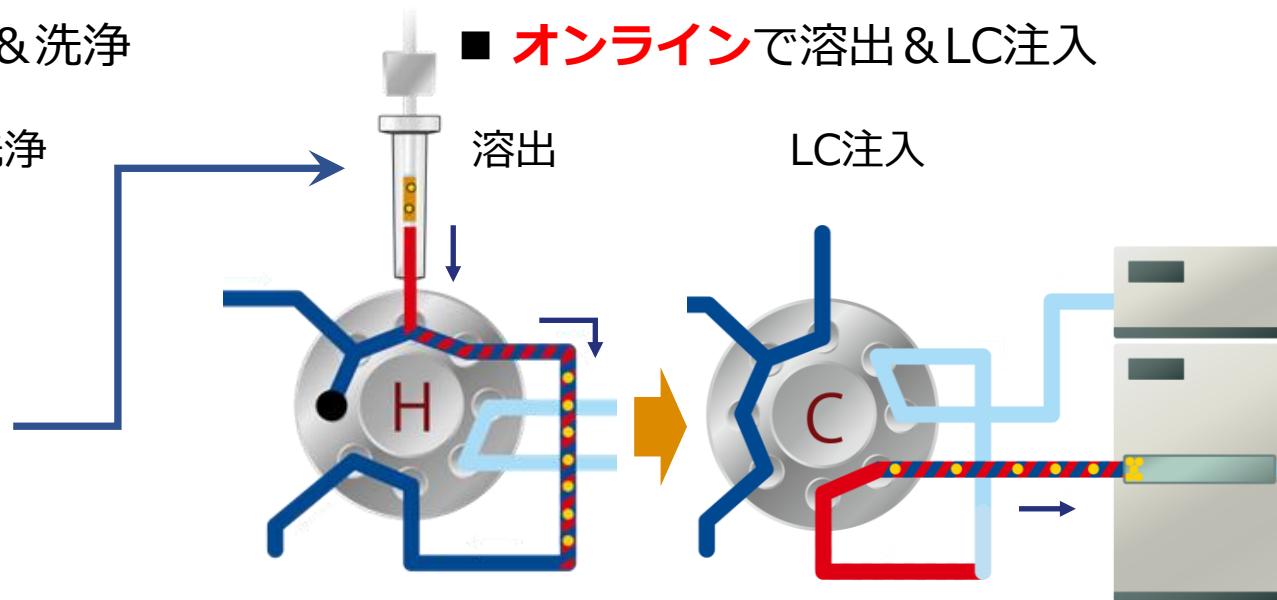
■ オフラインで試料負荷 & 洗浄



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。

■ オンラインで溶出 & LC注入



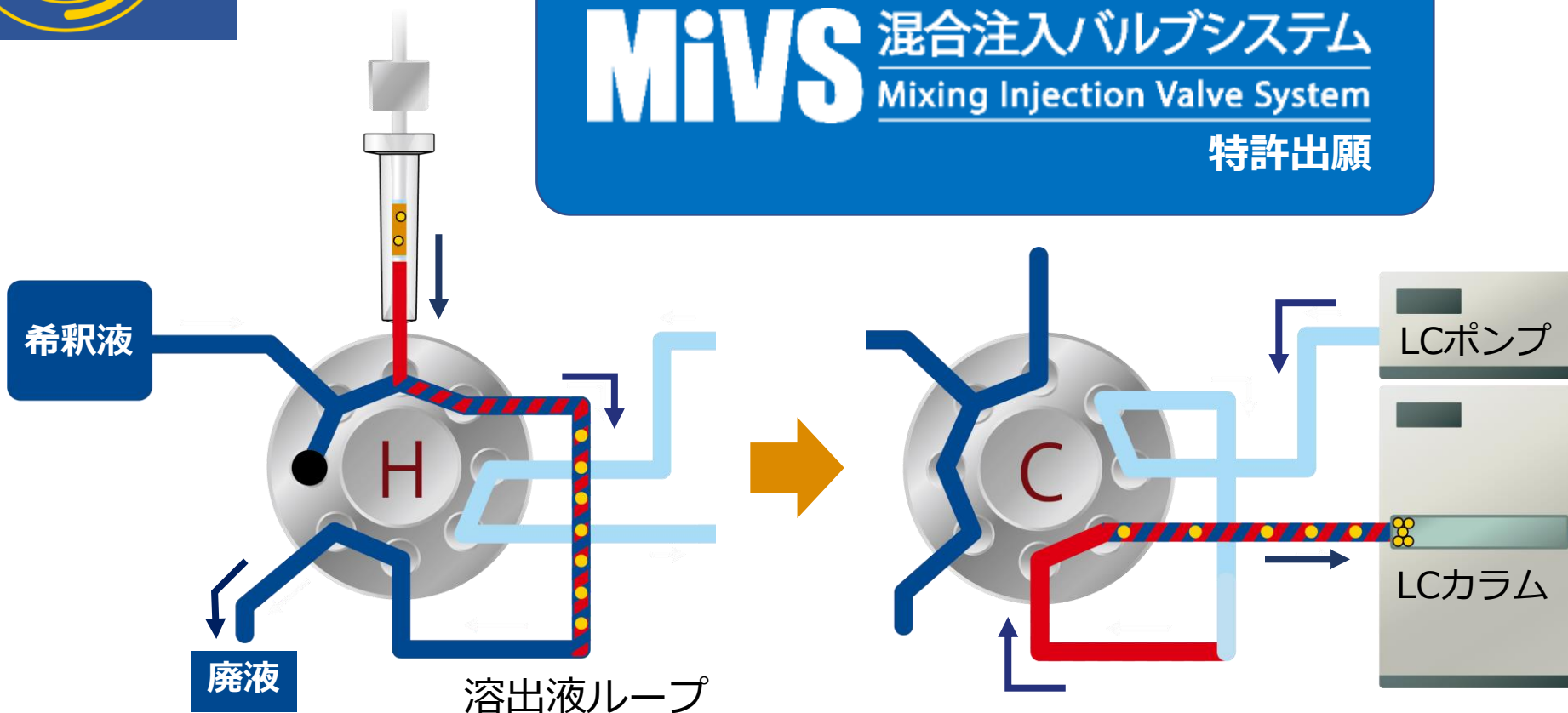
オンラインのメリット

- ・ 固相からの溶出液をLCへ全量導入による高感度化。
- ・ 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必要としない。



MiVSによるオンライン化

MiVS 混合注入バルブシステム
 Mixing Injection Valve System
 特許出願



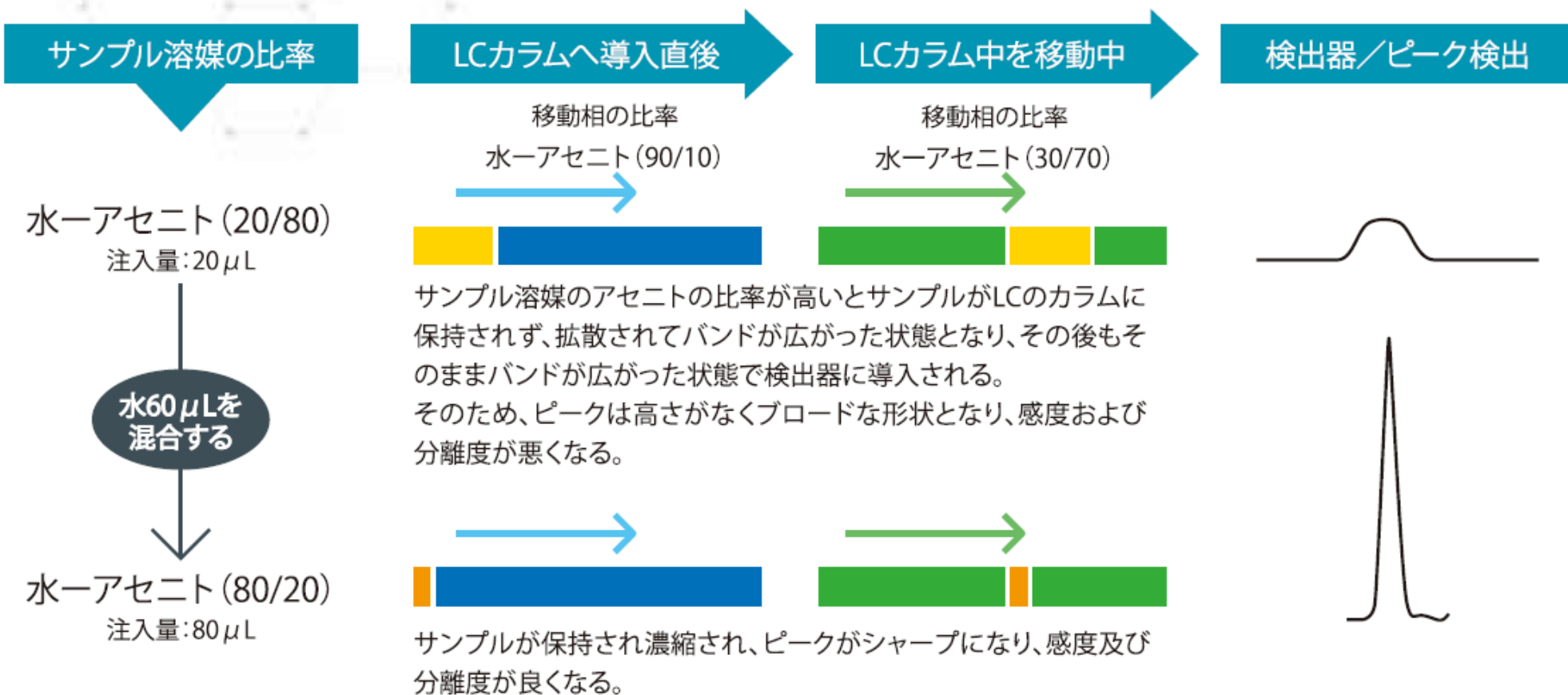
★★★ 溶出液と希釈液を
 ループ内で均一に混合

★★★ ループ内の目的物質を
 全量LCへ注入

MiVS 混合注入バルブシステム

Mixing Injection Valve System

LCカラムの先端濃縮によるシャープなピーク形状



固相抽出によるメリット

C18精製によるLC分析カラムの負担軽減

固相C18を用いない場合



固相C18による精製の場合



ACN : 水 (4 : 1)



無極性
夾雑物

LCで使用されている分離カラムは「ODS」で、固相C18と同じ充填剤。
予め固相C18で精製することでLCカラムの負荷を防ぐ。

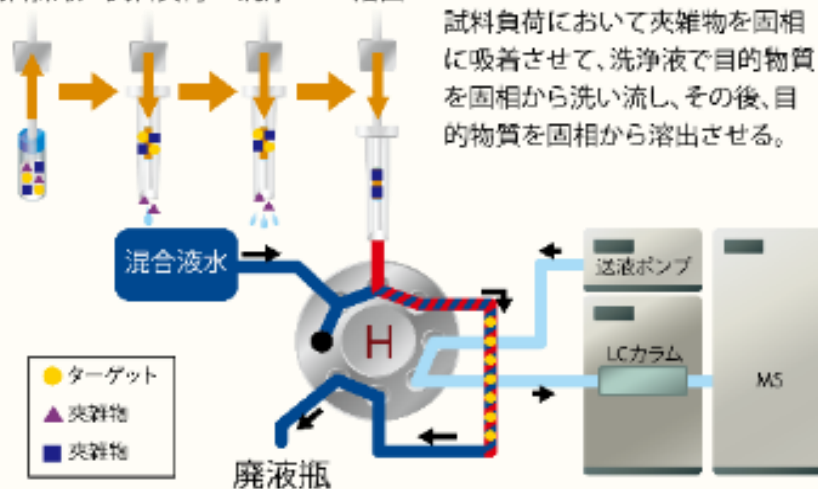
- メリット
- HPLCカラムの劣化を防ぐ
 - ピーク形状の維持
 - 分析時間の短縮

固相抽出によるメリット

- LC-MSMSのメンテナンス頻度が下がる。
- 夾雑物を少なくすることで、LC-MSMSに与える影響を軽減し分析精度を維持する。
 - HPLCカラムの劣化を抑えられ、ピーク形状を維持することができる。
 - MSの劣化を抑えられる。
 - イオン化阻害やイオン化促進などの影響を軽減。
- 微量分析においては固相での濃縮量（負荷量）を増加することで、高感度な分析が可能となる。
- 固相の濃縮に伴い増加した夾雑物は固相抽出の精製により除去することが可能。
- HPLCにおいて夾雑物を追い出す時間を短縮することが可能となり、測定時間を短縮できる。
- 夾雑物の影響がなくなることで、解析時間が短縮できる。
- 夾雑物を少なくすることで、誤って同定してしまうことを防ぐことができる。

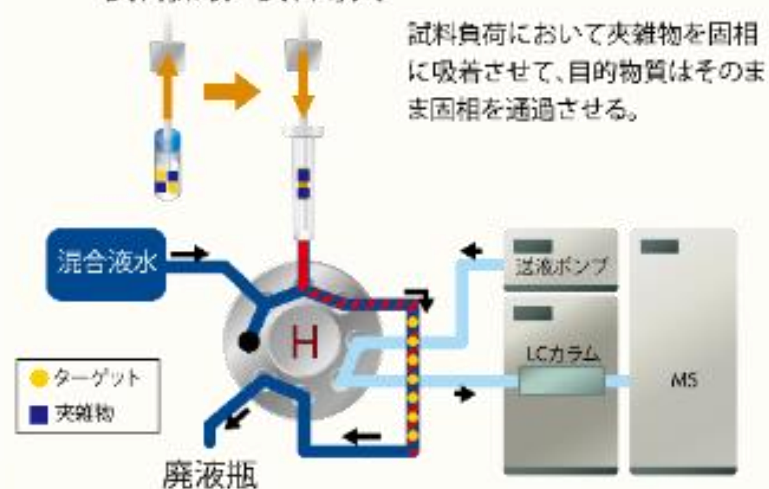
■ 保持+精製

試料採取 試料負荷 洗浄 溶出

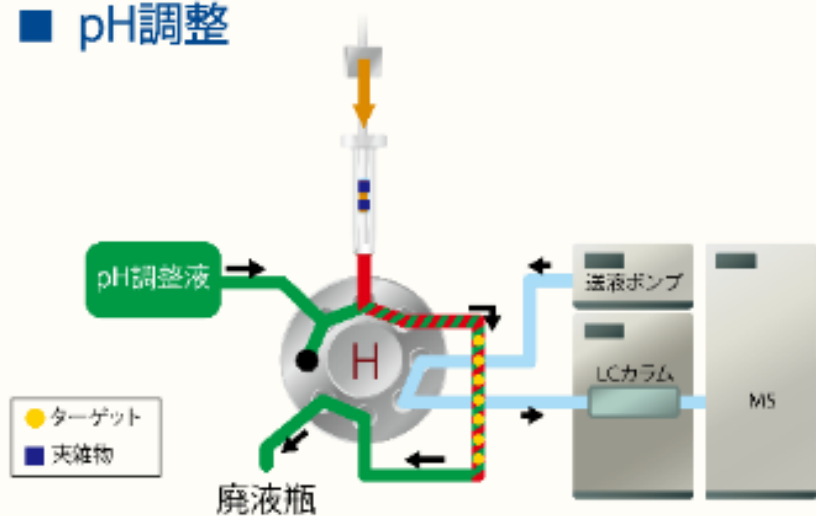


■ 精製

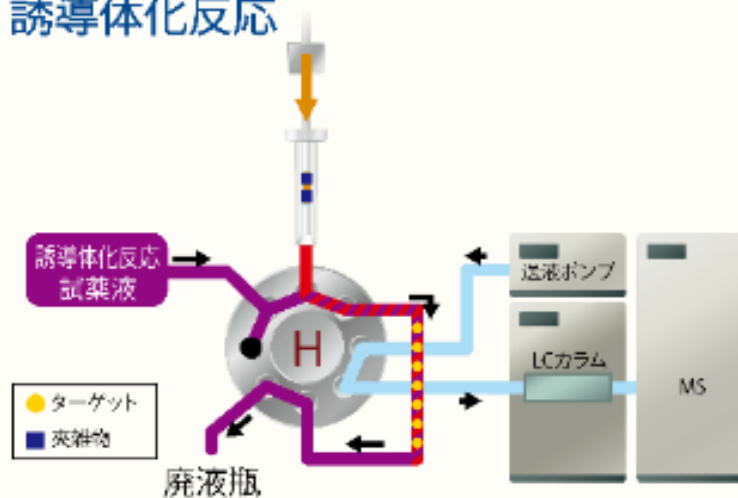
試料採取 試料導入



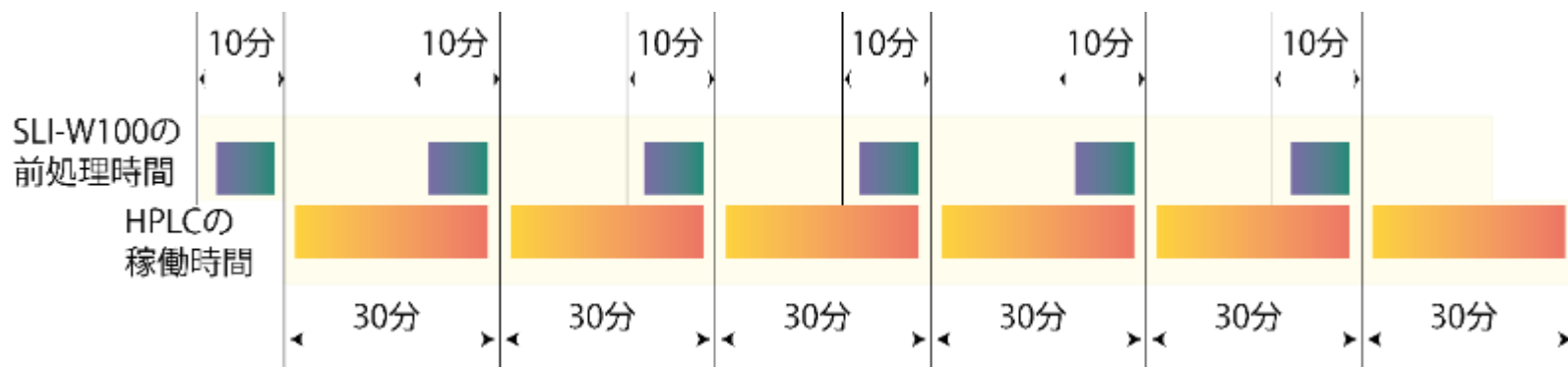
■ pH調整



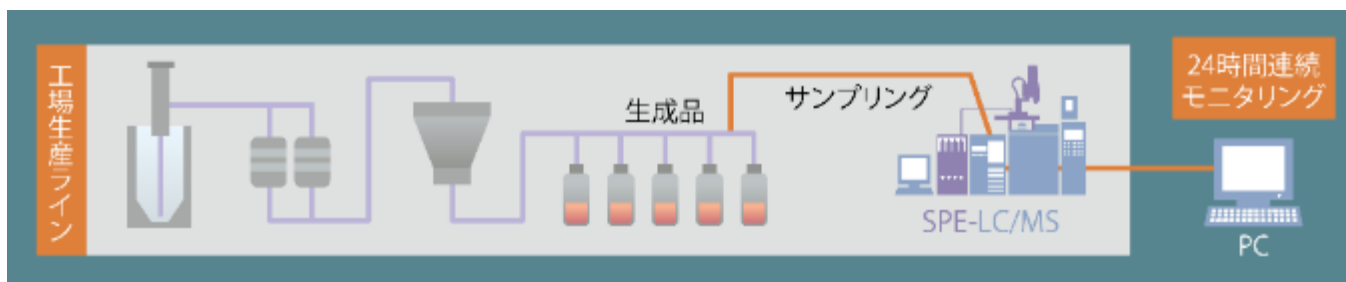
■ 誘導体化反応



分析サイクル時間



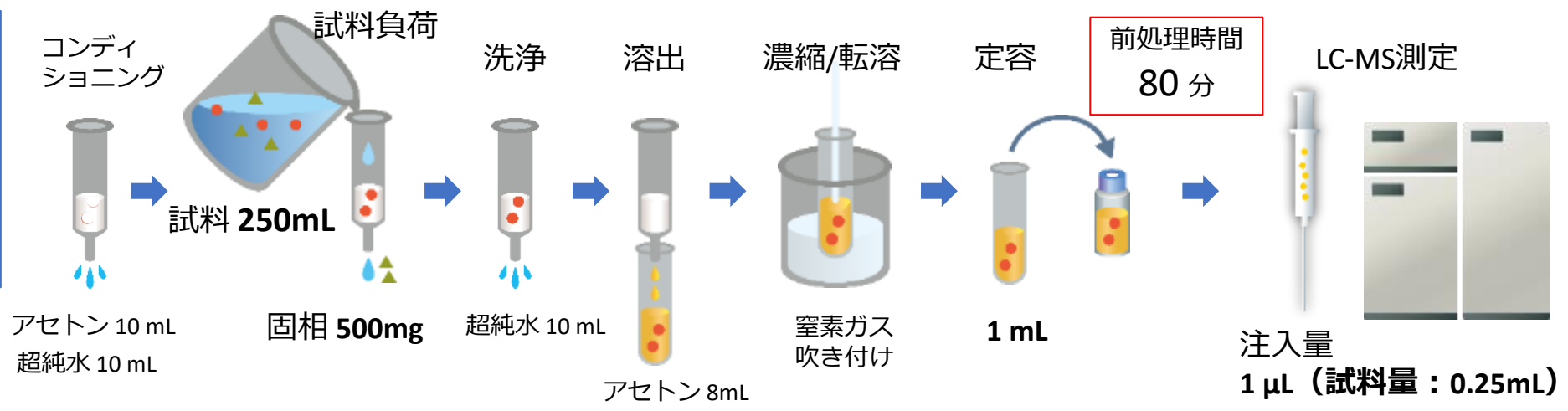
工場生産ラインなど24時間体制でオンラインモニタリング



工場の各生産ラインや各工程における製品・生成物のチェックや品質管理、排水チェックなど危機管理としても有効です。

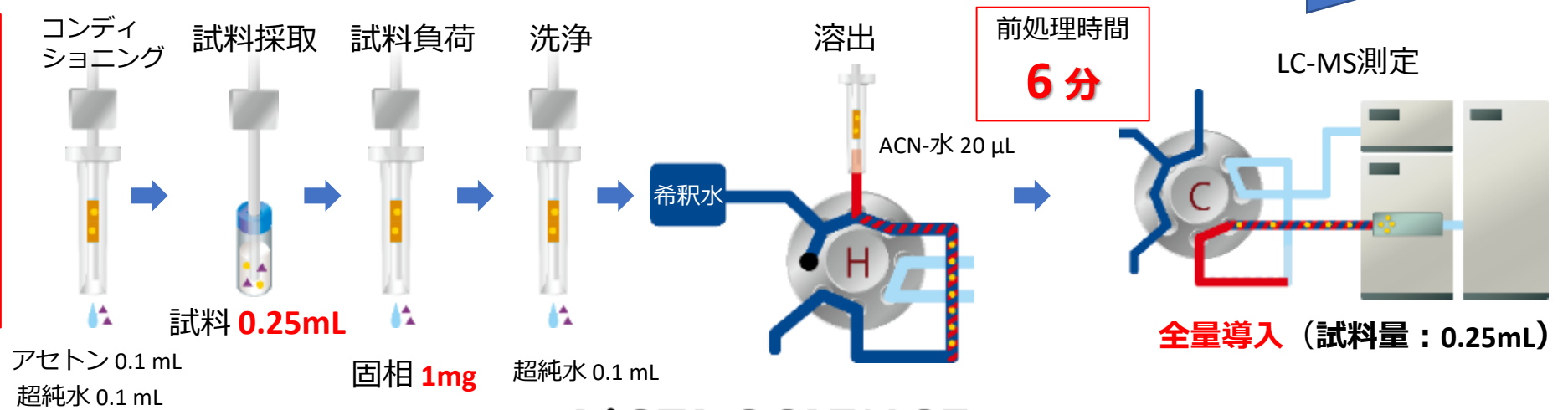
河川水中のネオニコチノイド分析

従来法



試料をセットするだけで、前処理から測定まで**全自動**

本法



添加回収試験：回収率と再現性

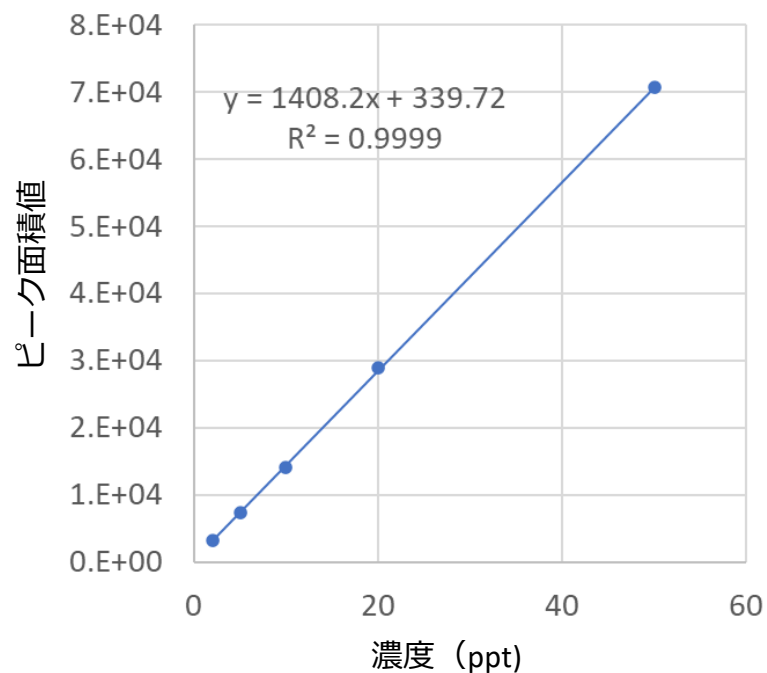
河川水に各農薬を10pptになるように添加して、本システムで添加回収試験を行った。

NO.	成分名	河川水, 10ppt 添加, ピーク面積値							RSD %	回収率 %
		1	2	3	4	5	6	Ave.		
1	Nitenpyram	114,371	108,447	100,857	102,730	109,253	105,747	106,901	4.6	91
2	Thiamethoxan	15,295	15,282	11,831	14,101	15,157	16,181	14,641	10.4	116
3	Imidacloprid	24,911	22,741	22,148	22,380	23,060	23,131	23,062	4.3	108
4	Clothianidin	33,644	36,114	33,552	33,385	35,224	32,348	34,045	4.0	124
5	Acetamiprid	109,719	99,658	104,738	107,115	105,946	102,750	104,988	3.3	96
6	Thiacloprid	128,199	133,633	133,158	130,063	131,737	125,731	130,420	2.3	98

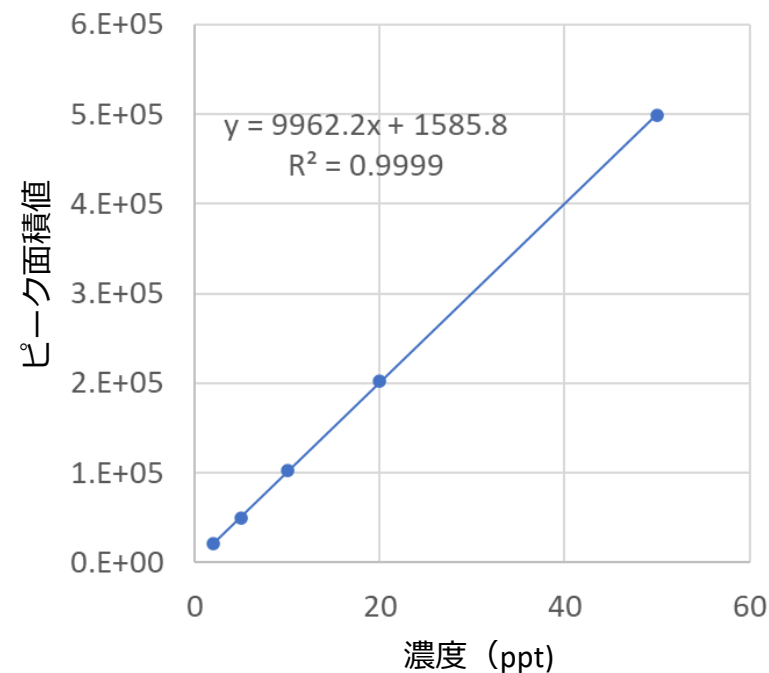
※内標による補正は行っていません。

※ClothianidinとAcetamipridが河川水から検出されたため、回収率は差し引いて算出しています。

精製水添加による検量線



Clothianidin

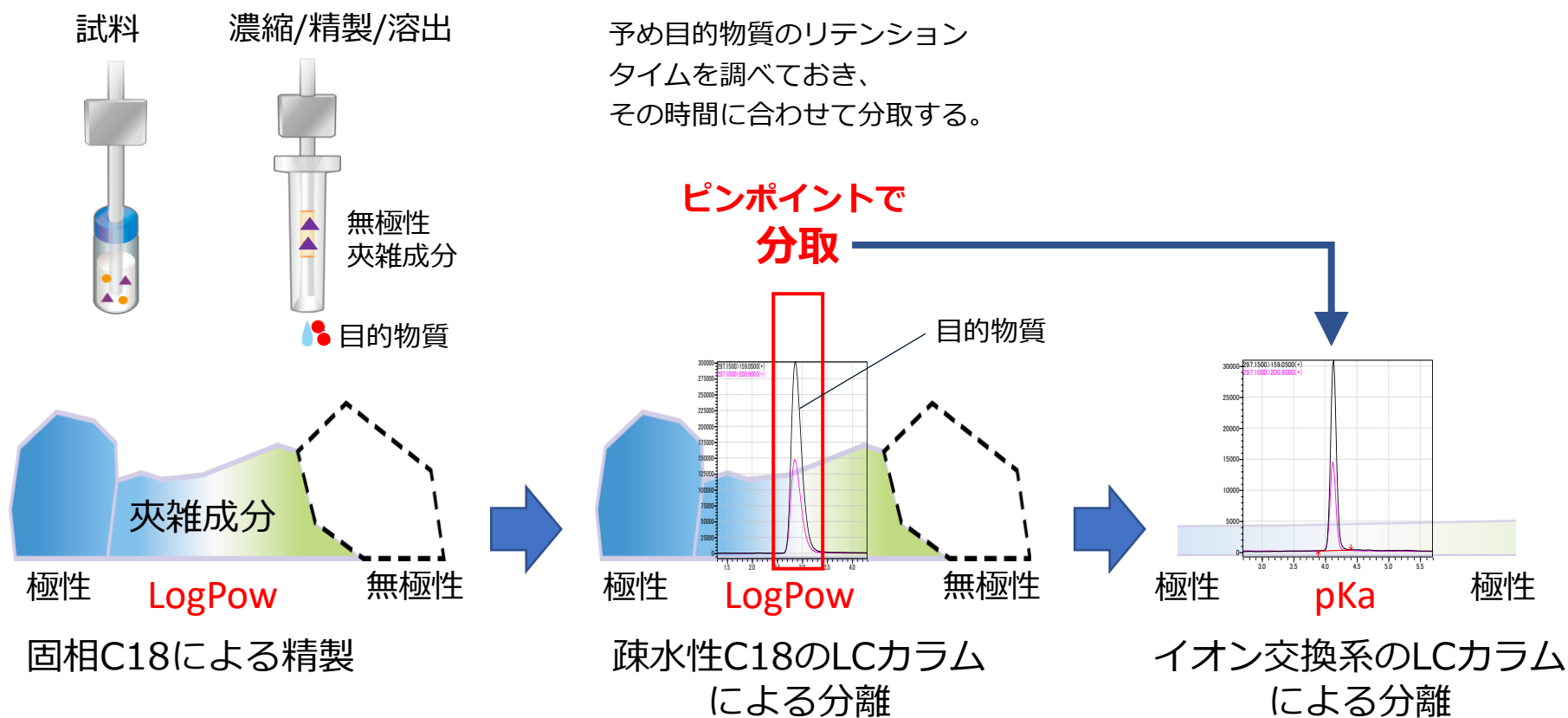


Acetamiprid

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。

オンラインSPE-LC-LCの概念

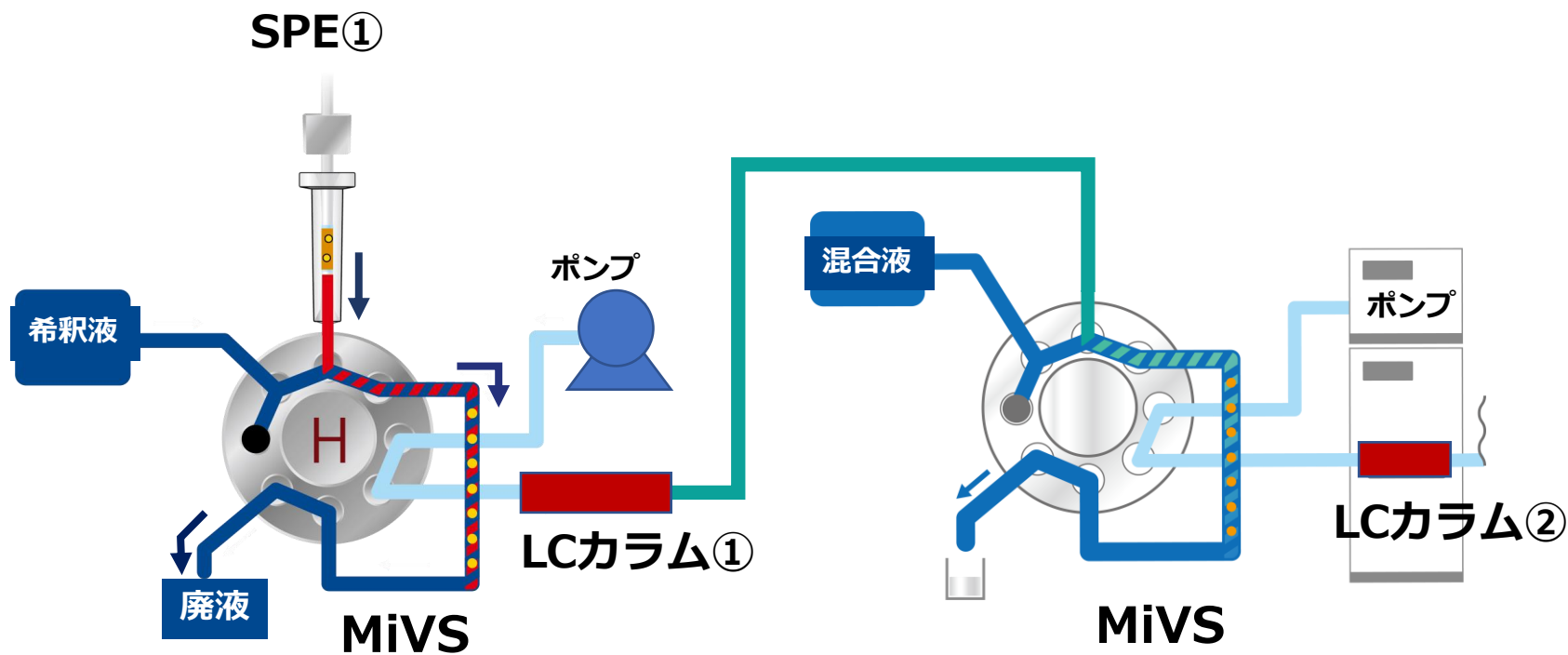
SPE → **LC (逆相)** → **LC (イオン交換系)**



オンラインSPE-LC-LCシステム

MiVSによるオンライン化

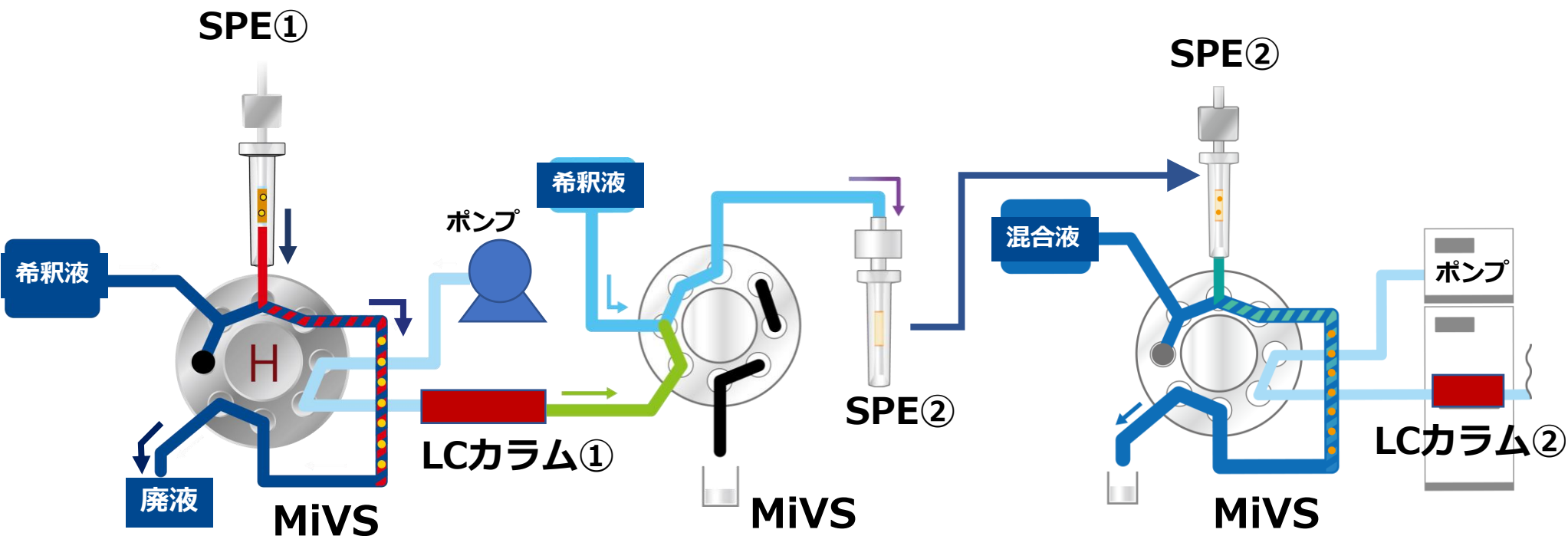
MiVS 混合注入バルブシステム
 Mixing Injection Valve System
 特許出願



オンラインSPE-LC-SPE-LCシステム

MiVSによるオンライン化

MiVS 混合注入バルブシステム
 Mixing Injection Valve System
 特許出願



尿中代謝物の分析

SPE : Flash-SPE C18

LCカラム① : Inertsil ODS-3, 3 μ m, 2.1mm x 75 mm

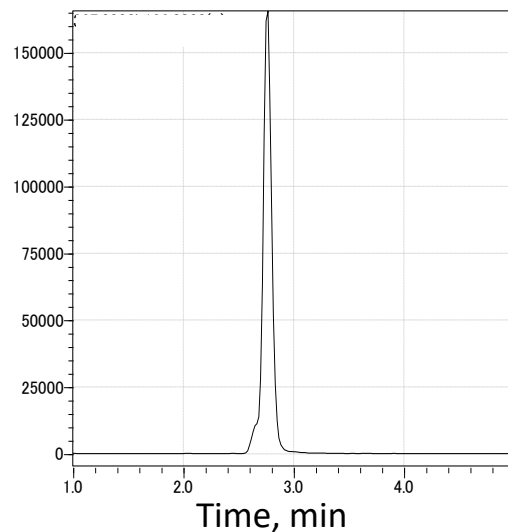
LCカラム② : InertSustain AX-C18 5 μ m, 2.1mm x 100 mm

分析時間 : 15分

試料処理 : 尿10 μ Lを10%アセトニトリル-水990 μ Lに添加

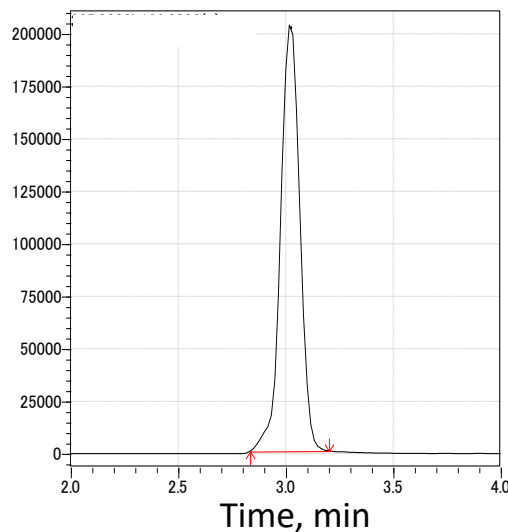
固相負荷量 : 20 μ L

水添加_代謝物-安定同位体



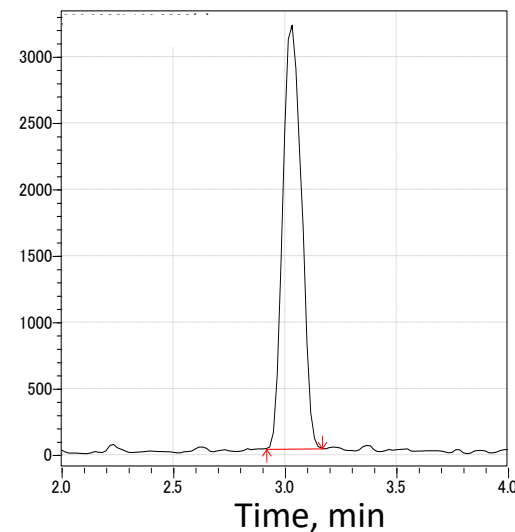
オンラインSPE-LC/MSによる
LCカラム①のリテンションタイム確認のクロマトグラム

水添加_代謝物-安定同位体



オンラインSPE-LC-LC/MS
によるクロマトグラム

尿中代謝物



オンラインSPE-LC-LC/MS
によるクロマトグラム

オレンジ中 イマザリル(農薬)の分析

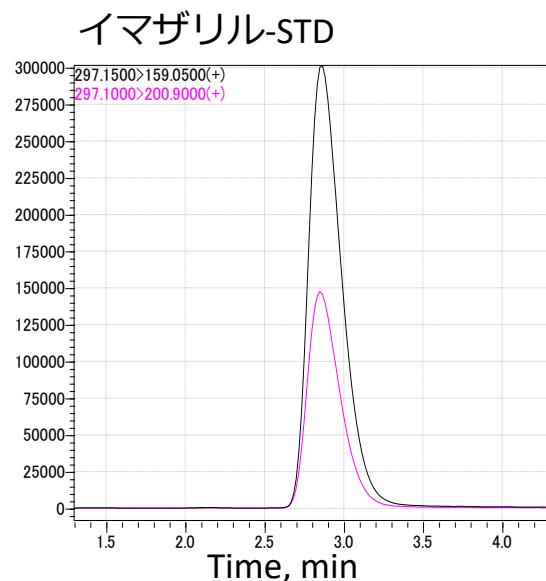
SPE : Flash-SPE C18

LCカラム① : Inertsil ODS-3, 3um, 2.1mm x 75 mm

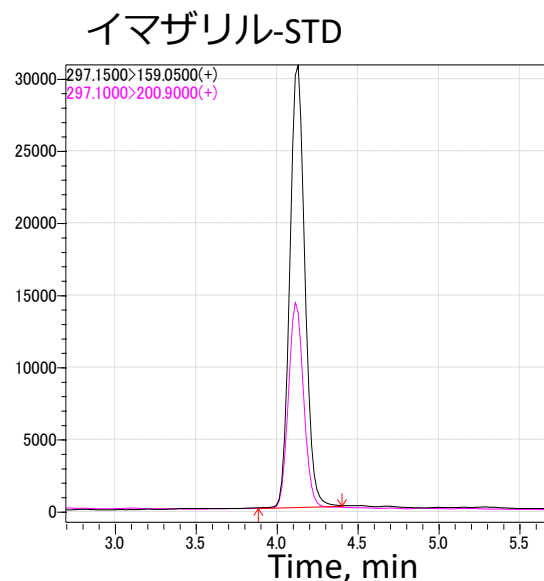
LCカラム② : InertSustain AX-C18 5um, 2.1mm x 100 mm

分析時間 : 15

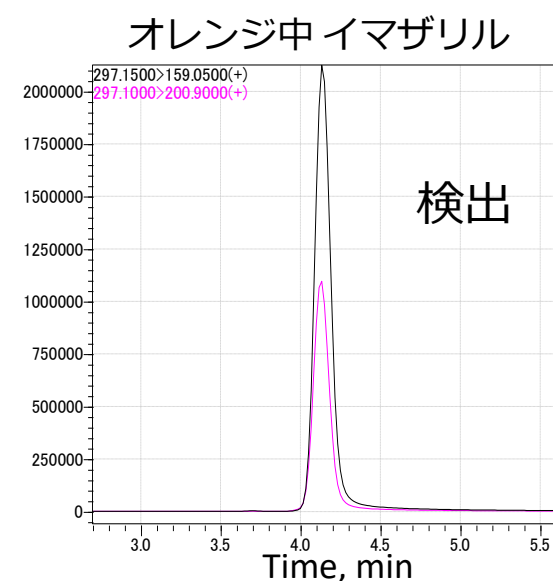
固相負荷量 : オレンジ抽出液20μL



オンラインSPE-LC/MSによる
LCカラム①のリテンションタイム確認のクロマトグラム



オンラインSPE-LC-LC/MS
によるクロマトグラム



オンラインSPE-LC-LC/MS
によるクロマトグラム

オンラインSPE-LC-GC/MSの紹介

固相抽出のメリット

SPE (固相抽出装置)

試料の採取



試料負荷溶出



無極性



固相によるクリーンアップ効果

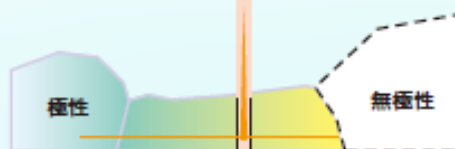
LC カラムにダメージを与えるような夾雑物を予め固相で除去します。また、固相で濃縮することで高感度分析が可能になります。

逆相HPLC-GCシステムのメリット

逆相 HPLC (分画装置)

分取

ピンポイントで分取

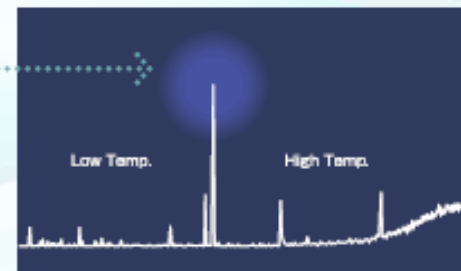


溶解度、極性、Log Pow

逆相 HPLC によるクリーンアップ効果

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。

GC (測定装置)

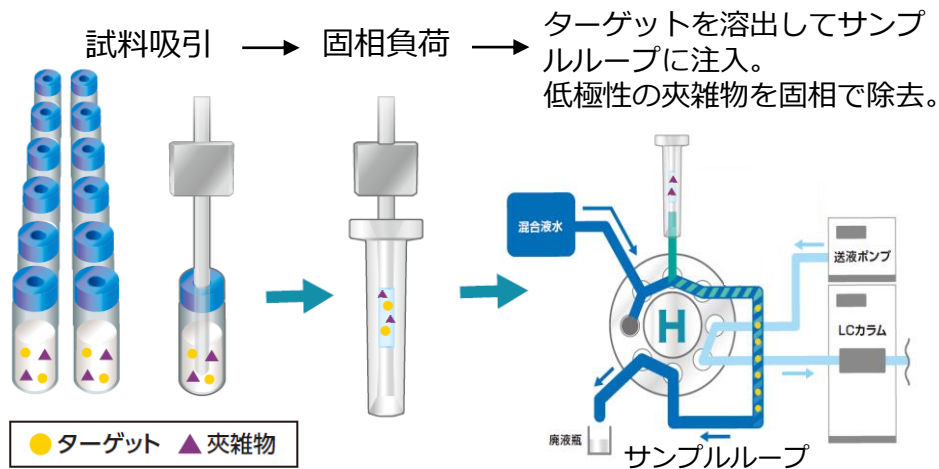


温度、沸点

GC による高い分離機能

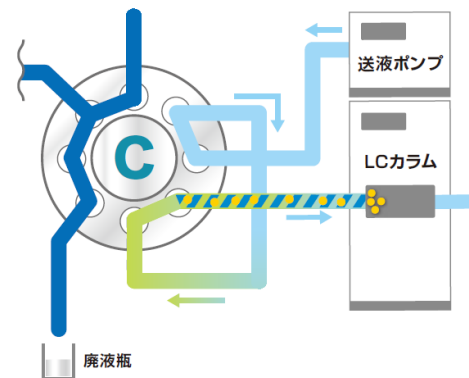
SPE-LC-SPE-GC/MSシステムのフロー図

① 固相抽出(LC分画前)



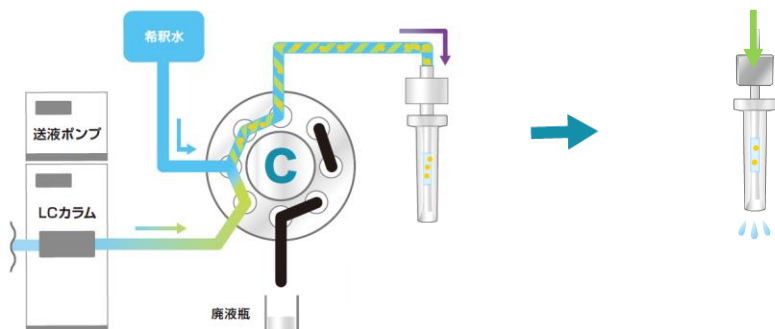
② LC分離

バルブを切り替え、ループ内の試料をLCカラムへ導入。
ターゲットをLCで分離する。



③ 固相抽出(LC分取後)

ターゲットが溶出されたら、混合注入バルブ内で希釈水と混合し、溶媒濃度を下げ、固相へ保持させる。 → 窒素パージにより固相を乾燥。



④ GC/MS測定

溶出溶媒を流し、固相からの溶出とGC注入を同時に行う (溶出溶媒約40μL大量注入)。

