

自動前処理オンライン SPE-GC/MS システムの開発

○佐々野僚一¹, 大崎秀介², 内田滋¹, 船倉洋¹

(¹アイスティサイエンス, ²和歌山県工業技術センター)

【はじめに】

近年、固相抽出方法を用いた前処理方法の増加に伴い、自動前処理装置も増加してきた。しかしながら、自動前処理で固相から溶出した液を定容し、バイアルに移し換えなければならないため、そこで人が介在することになる。そこで本研究では固相から溶出した液の全量を GC/MS へオンラインで注入することで前処理から測定まで完全な自動分析装置となるオンライン SPE-GC/MS システムの開発を目的とした。

【方法】

試料：ダイアジノン-d 体を試料中濃度 1ppb になるように超純水に添加した。

ミニ固相カートリッジ：Flash-SPE C18-5mg (アイスティ社製)

測定装置：GC 大量注入装置：LVI-S250 (アイスティ社製)、GC/MS：Agilent7890A/5975C

前処理方法：ミニ固相カートリッジをアセトン/ヘキサン、アセトン、水の順にコンディショニングし、試料水 0.5mL を通水後、超純水で洗浄し、窒素ガスで 30 秒間乾燥し、水分を除去した。そのミニ固相カートリッジに配管とニードルをロボットアームにより直接連結させ、そのままニードルを注入口へ挿入した。アセトン/ヘキサン 40 μ L で固相に保持した目的成分を溶出させながら、その溶出液の全量を GC/MS へ注入した。

注入方法：GC 注入口装置は胃袋型のインサートを備えており、注入段階では溶媒の沸点より低い温度に設定し、注入された溶出液を一旦そのインサート内に液体状態で保持させながらスプリットパージモードで気化溶媒を排出させ、インサート内に目的物質を濃縮させた。溶媒排出後、スプリットレスモードで注入口温度を上げ、目的物質を GC カラムへ導入して測定した。

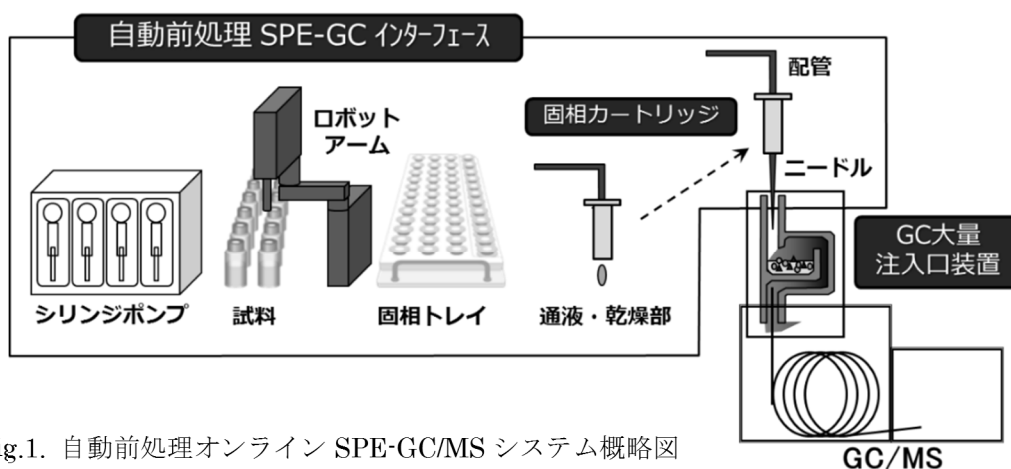


Fig.1. 自動前処理オンライン SPE-GC/MS システム概略図

Development of online Solid Phase Extraction – GC/MS system

○Ryoichi Sasano¹, Syusuke Osaki², Shigeru Uchida¹, Hiroshi Funakura¹

¹AiSTI SCIENCE Co., Ltd. ²Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture

【結果と考察】

本システムは目的成分を保持させたミニ固相カートリッジにロボットアームを用いて配管とニードルを直接連結させる技術と目的成分を固相から溶出させながら GC へ直接注入する技術と注入された溶出液を受け入れる GC 大量注入法の技術により、オンライン SPE-GC を達成することができた。

1. 添加回収試験：ダイアジノン-d10 の 20ppb 標準溶液（アセトン/ヘキサン） 25 μ L を直接 GC/MS に注入して得られたピーク面積値（絶対量：500pg）とダイアジノン-d10 の 1ppb 試料水 0.5mL を本システムで測定して得られたピーク面積（絶対量：500pg）から回収率を導いた。その結果、回収率は 94% で良好な結果を得ることができた。

2. 再現性：試料水 1ppb を本システムで 5 回連続で測定して得られたピーク面積値の再現性は R.S.D. が 3% (n=5) で良好な結果を得ることができた。またその時の定量イオン (mz=314) の重ね描きイオンクロマトグラムを Fig.2. に示す。きれいなピーク形状で、リテンションタイムもずれがなく、良好な結果を得ることができた。

3. 検量線：試料水中濃度が 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0ppb になるようにダイアジノン-d10 を超純水に添加して調製した。本システムでそれぞれを測定し検量線を作成した。その検量線を Fig.3. に示す。相関係数 0.99987 で、直線性のある良好な結果を得ることができた。これにより、標準水溶液を用いて本システムで検量線を作成することが可能であることが分かった。

4. 前処理時間：水中農薬分析の従来法の場合、試料水 500mL を固相 500mg に負荷して、30 分かけて乾燥させて、溶媒で溶出後、窒素ガスバージで濃縮し、1mL に定容し、その内の 1 μ L を GC/MS に注入し測定している。本法では固相に保持した目的成分の全量を GC へ注入できることから、試料水を 0.5mL に少量化でき、それに伴い固相も 5mg で十分保持が可能であり、30 秒で乾燥させ、定容することなく、溶出しながら全量を注入した。そのため、従来法は 2 時間以上かかっていた前処理が本法では 10 分以下となり、さらに GC/MS との並行処理することで連続的に効率的に分析することができた。

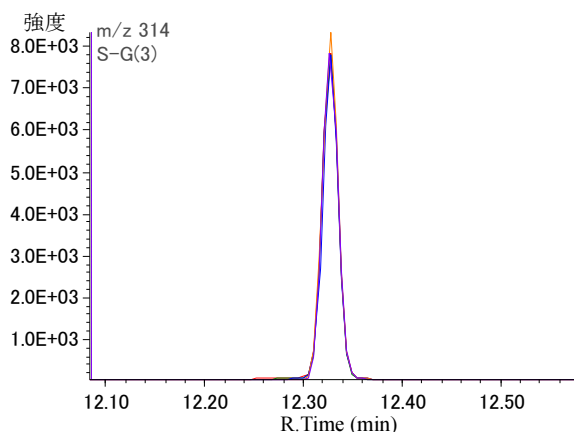


Fig.2. 本システムによる 5 回連続測定の上重ね描き定量イオンクロマトグラム

検量線:直線
面積(比率)=17454.070227*Q+802.026486
相関係数=0.9998767

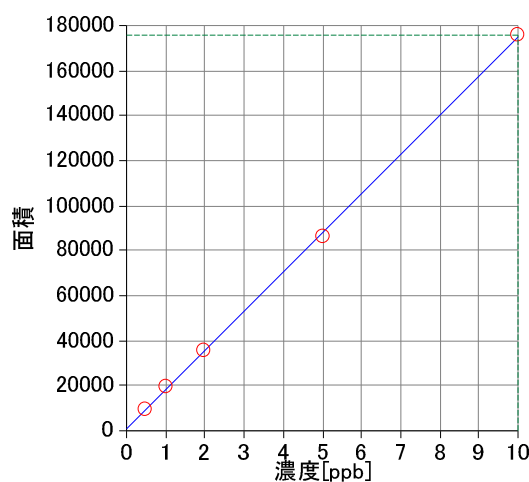


Fig.3. 本システムによる検量線と相関係数

【結論】

これらにより、開発した自動前処理オンライン SPE-GC/MS システムに試料をセットさえすれば、前処理から測定までの”完全”な自動分析が可能となった。これまで前処理後はバイアル瓶に検液を移し換える作業などを行っていたが、本システムでは人による作業工程を省くことが可能になった。

「自動前処理オンラインSPE-GC/MS システムの開発」

○佐々野僚一¹，大崎秀介²，内田滋¹，船倉洋¹

¹株式会社アイスティサイエンス，²和歌山県工業技術センター



Beyond your Imagination

AiSTI SCIENCE

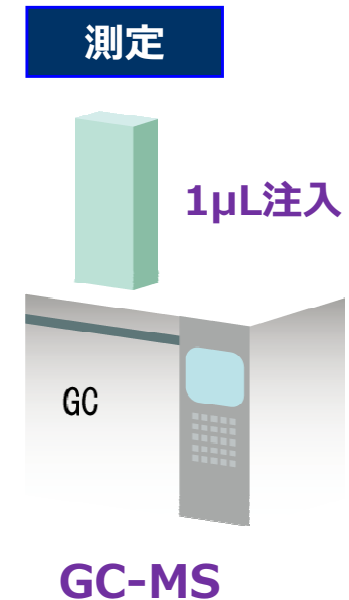
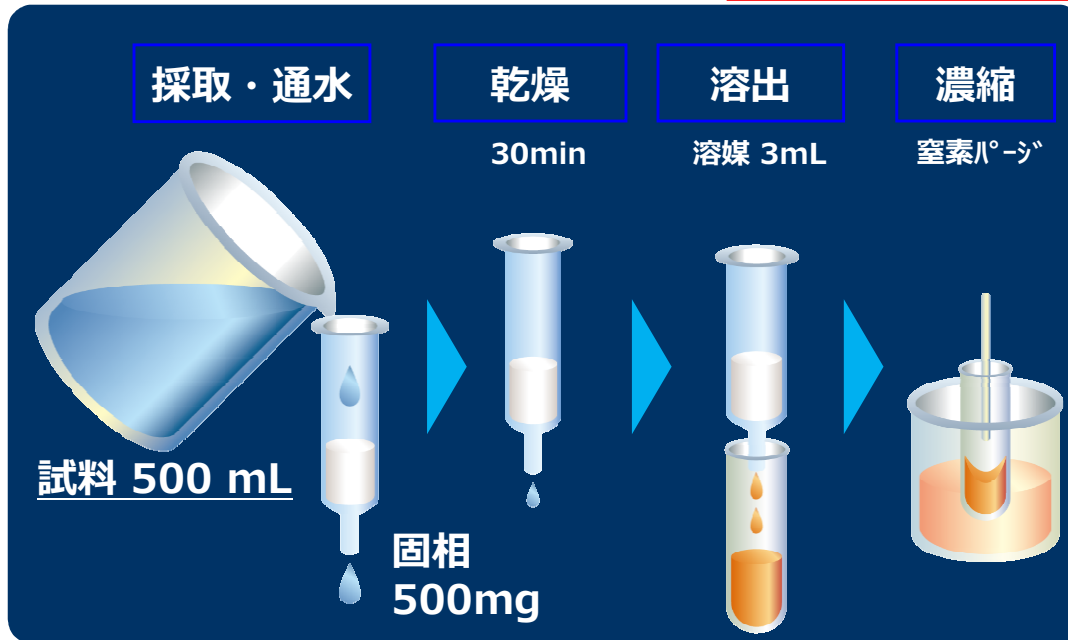
現状と目的

従来法：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」



【目的】

固相から溶出した液の全量をGC/MSへオンラインで注入することで前処理から測定まで完全な自動分析装置「**オンラインSPE-GC/MSシステム**」の開発

オンライン用固相カートリッジの開発

ストレート
内部構造

連結機能

カートリッジ

固相

小さい
充填量2~5mg

両端がプレ
スフィット

配管

ストレート構造
が通液、脱水を
スムーズに

配管

プレスフィット
でしっかりと
自由に連結

ニードル

オンラインSPE-GCのための固相カートリッジ
Flash-SPE

《出願中》

固相抽出工程

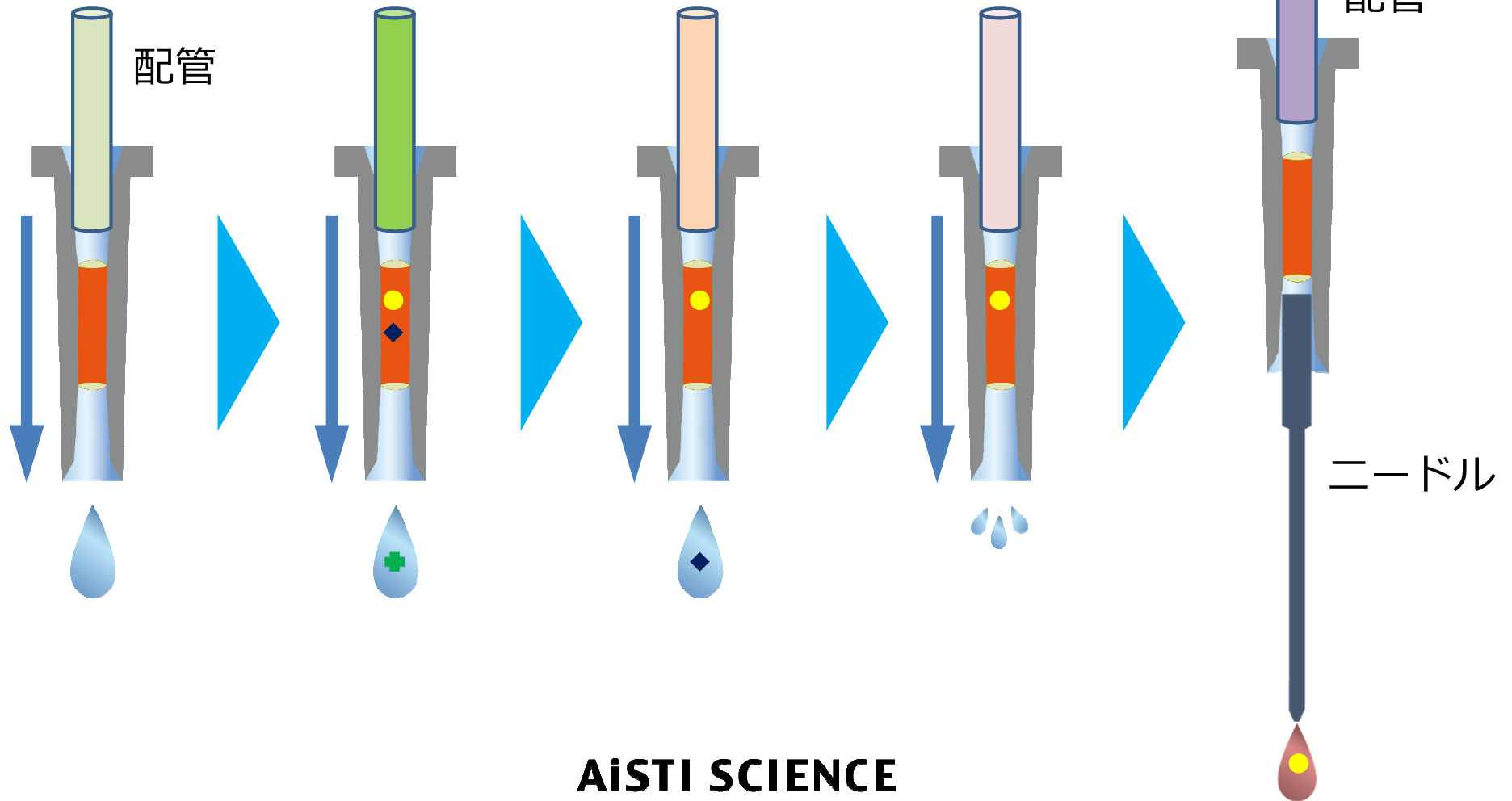
コンディ
ショニング

試料負荷

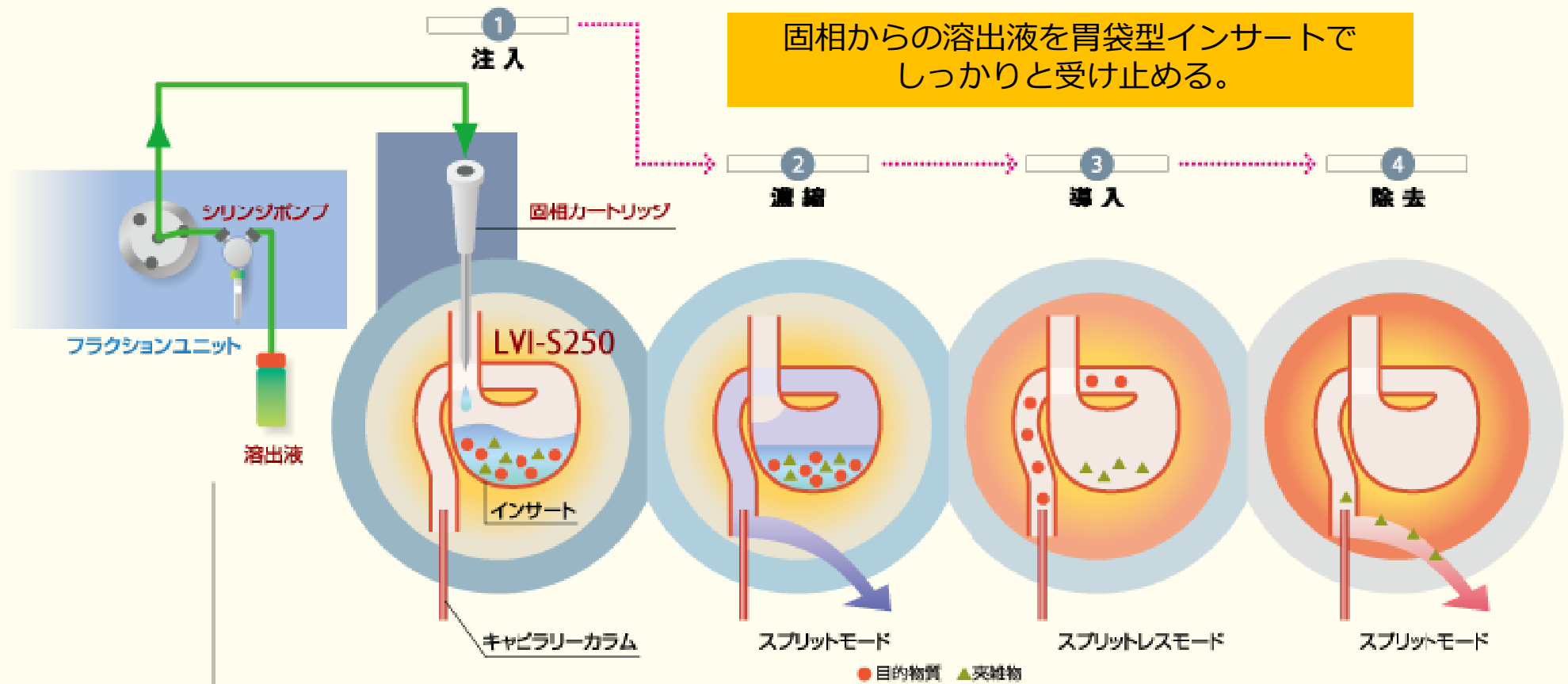
洗浄

乾燥

溶出・注入



GC大量注入法



固相からの溶出液を胃袋型インサートでしっかりと受け止める。

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。

前処理のスケールダウンと省略化

【従来法】

試料量 : 500mL

コンディショニング

固相: 500mg (保持)

吸引乾燥 : 30分

溶出 : 3mL

濃縮 : 窒素パージ

定容 : 1 mL

GC注入量 : 1 μ L

500倍濃縮、1 μ LGC/MSへ注入

||

試料量 : 0.5mL相当

【オンライン法】

試料量 : 0.5mL

コンディショニング

固相: 5mg (保持)

乾燥 : 0.5分

溶出&GC注入量 : 40 μ L

試料0.5mL分取、全量GC/MSへ注入

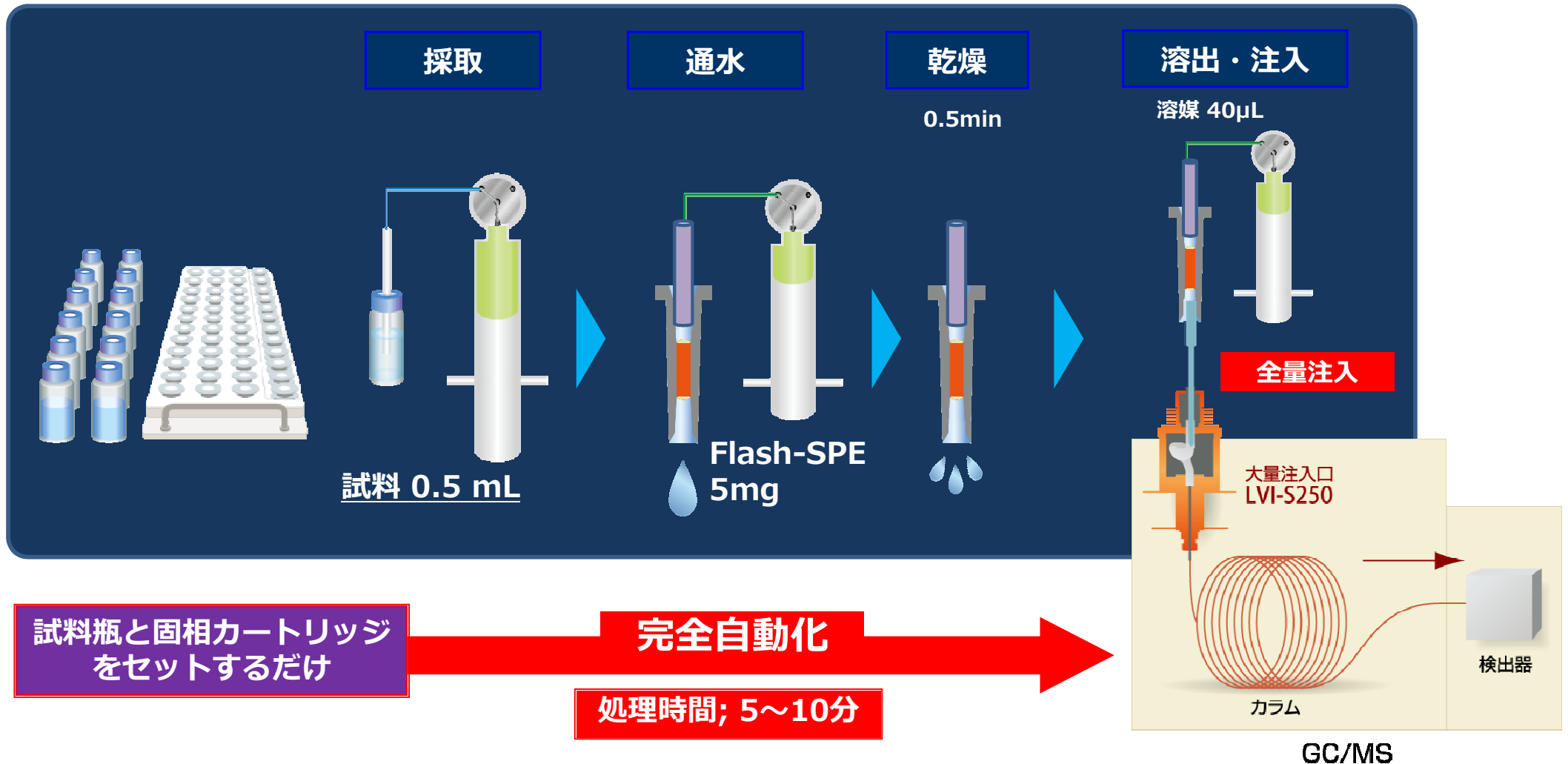
||

試料量 : 0.5mL相当

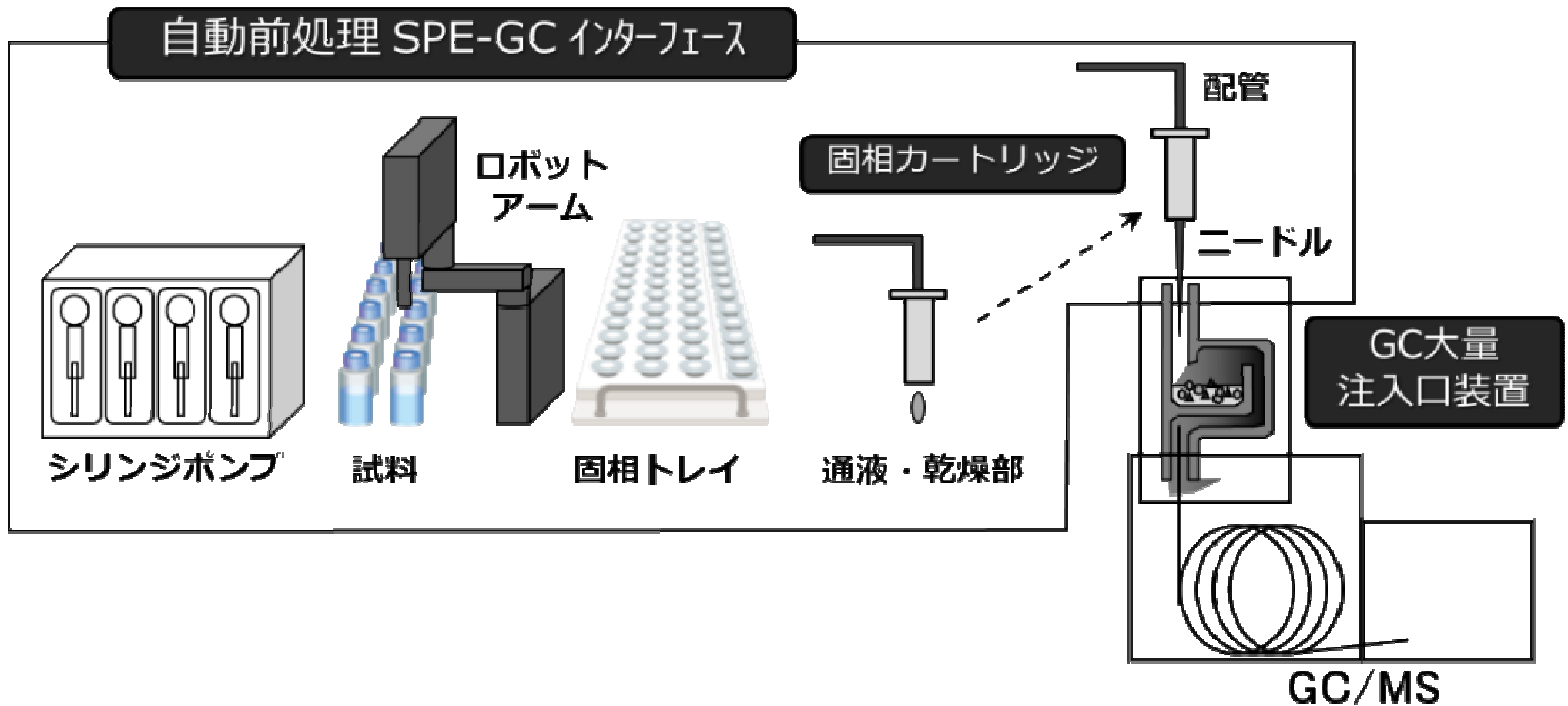
同じ感度

固相抽出～GC注入の自動化

オンラインSPE-GC/MSシステム



自動前処理オンラインSPE-GC/MSシステム概略図



性能評価：添加回収試験

- 標準液：
ダイアジノン-d10の**20ppb**標準液をGC-MSに直接**25μL**注入
(注入絶対量：**500pg**)
- 添加回収試験：
超純水にダイアジノン-d10を**1ppb**となるように添加し、
SPE-GCにて**0.5mL**分取し、全量画分GC-MSに注入した。
(注入絶対量：**500pg**)

$$\text{回収率} = \frac{\text{添加回収試験ピーク面積値}}{\text{GC-MS標準液ピーク面積値}} \times 100 (\%) = 94 \%$$

性能評価：再現性

・試験系

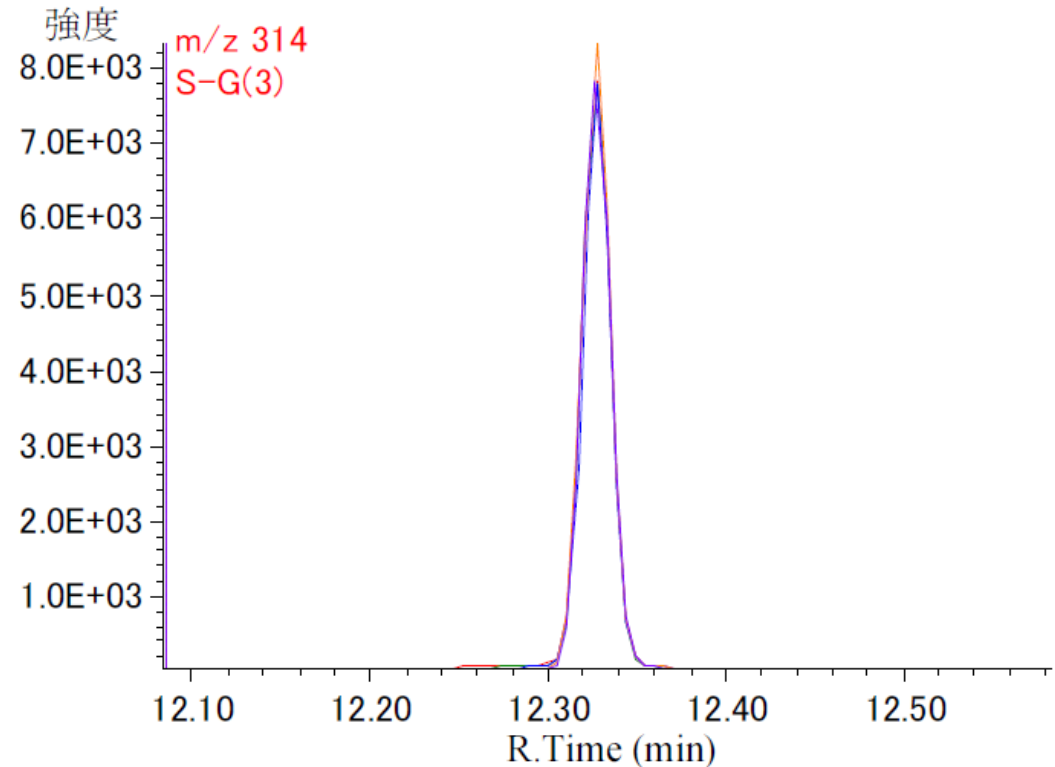
検水 : 超純水
 添加標準 : ダイアジノン-d10
 添加濃度 : 1ppb (検水中)
 反復数 : N=5

・SPE-GCシステム条件

分取量 : 0.5mL
 固相 : Flash-SPE C18-5mg
 固相コンディショニング :
 アセトン/ヘキサン→アセトン→水
 検水負荷後乾燥時間 : 30秒
 溶出溶媒 : アセトン/ヘキサン 40 μ L

・測定

注入口 : GC用大量注入装置LVI-S250
 GC-MS : Agilent 7890A/5975C



N=5連続処理の重ね描きイオンクロマトグラム

再現性 : R.S.D.=3 %

性能評価：本法による検量線

検量線:直線
 面積(比率)=17454.070227*Q+802.026486
 相関係数=0.9998767

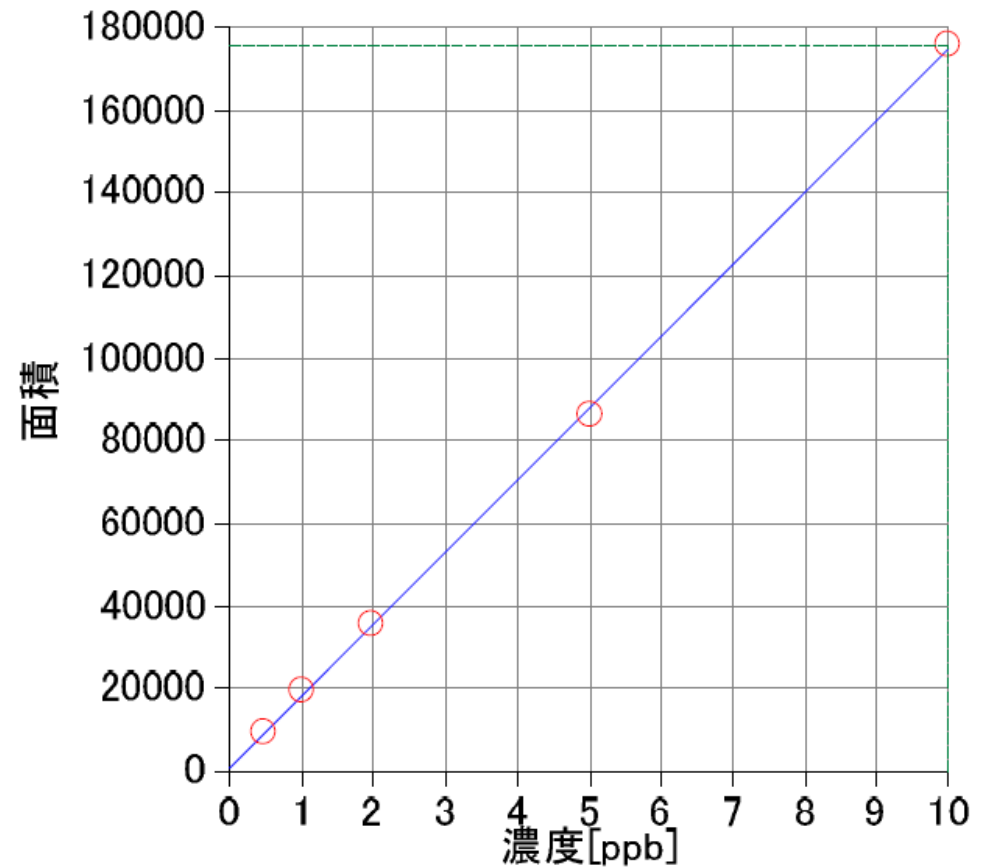
・試験系

検水 : 超純水
 添加標準 : ダイアジノン-d10
 添加濃度 : 0.5,1,2,5,10ppb

・ SPE-GCシステム条件と測定条件は前頁と同じ

直線性

相関係数=0.99987



まとめ

- ◆ 本システムはロボットアームを用いて配管とニードルを直接連結できるミニ固相カートリッジの開発と目的成分を固相から溶出させながらGCへ直接注入する技術と注入された溶出液を受け入れるGC大量注入法の技術により、オンラインSPE-GCを達成することができた。
- ◆ 超純水にダイアジノンd体を添加して、添加回収試験、再現性、検量線の直線性に関する本システムの性能評価を行ったところ、いずれも良好な結果を得ることができた。
- ◆ 従来の中水農薬分析で2時間かかっていた前処理が本システムでは10分以下に大幅に短縮できた。
- ◆ 開発した自動前処理オンラインSPE-GC/MSシステムに試料をセットさえすれば、前処理から測定までの“完全”な自動分析が可能となった。