

固相抽出の可能性とその自動化技術

—シリーズ2/5：オンライン SPE-GCシステム：水質分析—

島 三 記 絵, 松 尾 俊 介, 佐 々 野 僚 一

1 はじめに

理化学分析において前処理は試料を各種クロマトグラフや質量分析計で測定に適する状態にする作業・工程として必要になる場合が多い。前処理の内容は分野によって異なるが粉碎や抽出、精製、誘導体化などが挙げられる。またこれらの工程は手作業で時間と労力をかけて行われることが多い。近年は新手法の開発や一部工程の自動化など効率化が進んでおり、働き方改革やコロナ禍など社会情勢の変化に伴いより一層の効率化が求められている。したがって今後も前処理操作を含む分析操作に「簡便・迅速・コンパクト化そして自動化」の要望が高まっていくものと思われる。

アイスティサイエンス（以下、当社）は主に残留農薬、水質、食品成分、メタボローム、におい等の分野で固相抽出を軸に、特許取得技術を用いてこれらの要望に対応するため前処理技術の開発と自動化に取り組んでいる。

本稿ではシリーズ第2弾として水質分析における前処理技術とその自動化について紹介する。

2 オンライン SPE-GC システム

水質分析においては前処理の自動化が比較的普及して

おり、固相抽出装置もその一つであるが、それは固相抽出工程のみを行ういわゆるオフライン装置である。そこで当社ではさらなる効率化を目指し固相抽出から測定までを完全に自動化した「オンライン SPE（固相抽出）-GCシステム」を提案している。このシステムは GC/MS に当社が開発したオンライン SPE-GC インターフェイス SPL-P100（以下、SPL-P100）と GC 用大量注入口装置 LVI-S250 を取り付けられた形で構成されている（図 1）。

SPL-P100 における前処理の自動工程（図 2）は、固相のコンディショニング、試料負荷、乾燥、洗浄、溶出、GC への注入となり、所要時間は約 10 分である。ここで使用する固相カートリッジは当社が独自開発した充填量数 mg のオンライン SPE-GC システム専用の Flash-SPE である。また GC への注入は固相からの溶出液全量を注入するため大量注入口装置 LVI-S250 を使用する。これらについては 3, 4 章でその詳細を述べる。

本システムを使用した場合オペレーターの作業は、①事前に溶媒や固相をセットする、②サンプルトレーへ試料を載せる、③装置制御ソフトの分析開始ボタンを押してシーケンスをスタートさせる、の三つだけである。シーケンススタート後、1 検体目の分析時間は「前処理時間 + 測定時間」となるが、2 検体目以降は例えば 1 検体目を測定している間に 2 検体目の前処理をオーバーラッ

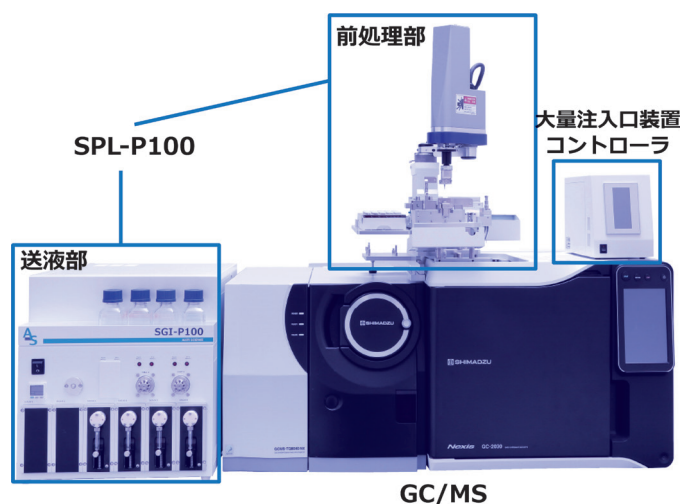


図 1 オンライン SPE-GC システム

プして始めることができるため、ほぼ GC 測定時間のサイクルで前処理も含めた工程が進行する (図 3)。また自動で前処理から測定までを行うため夜間運転も可能であり時間の効率化も大きく向上する。このような利点

を活かし水質モニタリング分析など各種固相抽出+クロマトグラフ分析で省力化・効率化を目的に水道事業体をはじめ導入が拡大している。

さらに本システムの自動化は操作の省力化・効率化だ

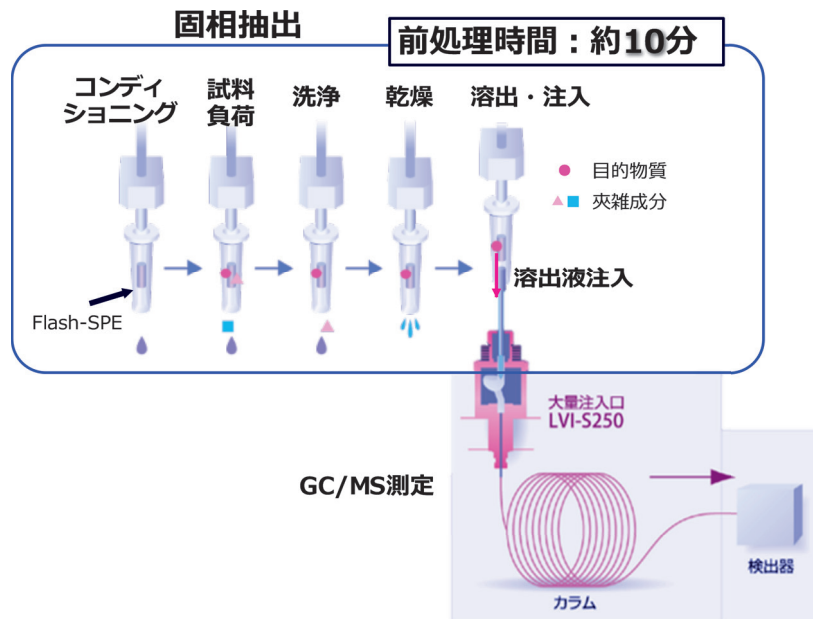


図 2 前処理の自動工程

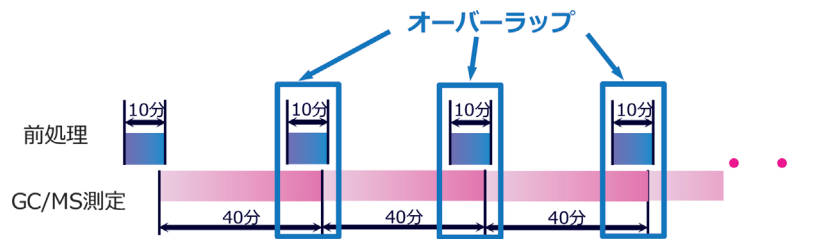


図 3 オンライン SPE-GC システムの分析サイクル (例)

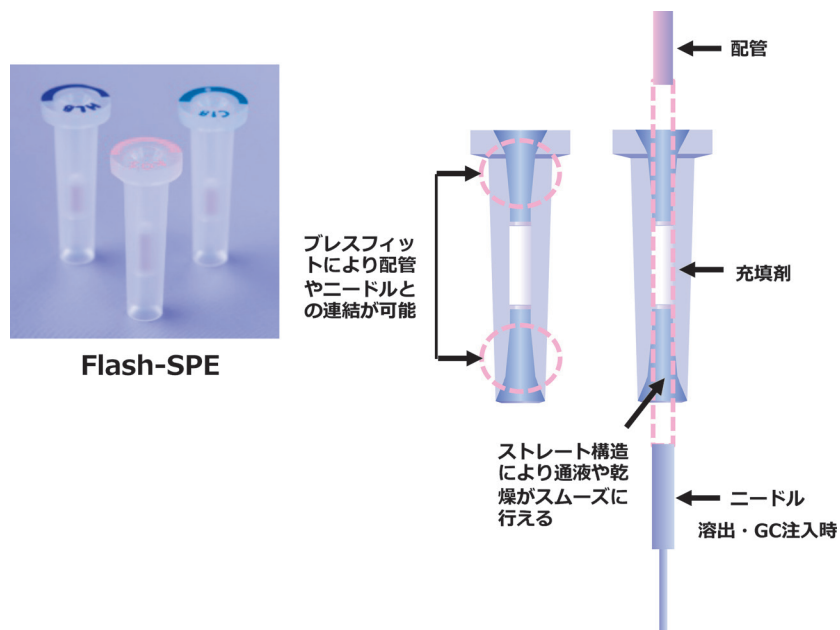


図 4 固相カートリッジ Flash-SPE

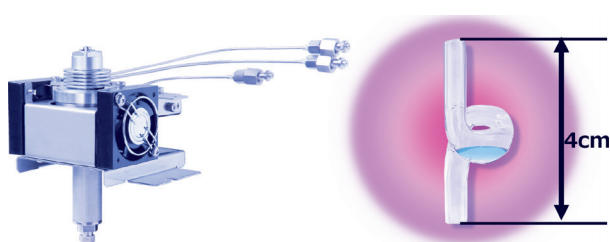
けではない。人的ばらつきの縮小や、異なる分析室での分析メソッドの共有化、またこれまで隠れた大きな負担であった技術の継承の負担減にも効果が大きい。

3 固相カートリッジ Flash-SPE

固相カートリッジ Flash-SPE は先述の通りオンライン SPE-GC システム専用を開発したものであり、二つの大きな特徴がある。一つは試料採取量の減量を目的としているため充填量が 2~5 mg と非常に少ないことである。もう一つは固相の両端がプレスフィット構造（特許取得）になっており、通液のための配管や GC 注入用のニードルを直接接続できることである。これにより固相からの溶出液を直接 GC に全量注入することが可能となっている（図 4）。

4 GC 用大量注入装置 LVI-S250

GC 大量注入装置 LVI-S250 は当社独自のスパイラルインサート（通称：胃袋型インサート）を使用しており、その形状から内部に液体を保持できるため従来の数十倍（最大 200 μL 、通常 25~50 μL ）の注入が可能で



注入口
スパイラルインサート
図 5 GC 用大量注入装置とスパイラルインサート

ある（図 5）。これにより Flash-SPE から溶出した数十 μL の溶出液を全量 GC に導入することができる。図 6 に LVI-S250 の概要を示す。試料注入時は溶媒沸点付近の比較的低温に注入口温度を設定する。液体状態で溶媒を保持し、気化した溶媒をスプリットモードでベントラインから排出する。つまりインサート内で試料を濃縮する。その後注入口温度を上げてスプリットレスモードで目的物質をカラムに導入し、引き続き加温することでインサート内を焼き出し、スプリットモードで不揮発性成分を除去する。当該大量注入装置は SPL-P100 と併用しない場合でも単独で使用可能である。大量注入することで感度向上が見込めるため近年のヘリウム不足による代替ガスの感度低下の対応に関する問い合わせも増えている。

5 水中農薬分析における従来法との比較

図 7 に水中農薬分析を例に従来法とオンライン SPE-GC システムとの分析法の比較を示す。従来法では、試料 500 mL を固相（500 mg）に負荷し目的物質を保持させ、固相を吸引乾燥、溶出、窒素ガス吹き付け等による溶出液の濃縮を行い最終的に 1 mL に定容する。そしてそのうちの 1 μL を GC に注入する。これは固相に負荷した試料 500 mL の 1/1000、すなわち 0.5 mL に相当する。当社ではこの点に着目し GC への注入絶対量が試料 0.5 mL に相当すれば従来法と同等の感度が得られるとしてそれに対応した分析系を構築した。それが本システムを用いた分析法である。つまり試料 0.5 mL を充填量の少ない固相に負荷し、その溶出液全量を LVI-S250 を用いて GC に注入する。その結果、溶媒使用量も少なくなりコスト削減にもつながる。さらに本分析法

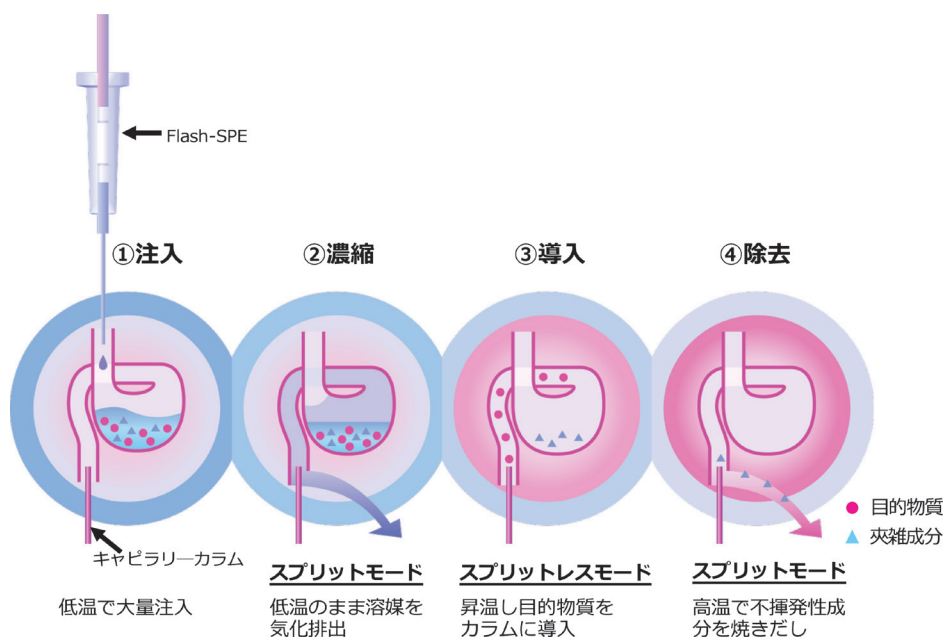
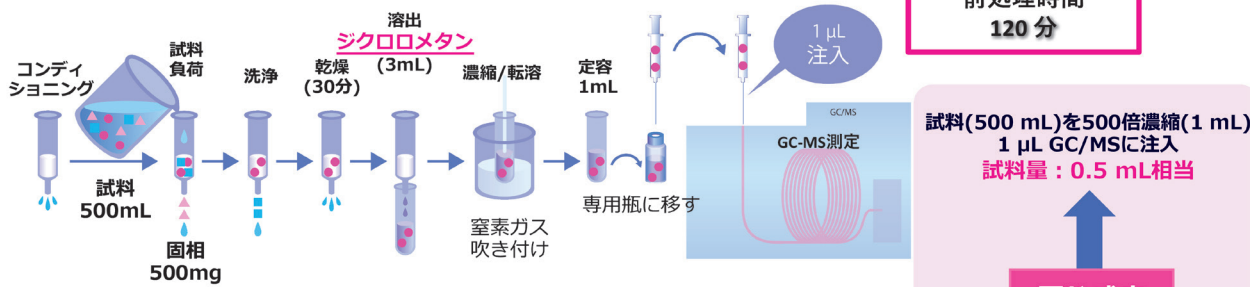


図 6 GC 用大量注入口の注入工程

【従来法による分析】



【オンラインSPE-GCシステムによる分析】



図 7 従来法との比較 (水中農薬分析)

試料調製

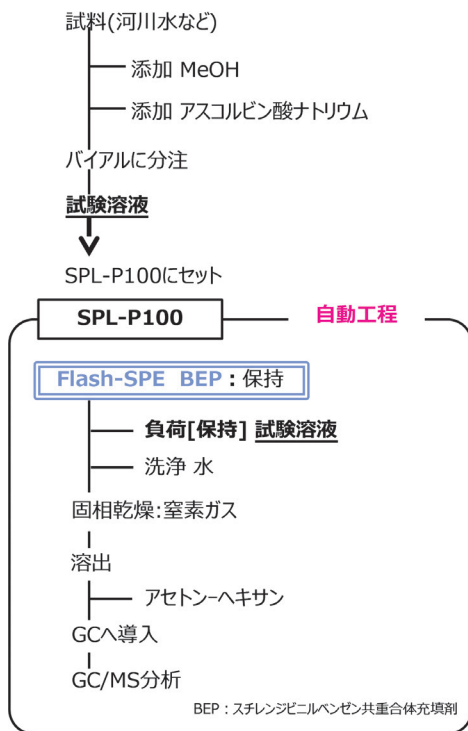


図 8 水中農薬分析 前処理フロー (例)

では固相からの溶出にジクロロメタンではなくアセトン-ヘキサン混合溶液を使用するため作業環境の改善や環境負荷の低減などの利点もある。図 8 に水中農薬分析における前処理フローの例を示す。

6 分析例

現在、本システムでは農薬をはじめカビ臭原因物質であるジェオスミンおよび2-メチルイソボルネオール、ノニルフェノール、クロロフェノールなどを概ね同様の工程で分析可能である。クロロフェノールについては誘導体化が必要となるが、それは固相からの溶出時に誘導体化試薬を含む溶媒で溶出し、それをLVI-S250のインサート内で誘導体化させる「誘導体化注入法」を用いて行っている(図9)。

本システムは前処理から測定までの時間がおおむね1時間以内であるため迅速に結果が得られる。そのため河川への汚染物質流出など緊急事態が発生した際の対応にも大きく貢献できると期待される。

7 本システムの応用例

7.1 オンサイト SPE サンプルング法

オンサイト SPE サンプルング法とは試料採取現場で試料を固相カートリッジに通水し、その固相カートリッジを分析室に持ち帰って分析する方法である(図10)。通常の水質分析では試料採取現場で大量の試料水を採取し、それを分析室に持ち帰って分析を行っているため試料水の運搬や輸送には労力と費用を要している。それに対しオンサイト SPE サンプルング法では通液する試料が少量であることから現場で通液作業を行うことが可能である。その結果、試料を通液した固相を分析室に持ち帰るだけでよい。

本システムをこのように応用することで試料採取と分析工程の労力を軽減できる上、輸送にかかる労力と費用

も抑えることができるため、分析室と採水地点が離れていても水質分析を効率的に行うことが可能である。

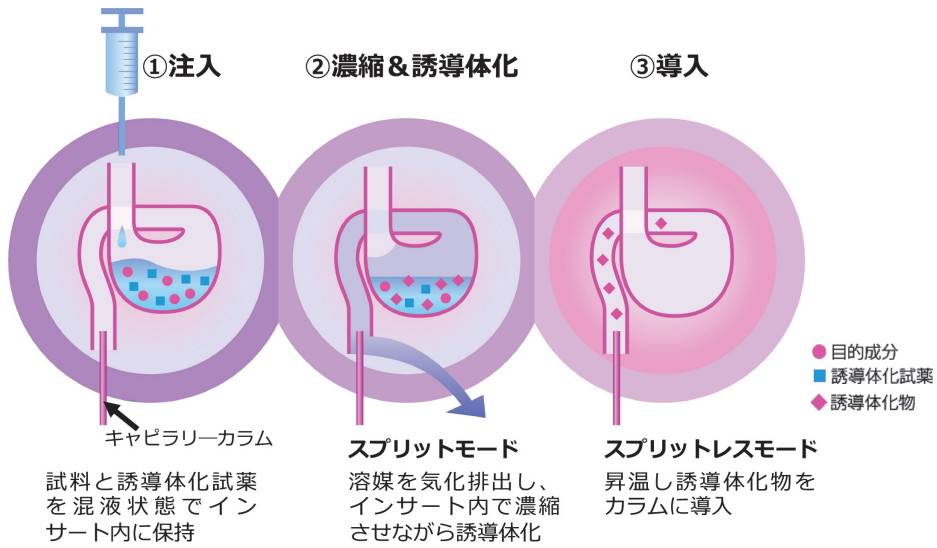


図9 誘導体化注入法

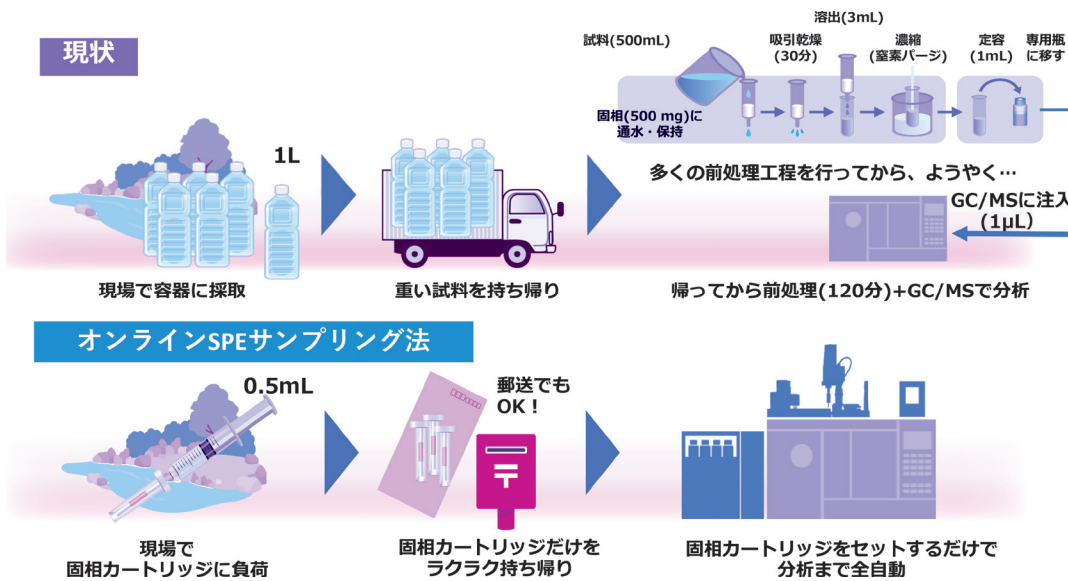


図10 オンサイト SPE サンプリング法

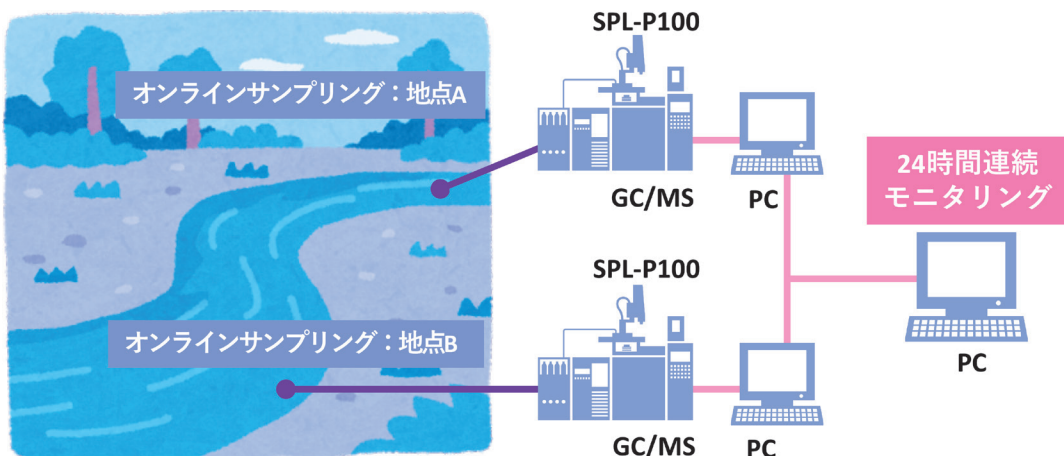


図11 オンライン連続モニタリング分析のイメージ

7・2 オンライン連続モニタリング分析

将来、本システムに自動採水装置によるサンプリング工程を組み込めばサンプリングから測定まですべて自動で行うことが可能になる。そうなれば分析に人手が不要となり、時間に関係なくいつでも必要な頻度で分析することができる。つまり河川などのモニタリング分析も高頻度で行うことが可能になり、絶えず変動するその状況をより詳細に把握することで異常事態が発生した場合にも迅速に対応できると考えられる(図11)。

8 まとめ

オンライン SPE-GC システムは試料をセットするだけで固相抽出から測定までの工程を全自動で行うことができる。それにより分析工程の省力化・効率化を実現するとともに多くの利点を有している。また本システムの活用は単に分析室内での省力化・効率化にとどまるものではない。当社としては本システムが日常検査をはじめ緊急事態発生時の対応、オンサイト SPE サンプリング法、そして将来的にはオンライン連続モニタリング分析等に活用されることで恒常的な水質環境保全に貢献できることを目指している。

文 献

- 1) 佐々野僚一, 大崎秀介, 内田 滋, 船倉 洋: 日本環境化学会第 24 回環境化学討論会講演要旨集 (2015).
- 2) 佐々野僚一, 船倉 洋, 内田 滋, 杉立久仁代, 佐久井徳広, 中村貞夫: 第 50 回日本水環境学会年会 (2016).
- 3) 佐々野僚一, 浅井智紀, 杉立久仁代: 日本環境化学会第 25 回環境化学討論会講演要旨集 (2016).
- 4) 佐々野僚一, 浅井智紀, 田代 豊: 日本環境化学会第 25 回環境化学討論会講演要旨集 (2016).
- 5) 浅井智紀, 佐々野僚一: 日本環境化学会第 26 回環境化学

討論会講演要旨集 (2017).

- 6) 浅井智紀, 佐々野僚一: 日本環境化学会第 27 回環境化学討論会講演要旨集 (2018).
- 7) 古川浩司, 橋本 真, 萩尾珠世, 本澤大生, 大谷美怜, 三枝景子, 浅井智紀, 船倉洋, 佐々野僚一, 金子 聡: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **68**, 527 (2019).
- 8) 半田 聡, 森山五雄, 黒木正一郎: 日本水道協会令和 2 年度水道研究発表会講演集, p.646 (2020).
- 9) 浅井智紀, 島三記絵, 江 潤脚, 佐々野僚一: 日本環境化学会第 29 回環境化学討論会講演要旨集 (2021).



島三記絵 (Mikie SHIMA)

株式会社アイスティサイエンス (〒640-8390 和歌山市有本 18-3). 《趣味》書道.
E-mail: shima-m@aisti.co.jp



松尾俊介 (Shunsuke MATSUO)

株式会社アイスティサイエンス (〒351-0033 埼玉県朝霞市浜崎 1-1-31-610). 《趣味》テニス, 温泉巡り, 城跡巡り.
E-mail: matsuo@aisti.co.jp



佐々野僚一 (Ryoichi SASANO)

株式会社アイスティサイエンス (〒640-8390 和歌山市有本 18-3). 《現在の研究テーマ》理化学分析における前処理の自動化. 《趣味》テニス.
E-mail: sasano@aisti.co.jp

会社ホームページ URL :

<http://www.aisti.co.jp/>

関連製品ページ URL :

<http://www.aisti.co.jp/product/spe-gc/>

<http://www.aisti.co.jp/product/lvi-s200/>