

LC TALK

Vol. 112
July 2020



Talk 超臨界流体クロマトグラフィーによる精密分離への挑戦 …… P. 2

Applications 塩基性化合物の分析におけるピーク形状の改善と
マルチリンス機能を活用したキャリアオーバーの低減 …… P. 4

Products 移動相クリーニング機能付き
LC、LC/MS用サククションフィルタ GLC Suction Filter 2 …… P. 7

TEC 究極の低吸着ガラス製バイアルの開発 …… P. 10

Talk

超臨界流体クロマトグラフィーによる
精密分離への挑戦

花王株式会社 解析科学研究所
森内 章博

界面活性剤は物質の界面に作用し、乳化や分散などの機能を示す物質で、そのユニークで優れた物性を活かし、洗浄剤や化粧品、家庭品、医薬、食品など幅広い分野で利用されています。使用目的に応じ、様々な分子構造の界面活性剤が開発され、さらなる高機能化や新しい機能性の追加、安全性の強化を求めて、現在もその開発は進められています。一方、多くの界面活性剤は工業的に合成する過程でさまざまな同族体や構造異性体を含む複雑な混合物となっており、どのような構造の成分がどの程度含まれているかという組成の違いによって、親疎水性や生じるミセル等集合体の物性、洗浄力などの性能が大きく変化します。そのため、分析によって組成を把握することは、機能を制御する上で非常に重要となります。

そのため、私の入社以前から界面活性剤の組成解析については多くの研究員が取り組み、HPLCやGCを用いた手法で成果が得られていました。しかしながら、図1に示すような、エチレンオキシド（EO）鎖長の異なる同族体分布だけでなく、位置異性体が組み合わさった非常に複雑な界面活

性剤については解析が困難でした。これらの位置異性体はその類似した極性からクロマトグラフィーによる分離が難しく、同じ分子量になることから質量分析計による質量分離も困難で、組成情報を知る術がありませんでした。立体的な分子構造の違いは、ミセル等の集合体形成など様々な物性に影響を与える可能性が考えられ、その組成情報を解明することは機能を制御する上で非常に重要なため、新たな分離分析法を模索していました。

一方、超臨界流体クロマトグラフィー（SFC）については以前から文献、学会発表等で存じ上げておりましたが、省有機溶媒による環境調和性やハイスループットによる効率化の技術としての印象が強く、特異な分離特性はあるものの、高理論段数が必要な精密な分離に有効であるという印象は薄く、高圧ガスである超臨界流体の取り扱いの難しさや装置の安定性にも不安を感じていました。そんな折に、職場先輩の勧めもあり、九州大学馬場健史教授のSFC分析に関する最新の研究成果の講演を聴講しました。その中でHPLCでは困難な成分分離をSFCで達成された事例について

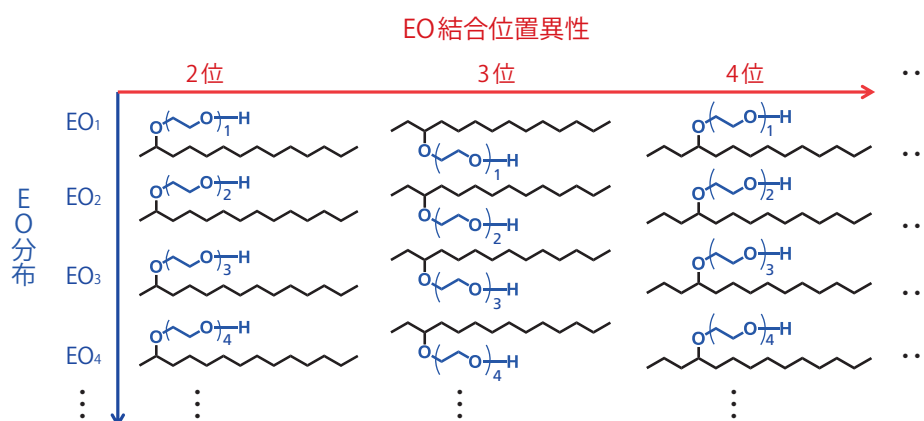


図1 非イオン性界面活性剤（第2級アルコールエトキシレート）に含まれる成分

お教えいただき、SFCは我々の課題に対しても非常に有用な手法となりうるのではないかと考えるようになりました。また、装置の進歩によりデータの頑健性は大きく向上し、SFCで用いる二酸化炭素を利用した超臨界流体は高压ガス保安法の適用からも除外されるなど実用面での利便性も改善されました。そこで、九州大学馬場教授との共同研究を開始し、上記の界面活性剤の分離にSFCを適用させてみることにしました。

SFCによる分離を効果的に行うためには、用いるカラムの選択が大変重要となります。HPLCでも同様のことが言えますが、SFCではそれがより強調されて分離挙動が大きく変わります。図1に挙げた界面活性剤についてカラムの検討をしてみると、エンドキャッピングを施していないODSカラム(ODS-noEC)を用いた際に、位置異性体および同族体の分離が大きく向上することがわかりました。エンドキャッピング有りのODSカラムでは位置異性体が全く分離しな

かったことから、残存シラノール基が分離に有効に働いていると考えられますが、シラノール基が多数存在するシリカゲルカラムよりもODS-noECの方が良好な分離を示しました。このように、ODS基と残存シラノール基が組み合わせることで分離が向上したことから、ODS基の立体障害効果によって分子形状の異なる位置異性体の分離が促進されたと考察しています。このような分離挙動はHPLCでは見られず、SFC特有のものと思われます。さらに、SFCのもつ低背圧という利点を活かし、このODS-noECカラム(2.1×150 mm)を直列に5本接続し成分の分離度向上を試みたところ、図2に示すように、位置異性体と同族体の全てを分離することに成功しました。

現在、このようにして得られた分離特性を界面活性剤に限らず、他の対象についても応用を進めています。SFCの利点を活かした分離技術をさらに深め、新たなものづくりに繋げていきたいと思っています。

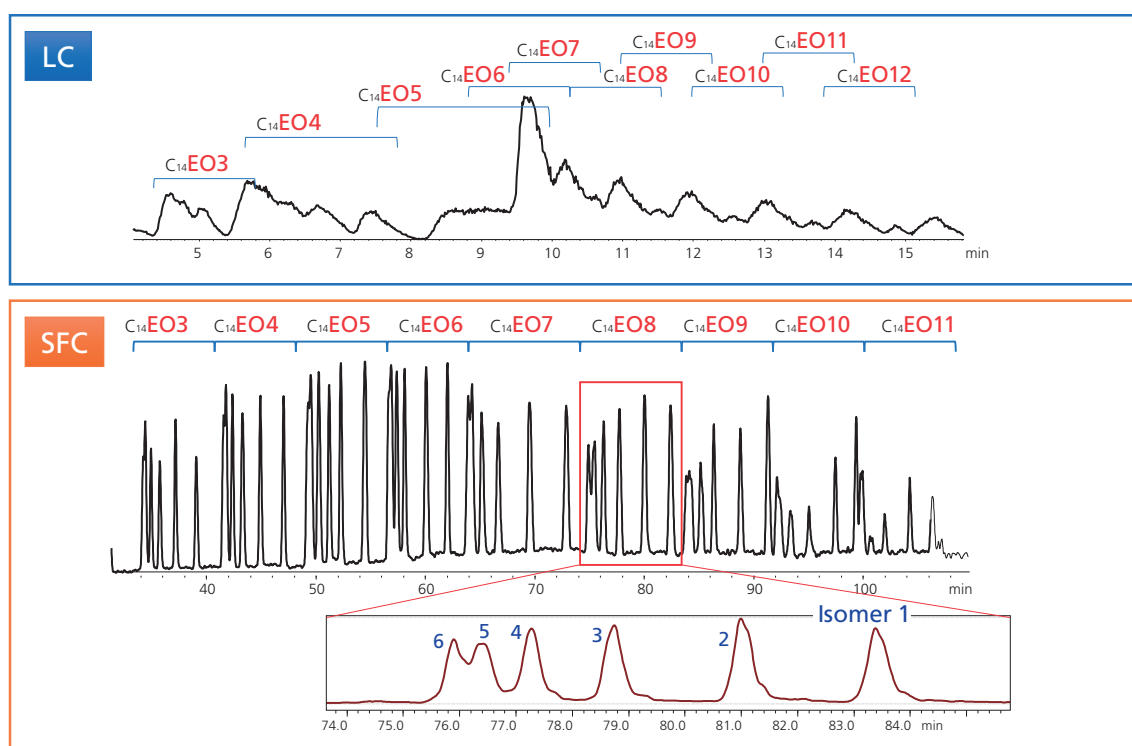


図2 第2級アルコールエトキシレートの分離(上:LC、下:SFC)

執筆者紹介

神奈川県小田原市出身。東京工業大学大学院総合理工学研究科修士課程修了後、花王株式会社に入社し、主に化学材料を対象とした成分分析業務に従事。液体クロマトグラフィー研究懇談会役員。

専門分野

分離分析、分子構造解析

将来の夢

南国で悠々自適

趣味

野球、釣り、お城巡り、ピオトープ作り

Applications

塩基性化合物の分析におけるピーク形状の改善とマルチリンス機能を活用したキャリーオーバーの低減

グローバルアプリケーション開発センター
周 毅婷

季節性インフルエンザの流行に対しては、こまめに手指の消毒を行うことが有効とされています。こうした手指消毒剤の多くはエタノールが主成分ですが、中には殺菌作用を有する成分を配合しているものもあります。

市販消毒剤に含まれる有効成分には、クロルヘキシジンやベンゼトニウム（図1）などがあり、いずれも強塩基性化合物です。

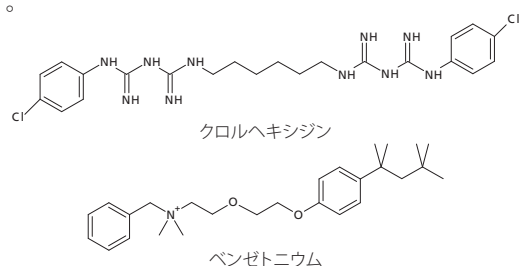


図1 クロルヘキシジンとベンゼトニウム

一般的なC18カラムでこれら2成分を分析すると、充填剤表面の残存シラノール基との非特異的な相互作用により、テーリングなどピーク形状の悪化が確認されることがあります。このような場合、シラノール基との相互作用を抑制するように設計されたShim-pack Arata™ C18を用いると、特にテーリング抑制のため移動相を検討しなくても良好なピーク形状が得られることが期待できます。

また、クロルヘキシジンは、オートサンプラーの接液部に非常に吸着しやすい化合物であることが知られています。このため、高濃度の試料を分析した後、キャリーオーバーとして次の分析に影響を与えることがあります。Nexera™ X3システムはマルチリンス機能を標準装備しており、キャリーオーバーが発生しやすい注入ポートを自動的に洗浄することで、キャリーオーバーを低減させることが可能です。

本稿では、Nexera X3とShim-pack Arata C18を用いたこれら塩基性化合物の分析例と、マルチリンス機能によるキャリーオーバーの低減例をご紹介します。

1. クロルヘキシジン、ベンゼトニウム分析におけるピーク形状の改善

Shim-pack Arata C18と一般的なC18カラムを用いて、クロルヘキシジン二酢酸塩（50 mg/L）と塩化ベンゼトニウム（200 mg/L）の標準混合液を分析しました。表1および表2に分析条件を、図2に標準混合液1 μL注入したクロマトグラムを示します。

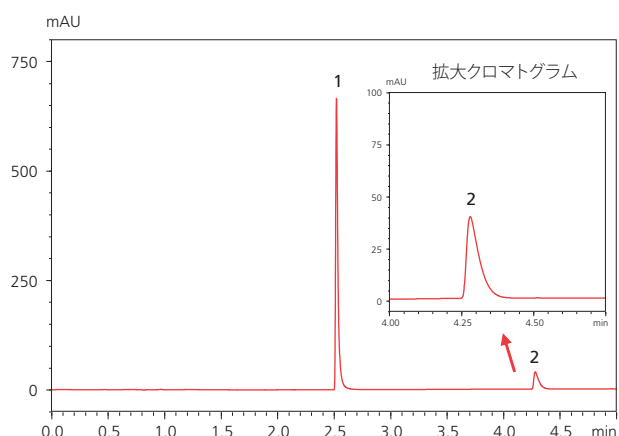
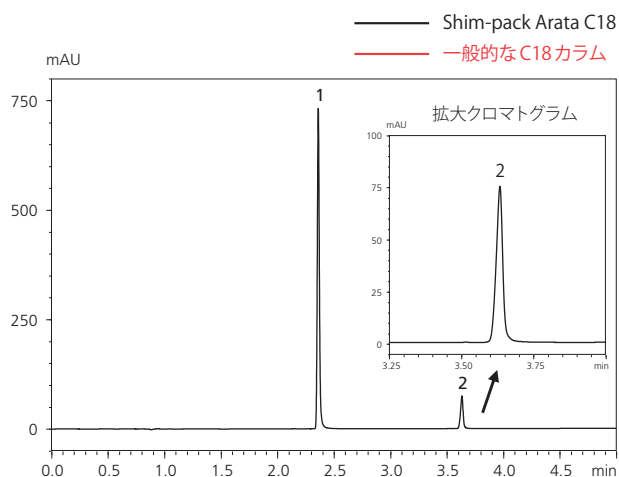
Shim-pack Arata C18と一般的なC18カラムにおける2成分のピーク対称性を比較するため、シンメトリー係数を計算した結果を表3に示します。一般的なC18カラムにおけるシンメトリー係数が、クロルヘキシジン 1.85、ベンゼトニウム 2.17であるのに対し、Shim-pack Arata C18では、クロルヘキシジン 1.14、ベンゼトニウム 0.98と良好なピーク対称性を示すことがわかりました。

表1 分析条件

装置	: Nexera X3
カラム	: Shim-pack Arata C18 (100 mm × 3.0 mm I.D., 2.2 μm) 一般的なC18カラム (100 mm × 3.0 mm I.D., 2.2 μm)
移動相	: A) 0.1 % 塩酸水溶液 B) 0.1 % 塩酸アセトニトリル溶液 グラジエント溶離
流量	: 0.7 mL/min
温度	: 40 °C
注入量	: 1 μL
検出	: 吸光度検出器 258 nm

表2 グラジエント溶離タイムプログラム

Time (min)	A. Conc	B. Conc
0	95	5
3	50	50
6	50	50
6.01	95	5
10	95	5



ピーク成分 1. クロルヘキシジン、2. ベンゼトニウム

図2 クロルヘキシジン二酢酸塩、塩化ベンゼトニウム
標準混合液のクロマトグラム

表3 シンメトリー係数の比較

成分	Shim-pack Arata C18	一般的なC18カラム
クロルヘキシジン	1.14	1.85
ベンゼトニウム	0.98	2.17

2. マルチリンス機能を活用した キャリーオーバーの低減

Nexera X3のマルチリンス機能は、ニードル外面を最大2液、ニードル内面を最大で3液のリンス液を使用して洗浄することができ、洗浄順序も任意に設定が可能です。また、キャリーオーバーが発生しやすい箇所として注入ポート部分がありますが、マルチリンス機能を使用することにより、注入ポートを自動的に洗浄することも可能です。

ここでは、通常のリンスモード（ニードル外洗浄のみ）を使用した場合のキャリーオーバーと、マルチリンス機能の注入ポート洗浄を使用した場合のキャリーオーバーの値を比較しました。

試料溶液を注入した直後にブランクとして水を注入し、それらのピーク面積からキャリーオーバーの値を算出しました。リンス液には、水とアセトニトリルの混合液と0.1 % ige酸を含むアセトニトリル溶液を使用しました。

表4および表5に、分析条件を示します。また、マルチリンス機能を使用した時のLabSolutions™ 上の設定を図3に示します。

表4 分析条件

装置	Nexera X3
カラム	Shim-pack Arata C18 (100 mm × 3.0 mm I.D., 2.2 μm)
移動相	A) 0.1 % ige酸水溶液 B) 0.1 % ige酸アセトニトリル溶液 グラジエント溶離
流量	0.7 mL/min
温度	40 °C
注入量	1 μL
検出	吸光度検出器 258 nm
リンス液 R0	水/アセトニトリル=50/50 (v/v)
リンス液 R1	水/アセトニトリル=50/50 (v/v)
リンス液 R2	0.1 % ige酸アセトニトリル溶液

表5 グラジエント溶離タイムプログラム

Time (min)	A. Conc	B. Conc
0	80	20
2	80	20
2.01	60	40
3	60	40
3.01	80	20
6	80	20

ニードル内洗浄設定

(1) 洗浄開始時間
分析終了時 10.0 min

洗浄シーケンス:
R2 -> R1 -> なし -> なし

リンス液量: 300 μL

注入ポート洗浄: ☐ R0 ☒ R1 ☒ R2

予想終了時間: 1.5 min

☒ サンプルループ平衡化

(2) 平衡化保持時間: 1.00 min

図3 ニードル内洗浄の設定画面
(R0、R1、R2はリンス液を示す)

試料溶液としては、クロルヘキシジン二酢酸塩（10000 mg/L）標準液を用いて5 μ L注入後、次いでブランクである水を5 μ L注入しました。

図4に、ニードル外洗浄のみを使用した場合の結果、図5にマルチリンス機能を使用した場合の結果を示します。それぞれのキャリアオーバーの結果を表6にまとめます。

なお、図3の設定では、分析終了後にニードル外洗浄以外にリンス液R2、R1の順でニードル内面と注入ポートの洗浄を行います。その後、R0で1分間サンプルループ内の溶媒を置換し、次の分析のための平衡化を行います。

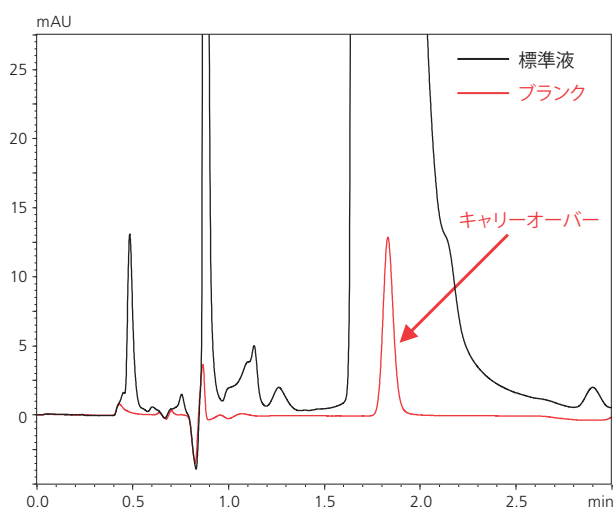


図4 ニードル外洗浄のみを使用した時のクロマトグラム

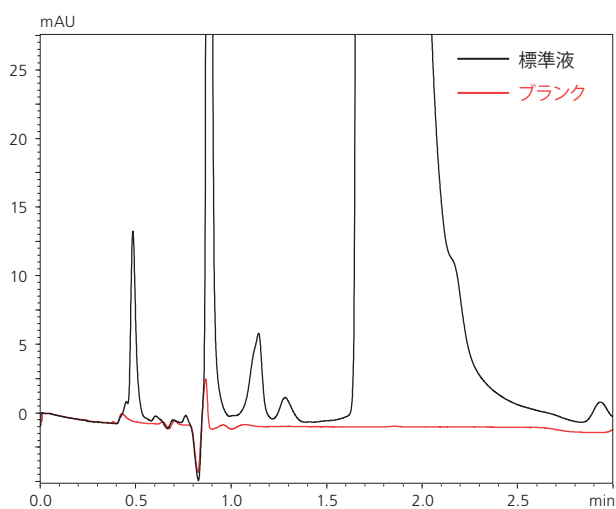


図5 マルチリンス機能を使用した時のクロマトグラム

クロルヘキシジン二酢酸塩標準液を注入した後、ニードル外洗浄のみを使用した場合のキャリアオーバーは2.31 mg/Lであり、標準液の0.0231 %相当の結果でした。一方、ニードル内外洗浄と注入ポート洗浄を行った後のキャリアオーバーは検出限界以下ですが、参考濃度は0.01 mg/Lであり、標準溶液の0.0001 %相当の結果でした。このように、マルチリンス機能を活用することにより、キャリアオーバーを約230分の1まで低減することができました。

表6 ニードルの洗浄方法による
キャリアオーバーの比較

ニードルの 洗浄方法	キャリアオーバーの 濃度 (mg/L)	キャリアオーバー (%)
ニードル外洗浄	2.31	0.0231
ニードル内外洗浄と 注入ポート洗浄	0.01	0.0001

4. まとめ

0.1 % 塩酸水溶液のような簡単な移動相を使用して塩基性化合物を分析する場合、Shim-pack Arata C18を用いることにより、一般的なC18カラムに比べて良好なピーク形状を得ることができました。また、Nexeraのマルチリンス機能を活用することにより、キャリアオーバーを大幅に改善することができました。マルチリンス機能は、高濃度試料を注入した際のキャリアオーバーを大幅に低減させるために、有用な機能であることがわかりました。



Nexera システム

Products

移動相クリーニング機能付きLC、LC/MS用サクションフィルタ GLC Suction Filter 2

島津ジーエルシー 事業企画部 品質管理課
宮嶋 晃輔

LC分析、LC/MS分析において、移動相に起因する問題に度々直面することがあります。例えば、分析試料に由来しないピーク、いわゆる「ゴーストピーク」の出現が挙げられます。また、移動相汚染は以下に示す様々な要因によって生じ、装置汚染も引き起こす原因になります。

- ・実験室環境中揮発性有機化合物（VOC）の溶解
- ・移動相調製に用いた試薬及び溶媒中の不純物
- ・移動相容器や調製に使用した器具からの汚染
- ・水系移動相における微生物の発生 など

これら、原因究明と対策には多大な労力や時間を要することがあります。

GLC Suction Filter 2は、移動相中の汚染物質除去効果を有する、他に類のないサクションフィルタです（特許出願中）。内部に充填されている吸着材により移動相汚染物質をトラップし、移動相をクリーンに保つことで移動相由来のトラブルを未然に防ぐことができます。



1. 製品の特長と期待される効果

GLC Suction Filter 2は高純度活性炭を充填したサクションフィルタで、移動相中の不純物除去を目的とした製品です。また、本製品は以下のように、LC分析、LC/MS分析において多数の効果を発揮します。

● 製品の特長

1. システムボリュームに影響しない

送液ポンプ以降に取付けるクリーニングフィルタは、装置に蓄積している汚染の除去効果が期待できますが、システムボリューム（LCシステムにおけるポンプから検出部までの流路体積）に影響し、グラジエント溶離においては分析条件の変更を余儀なくされます。一方、本製品は、送液ポンプ以前のLCシステム最上流に位置するため、システムボリュームに影響せず既存の分析条件の変更は不要です。

2. LC/MSでも使用可能

本製品の各部材は、移動相への溶出成分が限りなく少ないものを選定しています。その結果、LC/MS分析でも使用可能なほどの低ブリード性能を実現します。

3. 一般的なサクションフィルタと同等の操作性

内部構造の最適化を図り、通液抵抗が生じにくい設計を実現しました。エア噛みが起こりにくく、一般的なサクションフィルタと同等の使用感で扱うことができます。

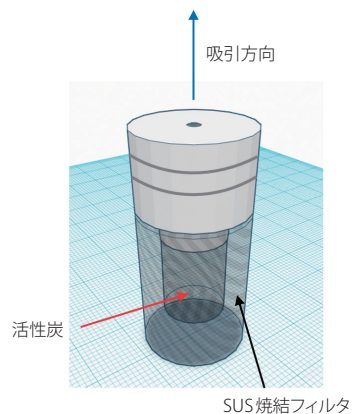


図1 GLC Suction Filter 2 模式図

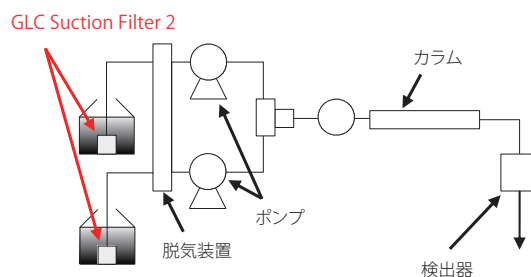


図2 取り付け位置

● 期待される効果

1. LCシステムの汚染防止

LCシステムの最上流である移動相をクリーンに保つことにより、LCシステム全体の汚染を防ぎます。ゴーストピークとして分析に直接影響する物質の他、システム内に蓄積しやすい汚染物質の除去も期待できます。

2. 分析結果の信頼性向上

ゴーストピークの出現は、目的成分の同定や定量の妨害を招くため、分析結果の信頼性を損ないます。移動相由来のゴーストピークを除去することにより、分析結果の信頼性の向上が期待できます。

3. 解析コストの低減

LCデータを自動解析にかけた際、ゴーストピークは意図せず拾われてしまうため、データの再解析を余儀なくされます。近年、主に製薬業界においてデータインテグリティ規制強化が進んでおり、再解析にかかる労力は増加の一途を辿っています。移動相由来のゴーストピークを減らすことにより、解析にかかるコストを低減します。

2. 移動相中の汚染物質除去効果 (LC/UV)

● 移動相保管により発生した汚染物質除去

ポリタンク内で2週間保管した超純水を模擬汚染移動相とし、GLC Suction Filter 2による汚染物質の除去効果を評価しました。図3、図4にその結果を、表1に分析条件を示します。

ポリタンクでの長期保管により超純水が汚染され、ゴーストピークが観測されました。図3、図4より、それらのゴーストピークがGLC Suction Filter 2によって除去されていることがわかります。

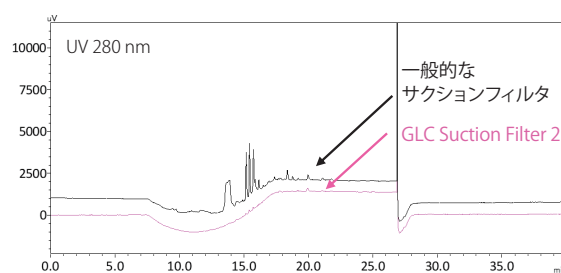
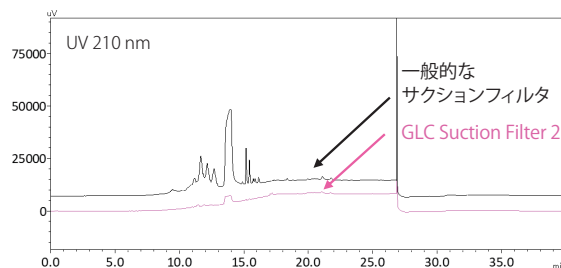
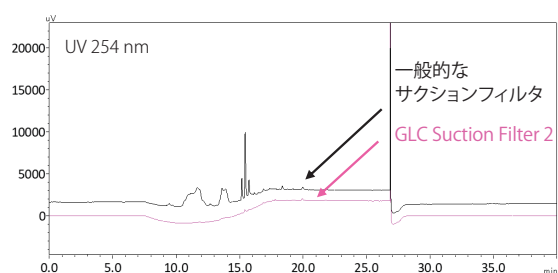


図3 移動相保管により発生したゴーストピークの除去例 (UV波長：210 nm、254 nm、280 nm)

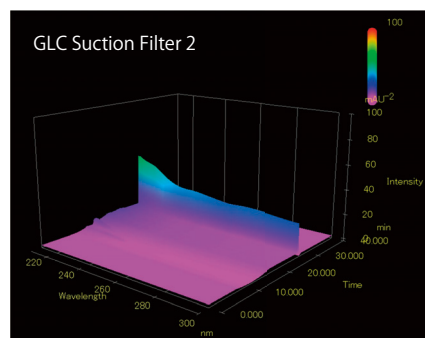
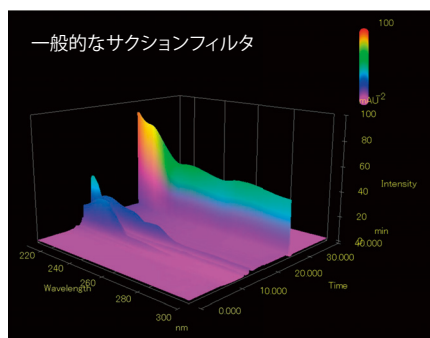


図4 移動相保管により発生したゴーストピークの除去例 (三次元クロマトグラム、UV波長：210 ~ 300 nm)

表1 分析条件

装置	Nexera XR	流量	1.0 mL/min
カラム	Shim-pack™ VP-ODS (150 mm × 4.6 mm I.D., 5 μm)	温度	40 °C
移動相	A) 超純水 (ポリタンク内で2週間保管)、B) アセトニトリル B濃度 20 % (0-5 min) → 95 % (5-25 min) → 20 % (25.01-40 min) グラジエント溶離	検出	フォトダイオードアレイ検出器

● 試薬由来の移動相汚染物質除去

試薬由来不純物除去例として、あるりん酸（特級）を用いて0.1 %りん酸水溶液を調製し、表2の条件でグラジエント溶離を行った結果を図5に示します。

この例では、用いたりん酸試薬由来のゴーストピークが確認されましたが、GLC Suction Filter 2を装着することにより、これらゴーストピークを除去することができました。

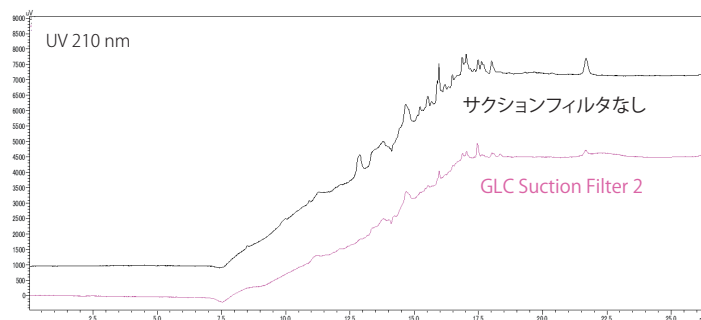


図5 リン酸試薬由来ゴーストピークの除去例

表2 分析条件

装 置	: Nexera X2	流 量	: 1.0 mL/min
カラム	: Shim-pack VP-ODS (150 mm × 4.6 mm I.D., 5 μm)	温 度	: 40 °C
移動相	: A) 0.1 %りん酸水溶液、B) アセトニトリル B濃度 20 % (0-5 min) → 95 % (5-25 min) → 20 % (25.01-40 min) グラジエント溶離	検 出	: 吸光度検出器

3. 有機溶媒移動相中の汚染物質除去効果 (LC/MS)

● アセトニトリル溶媒中の汚染物質除去

移動相に用いる有機溶媒中の汚染物質除去効果を調べるため、アセトニトリルにカフェインを1 ppm溶解させた模擬汚染移動相を調製し、LC/MS分析を試みました。図6にその結

果を、表3に分析条件を示します。

図6より、カフェイン由来のMSスペクトルがGLC Suction Filter 2により除去されていることがわかります。

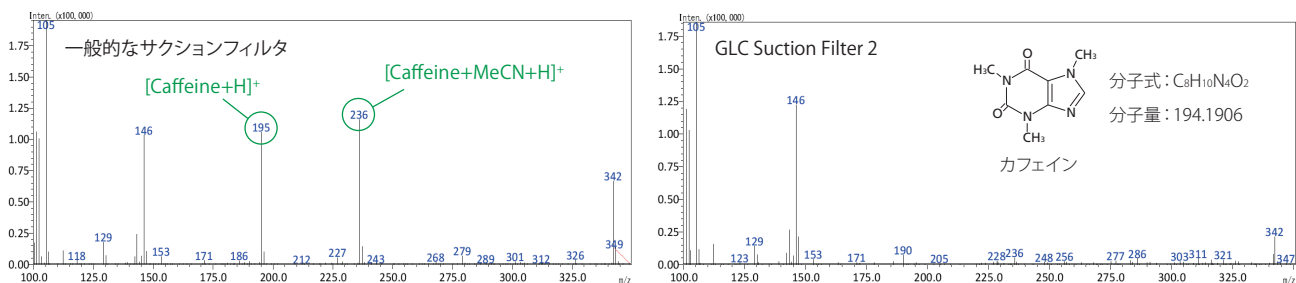


図6 模擬汚染移動相中のカフェイン除去例

表3 分析条件

LC条件			
装 置	: Nexera X2	温 度	: 40 ℃
移動相	: 水/1 ppm カフェイン含有アセトニトリル溶液 = 10/90 (v/v)	流 量	: 0.2 mL/min
MS条件			
装 置	: LCMS-2020	モード	: スキャンモード 100 to 2000 m/z
イオン化	: ESI (+)	DL温度	: 250 ℃
ガス流量	: 1.5 L/min	ヒートブロック温度	: 400 ℃

※ カフェイン含有移動相を用いて装置点検をする際は、GLC Suction Filter 2を使用しないようご注意ください。

本製品の詳細は、以下 URL をご参照ください。
https://solutions.shimadzu.co.jp/cgi/ac?cmd=1&url=/glc/shopping/hplc_buhin/level2/e21.html
 製品の取扱い等に関しては、上記サイト内の動画をご参照ください。

注意点
 ※ 推奨交換頻度：通液量 60 L 以上もしくは使用開始から 1 年
 ※ 使用前に必ず水及びアセトニトリルでコンディショニングを行ってください。
 （コンディショニング方法は取扱説明書に記載）

TEC

究極の低吸着ガラス製バイアルの開発

島津ジーエルシー 事業企画部 研究開発課

清田 幹昭

近年のクロマトグラフィーは、装置開発及び分離技術の目覚ましい進歩と共に、生命現象の解明、病態の診断、医薬品開発、環境及び食品関連などの分野で魅力ある分析手段として広範囲に用いられてきています。中でも、LC/MSは、高選択性及び高感度検出に威力を発揮することから、試料中の微量成分の定量法として不可欠な分析手段になってきています。反面、このLC/MSを微量成分の定量法に適用する際に、本質的な一つの課題が浮かび上がってきます。それは、LC/MSが高感度検出力を有するが為に、試料は極めて低濃度となり、この低濃度試料であるがゆえに生じる試料の容器・器具への吸着は、定量結果の信頼性を損なう致命的な要因となり得るという点です。

我々は、これまでにガラス製容器の表面粗度の改良や樹脂製容器・器具の表面改質などを行った低吸着製品を開発してきました（本誌Vol.96/97/99、各「TEC」参照）。本稿では、ガラス製バイアルにおける吸着メカニズムをさらに探求することによって得られた、新たな低吸着化技術と低吸着ガラス製バイアル「TORAST™-H Glass Vialシリーズ」についてご紹介します。



TORAST™-H Glass Vial シリーズ

色	容量
透明、褐色	1.5 mL、150 μ L

1. 塩基性化合物のガラスへの吸着メカニズムと低吸着化技術の概要

一般的に、ガラス材質ではガラス表面のSi-O-H（シラノール）が解離することで生じる塩基性化合物とのイオンの吸着と、Si-O-Si（シロキサン）による疎水的吸着が主な吸着メカニズムとされています（図1）。

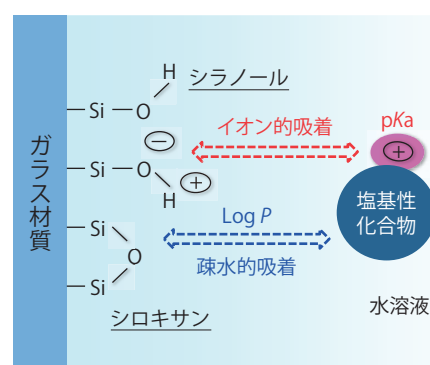


図1 塩基性化合物のガラスへの吸着メカニズム

ガラス製バイアルにおけるイオンの吸着の防止を目的とした一般的な方法として、シラン化処理法が挙げられますが、下記（1）～（3）の課題が残ります。

- （1）すべてのシラノールをシラン化処理できない（残存シラノールの発生）。
- （2）シラン化処理されたシラノール（疎水場）付近の残存シラノールは、水和されにくい環境下となり、塩基性化合物が吸着しやすい状態となる。
- （3）シラン化処理剤による疎水的吸着が発生する。

そこで我々は、HPLC用カラムにおいて、シリカゲルに含まれる金属（M）がシラノールの酸性度を高くし、塩基性化合物のピークテーリングを引き起こす現象に着目しました。

バイアル製造時に用いる一般的な生地管（材料）の成分組成は、約70～75%がSiO₂（二酸化ケイ素）で、その他は金属の酸化物になります。金属の酸化物は、ガラスの融点を下げたり、成形性を向上させるなどの役割があり、意図して添加されたものです。成形工程において、生地管中の金属は、ガラス表面へと移動する傾向があり、ガラス製バイアルの表面は金属が多い状態となります。金属は、近接するシロキサン結合を切断し、Si-O-M（金属シラノラート）になります。金属シラノラートは、容易にSi-O⁻（イオン化）となるため、試料中

の塩基性化合物とのイオンの吸着を引き起こしていると推測されます（図2）。

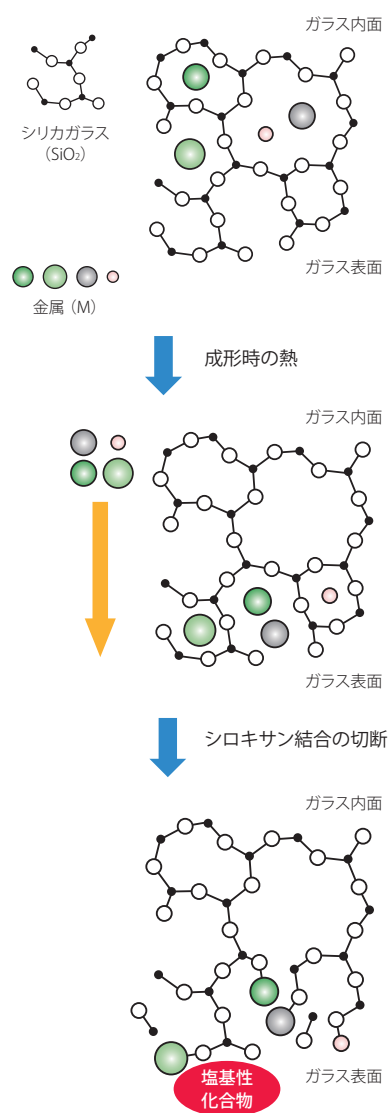


図2 ガラス中の金属の移動と金属が吸着に影響を及ぼすイメージ

成形後にガラス表面の金属を除く処理をして試作したガラス製バイアルは、一定の吸着抑制効果が得られましたが、ガラスは流体であるため、内部の金属が徐々に表面に移動し、時間経過により低吸着性能が低下しました。さらに、ガラス表面では金属が抜けたことによる凹凸が観察されました（表面積の増大）。

そこで、成形工程中に特殊な処理を行うTORAST™-H Glass Technology（図3）によりガラス中の金属を取り除き、シリカガラス化した低吸着ガラス製バイアルである“TORAST™-H Glass Vial”を開発しました。塩基性化合物A（5 µg/mL、log P 4.5、pKa10.5）を用いて、本バイアルを評価したところ、シラン化処理バイアルと比べ高い吸着抑制効果を発揮しました（図4）。

また、本バイアルは、「成形温度のコントロールによるガラス表面積の最小化」や「医療グレードの梱包によるガラス表面汚染のケア」にも配慮しています。

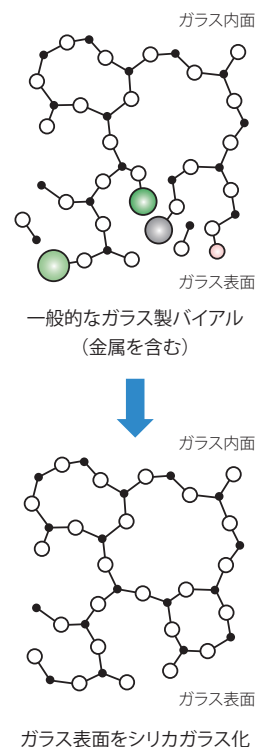


図3 TORAST™-H Glass Technologyのイメージ

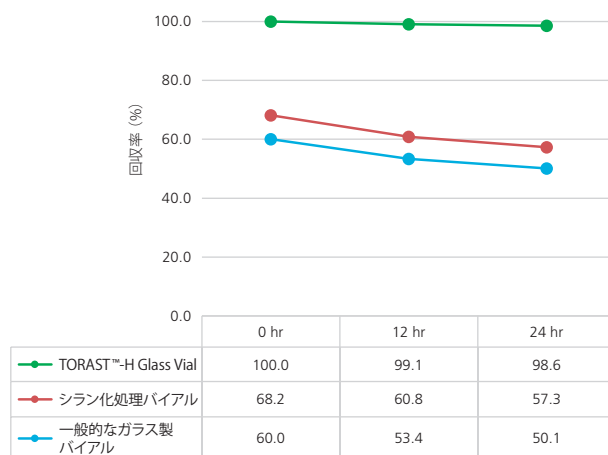


図4 塩基性化合物Aの経時的回収率比較

2. 長期保存にも適した低吸着性能

試料をバイアルに入れ長期保存した場合、試料が容器に吸着し、試料の濃度低下を引き起こす場合があります。塩基性化合物A（1 µg/mL）を用いて、TORAST™-H Glass Vialと市販の低吸着ガラス製バイアル3種との低吸着性能を経時的に評価しました（図5）。その結果、TORAST™-H Glass Vialは、保存容器としても優れた吸着抑制効果を発揮しました。

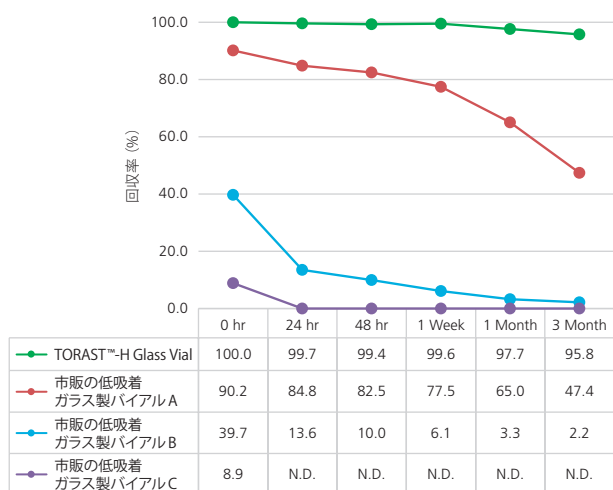


図5 各バイアルにおける塩基性化合物Aの経時的回収率

3. 従来のインサートバイアルにおける課題

従来のインサートバイアルでは、試料の吸着によりバイアル内の上部と下部で濃度勾配が生じ、分析結果の再現性に影響を来す場合があります(図6)。インサート下部は、溶質に対する容器の接触面積が大きく、対流も起こりにくいので、上部に比べて低濃度となります(図6(A)地点)。その後、サンプリング(ニードルの出し入れ)によって、上部と下部で試料が混合されるため、一時的な回収率の上昇が見られます(図6(B)地点)。

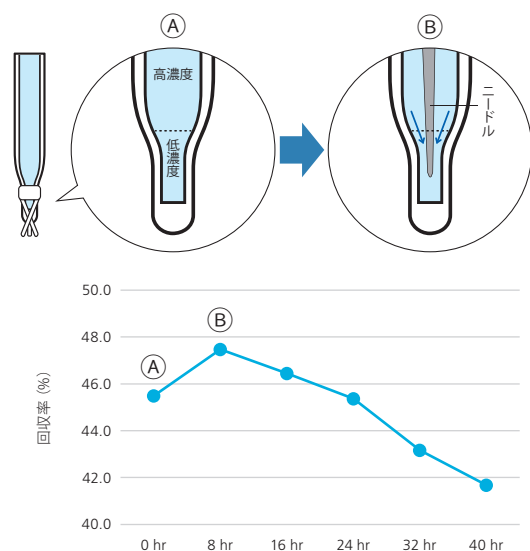


図6 従来のインサートバイアルにおける塩基性化合物Aの経時的回収率

Shim-pack Arata, Nexera, LabSolutionsおよびShim-packは、株式会社島津製作所の商標です。TORASTは、株式会社島津ジーエルシーの商標です。

4. TORAST™-H Glass Vial小容量タイプの低吸着性能

塩基性化合物A (1 µg/mL) を用いて、TORAST™-H Glass Vial小容量タイプと一般的な市販小容量ガラス製バイアルの低吸着性能を経時的に評価しました(図7)。TORAST™-H Glass Vial小容量タイプは、市販小容量ガラス製バイアルと比べ、高い吸着抑制性能を発揮しました。また、従来のインサートバイアルの課題であった、バイアル内部の濃度勾配によって生じる独特な回収率の経時変化も観察されませんでした。

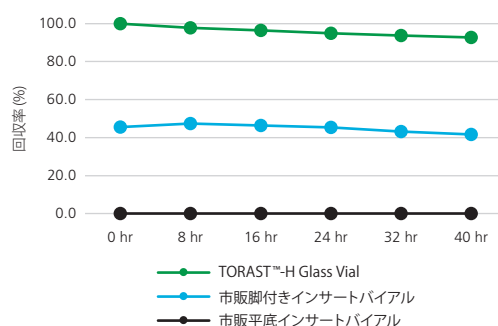
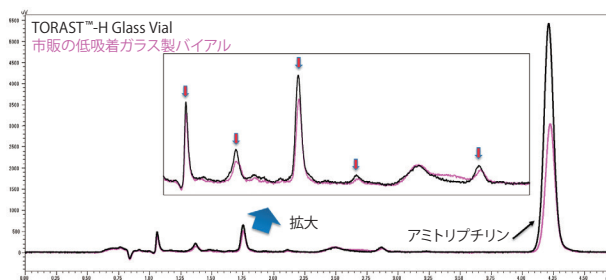


図7 塩基性化合物Aの経時的回収率

5. 未知成分分析への適応

塩基性化合物のアミトリプチリンとその光分解物を試料とし、バイアルの吸着性能を評価しました(図8)。TORAST™-H Glass Vialは、市販の低吸着ガラス製バイアルと比べ、未知成分(光分解物)に対しても高い吸着抑制効果を発揮しました。



装置 : Nexera XR
 カラム : Shim-pack Arata C18 (75 mm x 3.0 mm I.D., 2.2 µm)
 移動相 : 0.1 % 酢酸水溶液 / 0.1 % 酢酸アセトニトリル溶液 = 75/25 (v/v)
 流量 : 0.4 mL/min
 検出 : 吸光度検出器 254 nm
 試料 : アミトリプチリン (5 µg/mL)

図8 バイアル吸着性能の比較