

**【新STQ法】**  
**アプリケーション紹介と解説**  
～GC法とLC法がより時短・簡略化へ。添加回収試験結果紹介～



株式会社アイスティサイエンス  
技術営業部

Beyond your Imagination

**AiSTI SCIENCE**



# 本日の内容

Beyond your Imagination

1. **STQ法アプリケーション紹介  
～GC法、LC法の簡略化～**
2. 固相抽出概論



# 1.STQ法アプリケーション紹介

Beyond your Imagination

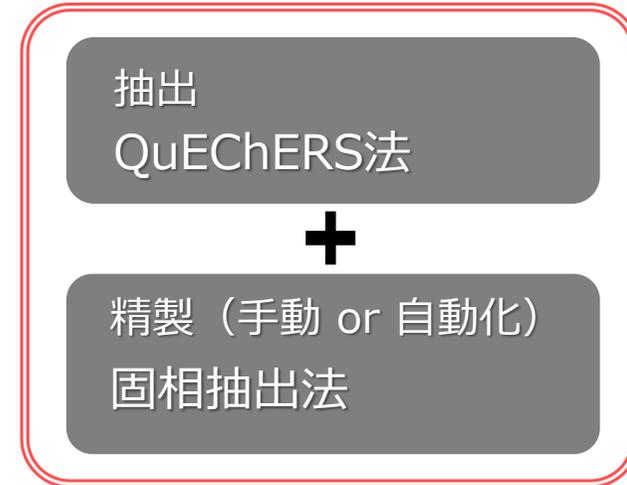
## 1-1. 概要

## 1-2. 前処理フローとアプリケーション紹介

# STQ法とは？

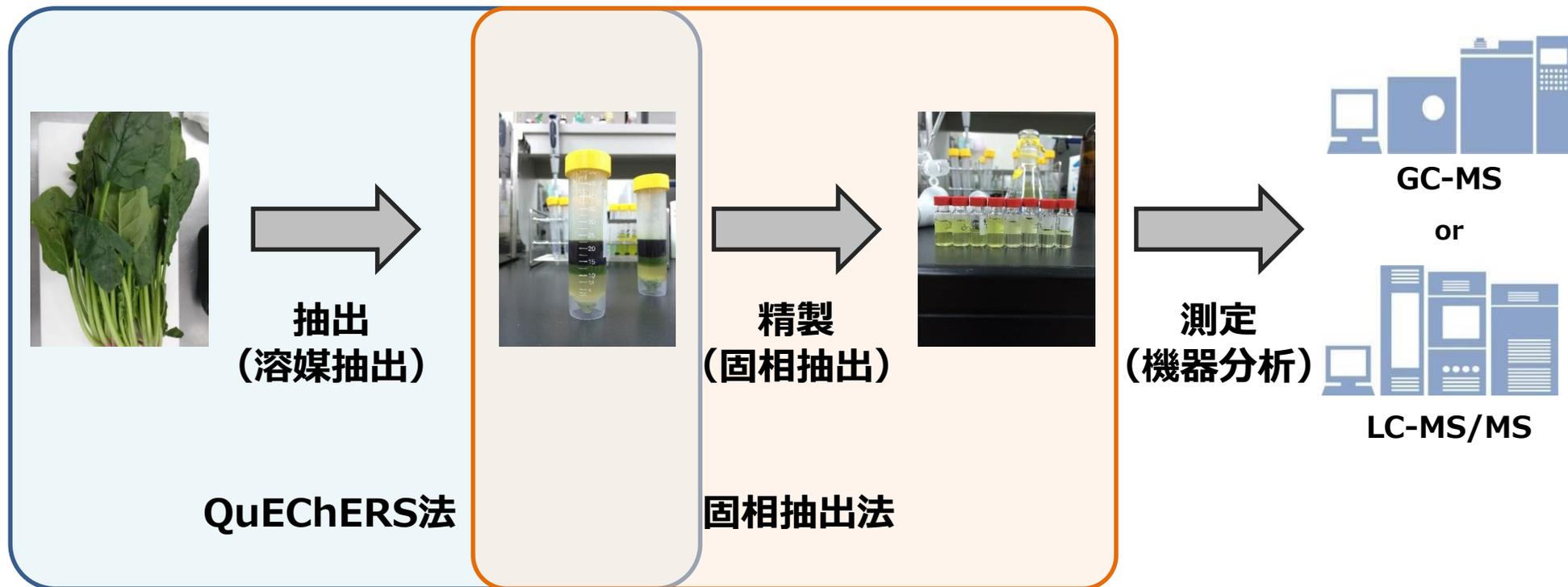
**S**olid phase extraction  
**T**echnique with  
**Q**uEChERS  
method(extraction)

## ◆ 残留農薬一斉分析法



QuEChERS法と固相抽出法を組み合わせることで  
**迅速さと高い精製効果**の両立を可能とした。

# 残留農薬分析の流れ



キーワード : QuEChERS法  
固相抽出法

# QuEChERS法とは？

## QuEChERS:

- **Quick** (迅速)
  - **Easy** (簡便)
  - **Cheap** (安価)
  - **Effective** (効率的)
  - **Rugged** (頑強)
  - **Safe** (安全)
- 6検体>30分
  - ガラス器具不使用
  - 多検体同時処理
  - 1検体>1米ドル
  - 少量の有機溶媒
  - 塩析と脱水（液液分配）が同時
  - 広範囲の農薬に対応
  - サンプル間のキャリーオーバーがおきない

## Original Method(2003)

Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersible Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce

Michelangelo.A., et al. *J.AOAC Int.* 86, No.2, 412-431

# QuEChERS法(抽出)のメリット

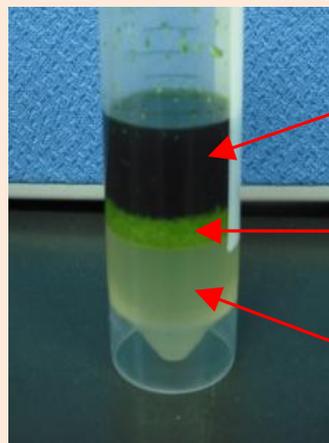
- 塩析と脱水（液液分配）を抽出時に同時にできる
- クエン酸塩により酸性・中性・塩基性農薬を同時にアセトニトリル層へ移行できる
- 使い捨て容器の使用により、ガラス器具・分液ロート不要
- 遠心分離により、ろ過の時間を大幅削減、また複数検体同時に可能

遠心分離後



横にしても混ざらない!!

エマルジョンができない。  
脂肪も分離できる。



アセトニトリル層  
● 農薬

試料層

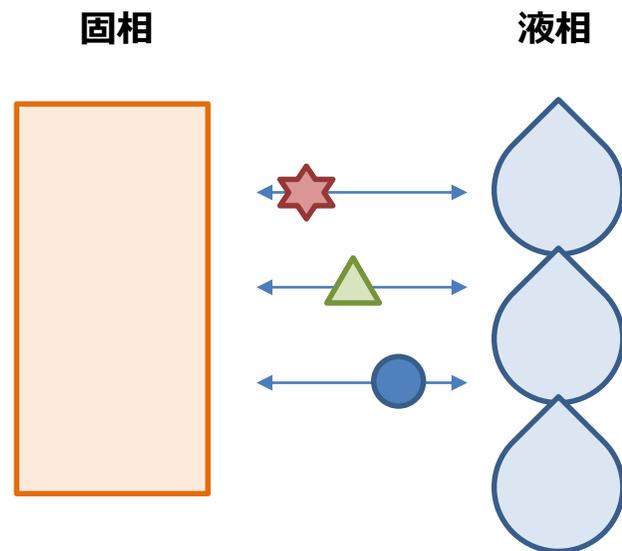
水層（除去部）

- 水・糖類
- 水溶性の夾雑物

塩析効果により農薬をアセトニトリル層へ移行させ、  
水溶性成分や水を除去する。

# 固相抽出法とは？

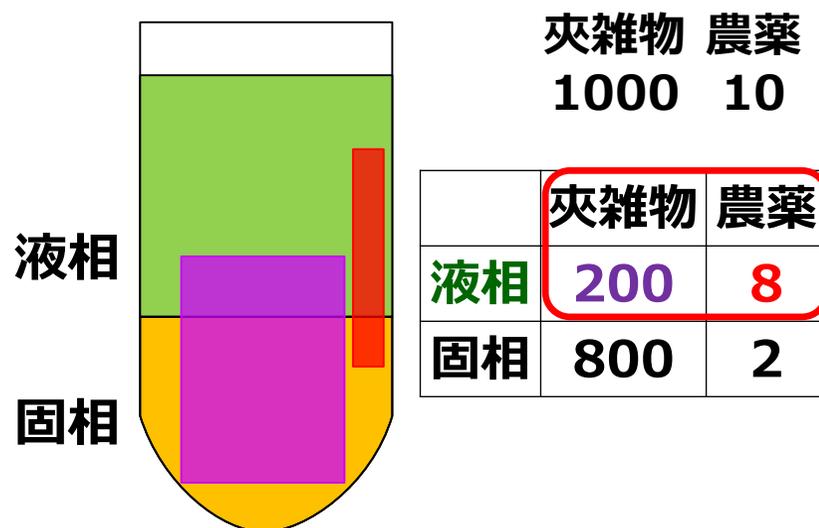
固相（固定相）と液相（移動相）による分配を利用したクロマトグラフィー  
残留農薬以外にもさまざまな分野で利用されている



# 固相抽出法の種類

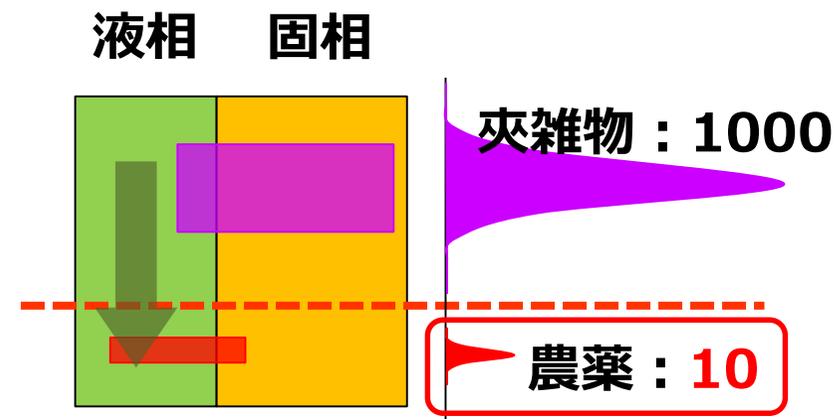
## ・ QuEChERS法

### 分配型-固相抽出法 (分散SPE)



## ・ STQ法

### 分配分離型-固相抽出法 (固相カートリッジ)



分散SPEは分配のみによる精製だが、固相カートリッジは分配に**分離機能**が加わるため夾雑物から農薬を効率よく精製することができる。



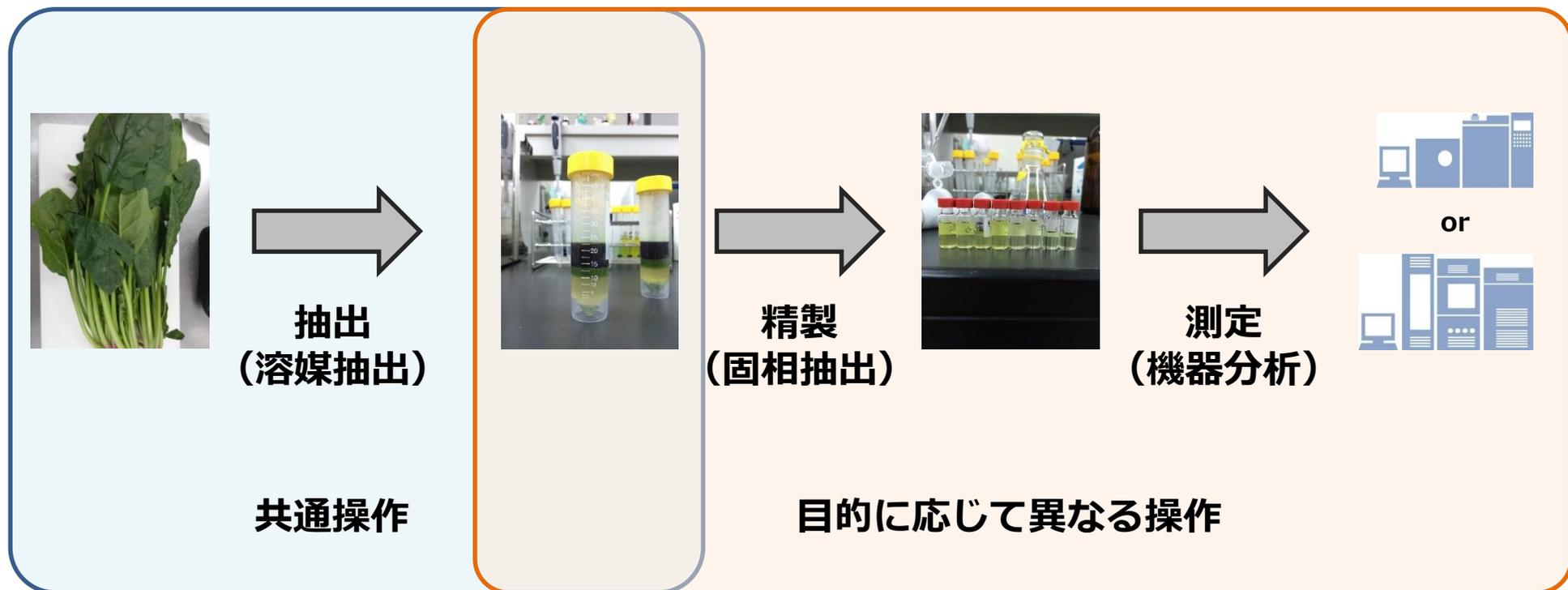
# 1.STQ法アプリケーション紹介

Beyond your Imagination

1-1. 概要

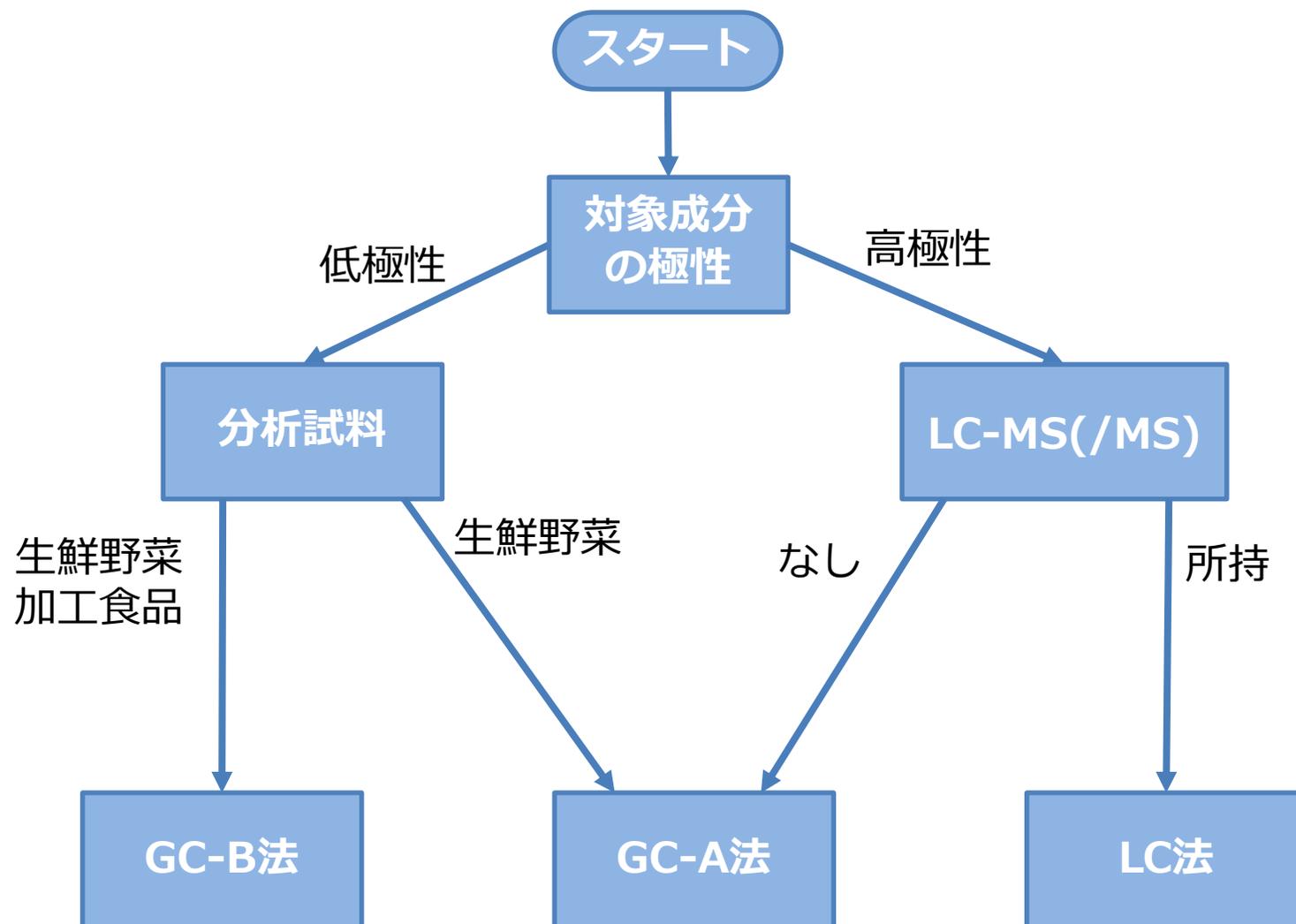
**1-2. 前処理フローとアプリケーション紹介**

# 残留農薬分析の流れ

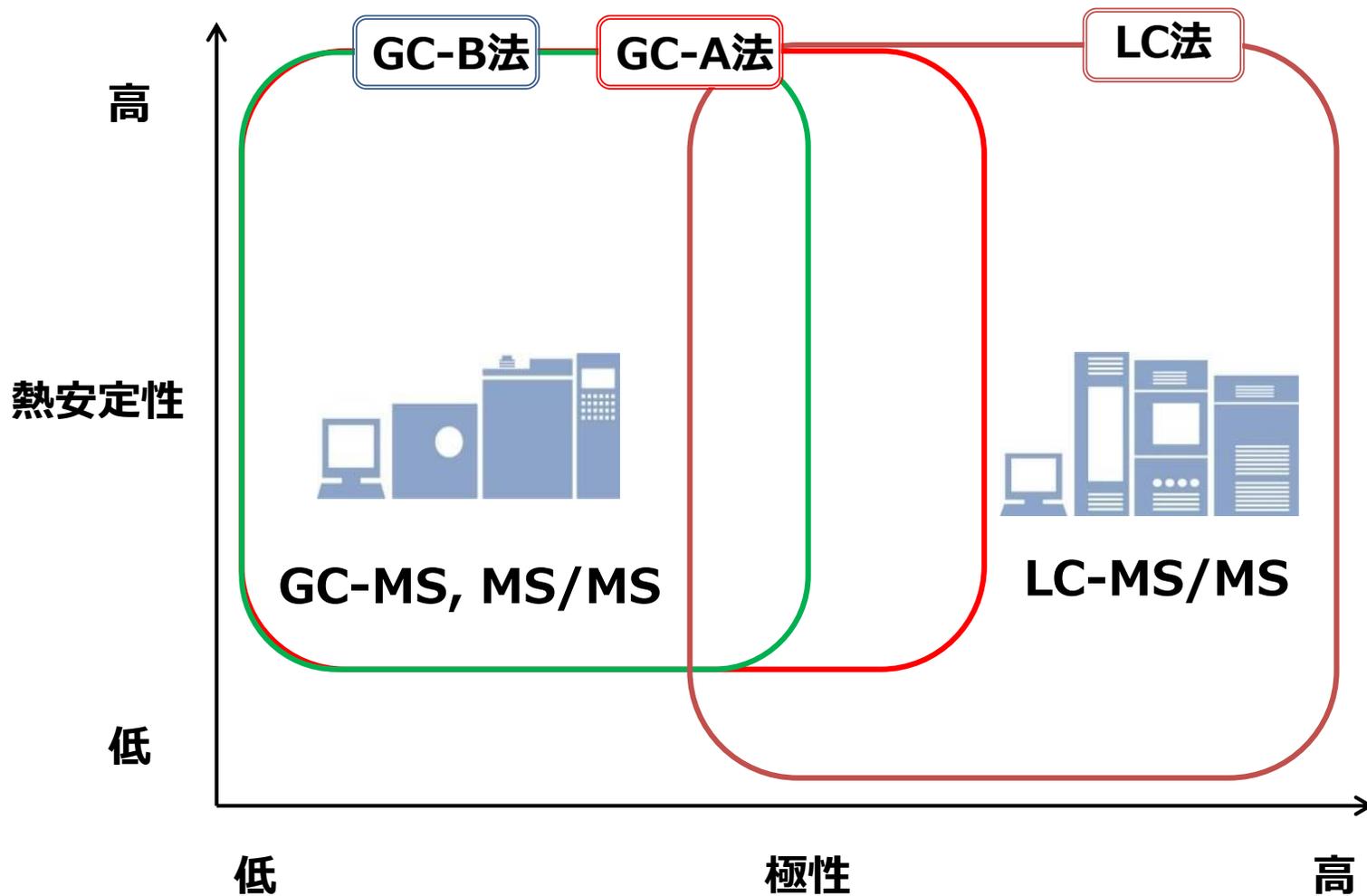


※目的に応じて異なる操作…GC-A法、GC-B法、LC法

# 目的(対象成分)別分析法



# 各分析法における対象成分範囲



# 抽出操作

30分/4検体

## 凍結粉砕

試料 10g (穀類 5g + 水 10mL)

アセトニトリル 10mL

## ホモジナイズ

NaCl (食塩) 1g

クエン酸3Na2水和物 1g

クエン酸水素2Na1.5水和物 0.5g

MgSO<sub>4</sub> (無水硫酸マグネシウム) 4g

撈拌 (手で振とう 1分間)

遠心分離 (3500rpm 5分間) ※3000rpmでも可

## アセトニトリル層

分取0.5~1mL  
GC前処理法へ

分取0.5mL  
LC前処理法へ

## 抽出



① 細切



② 凍結粉砕



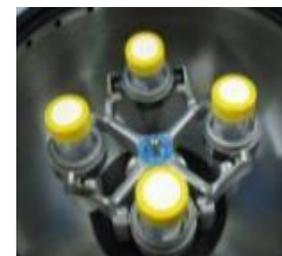
③ ホモジナイズ



④ 試薬添加



⑤ 手で振とう



⑥ 遠心分離



⑦ 遠心分離後

# GC-A法精製操作

10分/4検体

分取 1 mL (試料 1g相当)

Smart-SPE C18-50 mg : 精製

洗液 アセトニトリル 0.2mL

流出液

添加 トルエン 0.4mL

無水硫酸Mg 0.3g

Smart-SPE GCS-20mg/PSA-30mg : 精製

流出液

溶出 アセトニトリル-トルエン(3/1) 0.6mL

定容 (2 mL, アセトニトリル-トルエンで調製)

GC/MS (大量注入20uL : 試料10mg相当)

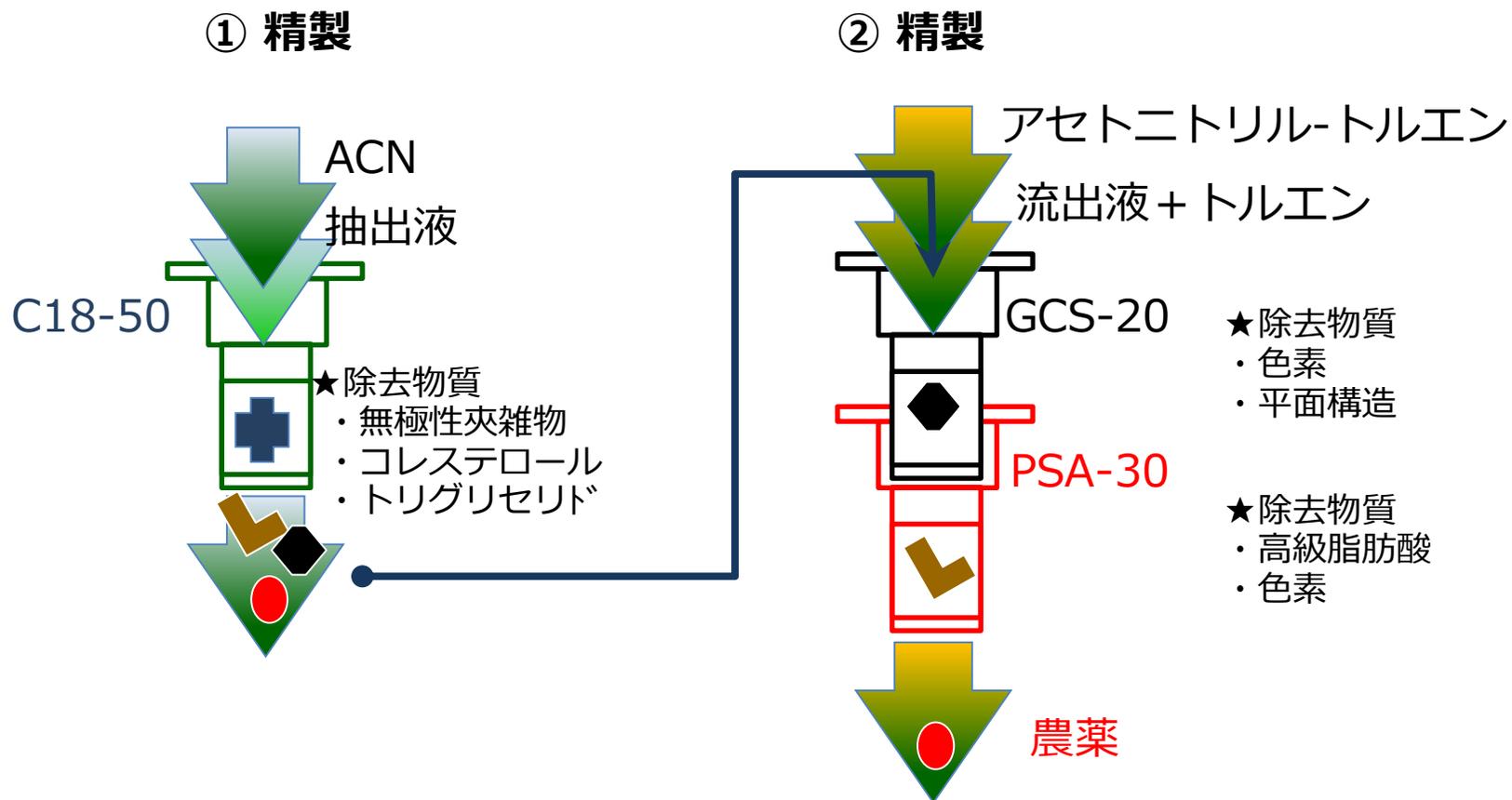
☞ C18ミニカラムで無極性の夾雑物を除去

☞ 流出液にトルエンを加えることで通知法と同じアセトニトリルとトルエンの混液状態にする。

☞ 流出液にトルエンを加えることで流出液中の水分を無水硫酸Mgに吸水させやすくする。

☞ 通知法と同じ精製工程でありながら、減圧濃縮工程がない迅速な前処理法

# GC-A法精製イメージ



# GC-B法精製操作

20分/4検体

分取 0.5 mL (試料0.5g相当)

Smart-SPE C18-50 mg : 精製

洗液 アセトリル-水(9/1) 0.5mL

流出液

添加 水 1.5mL

Smart-SPE HLBi5-20mg : 保持

10%食塩水 10mL

Smart-SPE HLBi5-20mg : 再保持

吸引乾燥 : 3分

連結 Smart-SPE PSA-30 : 精製

溶出 アセトン-ヘキサン (15/85) 1mL

定容 (1 mL, アセトン/ヘキサンで調製)

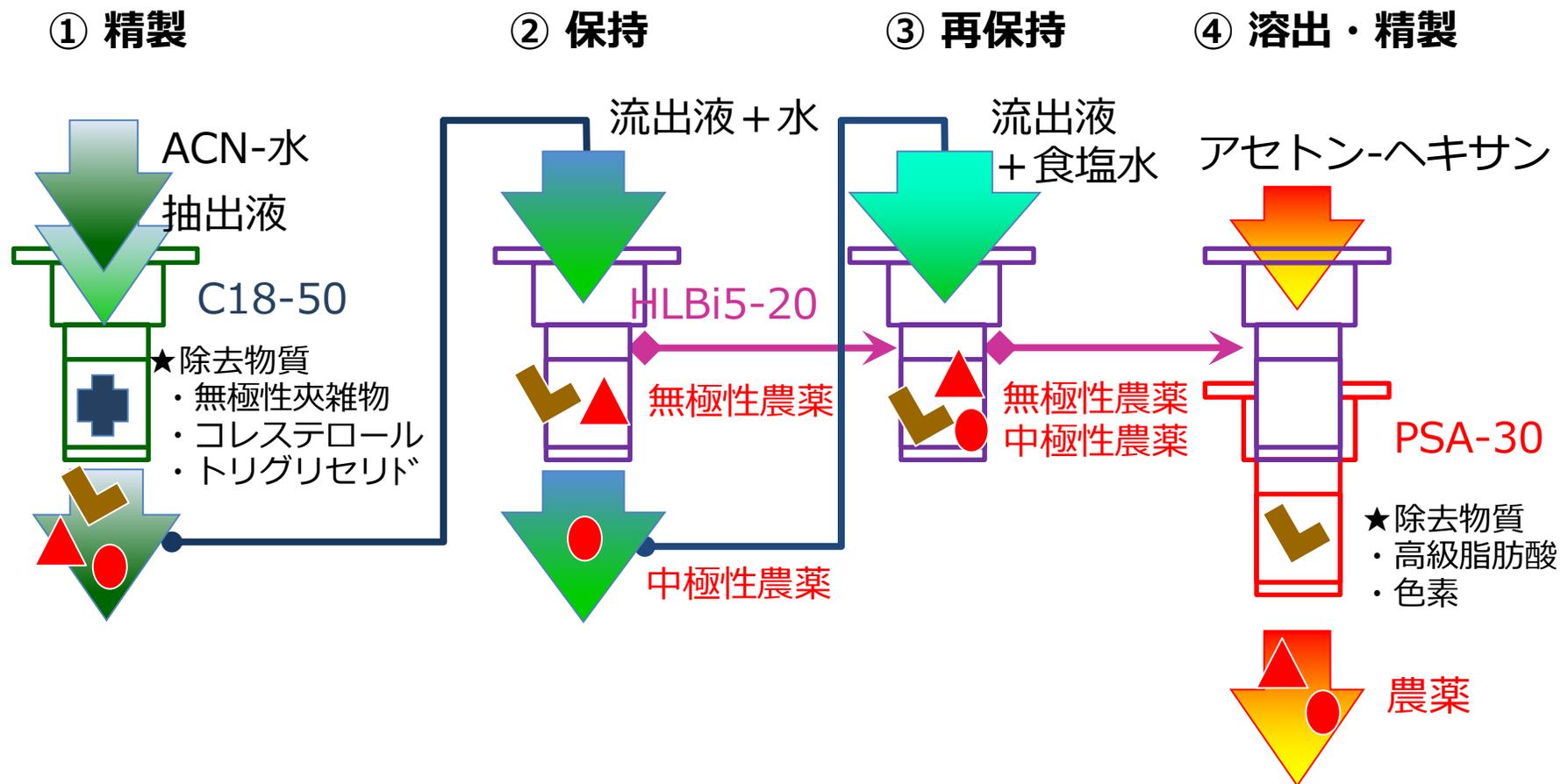
GC/MS (大量注入25uL : 試料12.5mg相当)

👉 水を添加することで、C18ミニカラムでの精製効果を高めている。

👉 2段階保持により、無極性と極性の農薬を保持。

👉 アセトンの比率を調整することで最適な精製効果を得ることができる。

## GC-B法精製イメージ



## 参考：従来法との変更点

分取 0.5 mL (試料0.5g相当)

— 添加 水 0.2mL

⇒ 添加なし

Smart-SPE C18-30 mg : 精製

⇒ C18-50 mg

— 洗液 アセトリル-水(4/1) 1mL

⇒ アセトリル-水(9/1) 0.5mL

流出液

— 添加 水 2mL

⇒ 水 1.5mL

Smart-SPE PLS3-10mg : 保持

⇒ HLBi5-20mg

— 15%食塩水 20mL

⇒ 10%食塩水 10mL

Smart-SPE PLS3-10mg : 再保持

⇒ HLBi5-20mg

吸引乾燥 : 3分

連結 Smart-SPE PSA-30 : 精製

溶出 アセトン-ヘキサン (15/85) 1mL

定容 (1 mL, アセトン/ヘキサンで調製)

GC/MS (大量注入25uL : 試料12.5mg相当)

# LC法精製操作

10分/4検体

分取 0.5mL (試料 0.5 g 相当)

Smart SPE C18-50mg + PSA-30mg

— 溶出 0.4%ギ酸含有メタノール/水 (4/1) 1mL

\* 酸性農薬が無い場合、メタノール 1mL

流出液

— 水 0.2 mL

Smart SPE C18-30mg

— 洗液 メタノール-水 (4/1) 0.3mL

定容 (2 mL, 水で調製)

LC/MS/MS

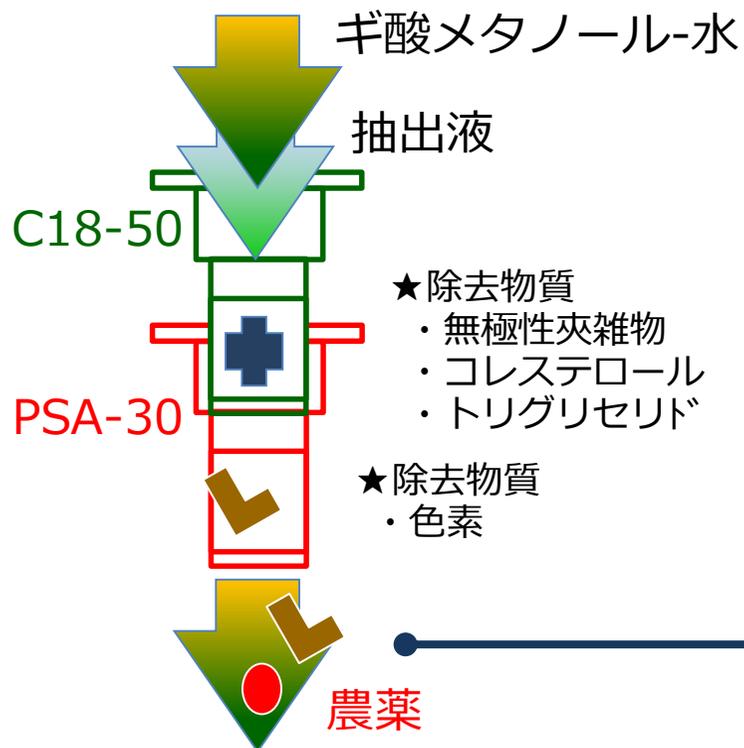
☞ C18ミニカラムによる精製を2回行っている。

☞ 酸性農薬も同時に前処理している。

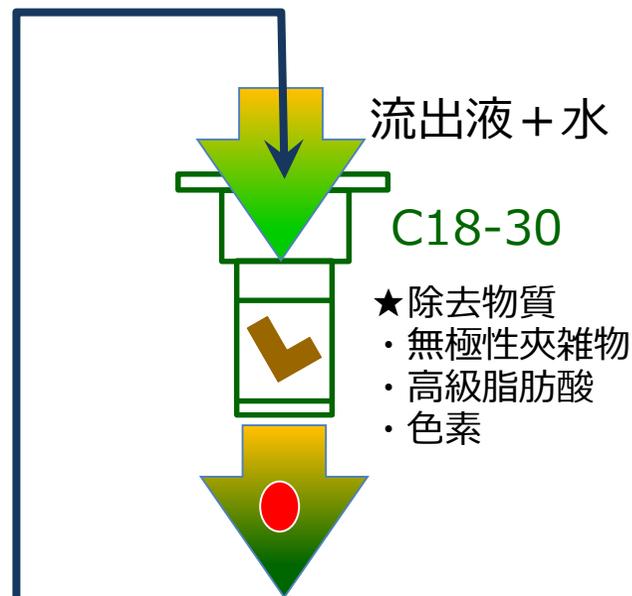
☞ 最後のC18-50ミニカラムではメタノール-水 (4/1) で溶出している。

# LC法精製イメージ

## ① 精製



## ② 精製



# 参考：4mL定容法（従来法）からの変更点

分取 **1mL**（試料 **1 g** 相当）

⇒ 分取 **0.5mL**（試料 **0.5 g** 相当）

Smart SPE **C18-30mg** + PSA-30mg

⇒ **C18-50mg** + PSA-30mg

— 溶出 **0.4%ギ酸含有メタノール** 1mL

\* 酸性農薬が無い場合、メタノール 1mL

⇒ **0.4%ギ酸含有メタノール水(4/1)** 1mL

流出液

— 添加 水 **0.5 mL**

⇒ 水 **0.2 mL**

Smart SPE **C18-50mg**

⇒ **C18-30mg**

— 洗液 **メタノール-水 (4/1)** 1 mL

⇒ **メタノール-水 (4/1)** **0.3 mL**

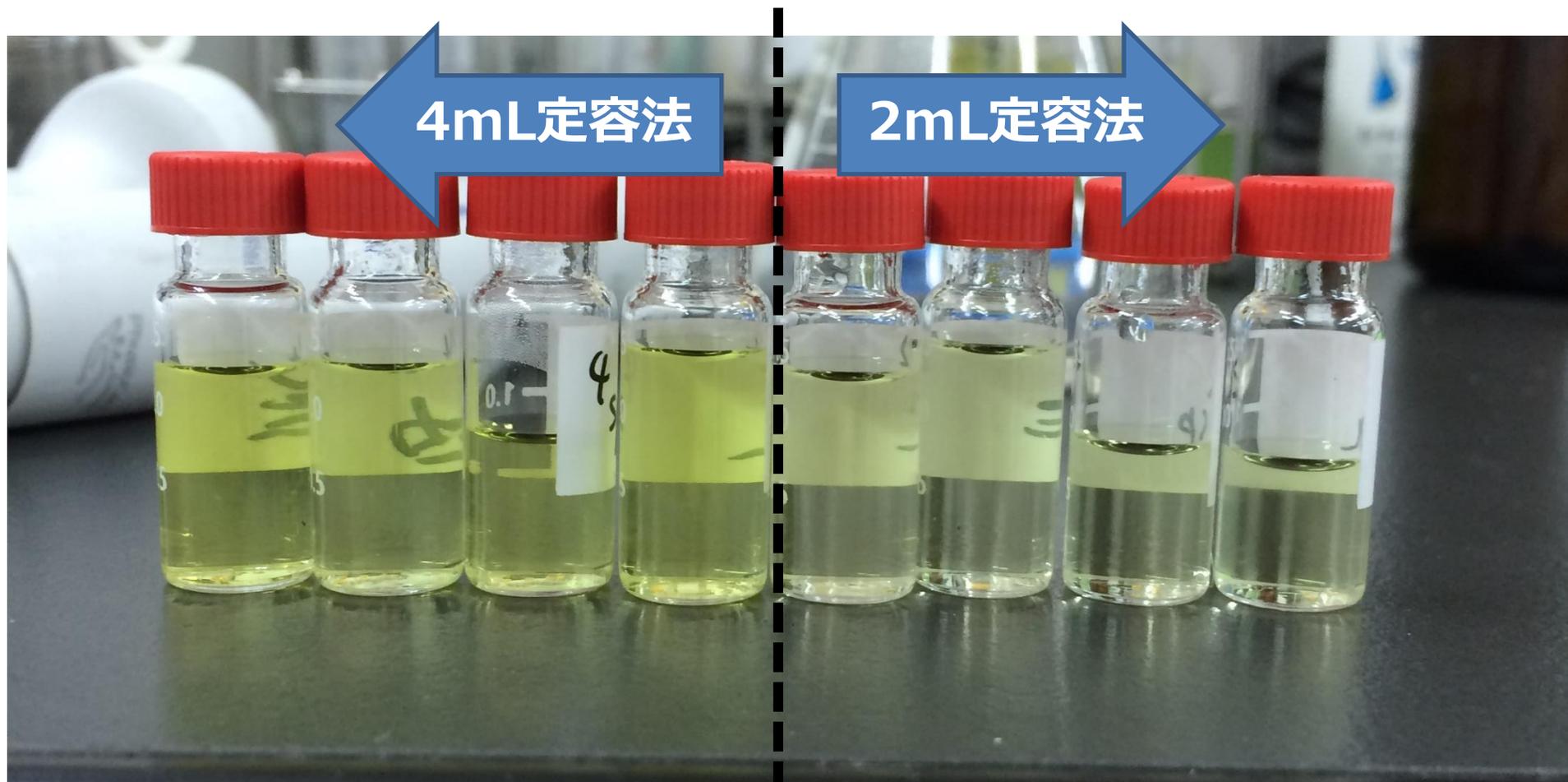
定容 (**4 mL**, 水で調製)

⇒ 定容(**2mL**, 水で調整)

LC/MS/MS

# 4mL定容法と2mL定容法の比較

※サンプル：ほうれん草



左) 4mL定容法 (従来法)

右) 2mL定容法 (改良法)

# 4mL定容法と2mL定容法の比較

※サンプル：ほうれん草

Sample Name	絶対検量線		マトリックス検量線		Sample Name	絶対検量線		マトリックス検量線		Sample Name	絶対検量線		マトリックス検量線	
	従来法 回収率	新法 回収率	従来法 回収率	新法 回収率		従来法 回収率	新法 回収率	従来法 回収率	新法 回収率		従来法 回収率	新法 回収率	従来法 回収率	新法 回収率
1-Naphthylacetamide	70	65	106	101	Cloransulam-methyl	114	96	97	79	Fenpyroximate E	54	48	97	92
3-OH-carbofuran	75	79	105	97	Clothianidin	39	33	99	100	Fenpyroximate Z	54	49	94	92
Abamectin	98	118	75	88	Cumyruon	99	89	104	96	Fensulfothion	97	95	100	97
Acephate	56	54	99	92	cyanazine	65	61	96	95	Ferimzone EandZ	102	101	98	104
Acetamiprid	50	48	98	97	Cyazofamid	110	104	117	104	Flazasulfuron	44	37	104	93
Acibenzolar-S-methyl	86	91	100	89	Cycloate	103	95	95	91	Florasulam	43	39	113	96
Aldicarb	72	94	84	84	Cycloprothrin	69	66	54	88	Fluazifop	104	88	106	101
Aldoxycarb	80	71	101	98	Cyclosulfamuron	111	94	107	102	Flufenacet	100	89	103	101
Anilofos	102	89	104	100	Cyflufenamide	96	87	112	106	Flufenoxuron	40	30	109	82
Aramite	94	84	110	94	Cyproconazole-1	90	85	104	100	Flumetsulam	47	43	89	90
atrazine	101	89	102	95	Cyproconazole-2	94	85	101	101	Fluridone	100	98	100	99
Azafenidin	108	89	114	94	Cyprodinil	106	94	106	98	Flusilazole	90	79	101	100
Azamethiphos	83	95	99	99	DDVP	133	111	152	159	Flutriafol	79	79	107	99
Azimsulfuron	60	52	103	99	demeton-S-methyl	122	70	96	114	Foramsulfuron	101	79	118	88
Azinphos-methyl	96	96	88	101	Di-allate	114	104	99	99	Forchlorfenuron	79	77	97	99
Azoxystrobin	100	98	97	98	Dichlosulam	78	70	85	92	Fosthiazate 1and2	102	99	100	110
Bendiocarb	94	95	105	102	Diclomezine	101	102	110	109	Furametypr	106	95	108	96
Bensulfuron-methyl	103	107	100	94	Diclotopos	86	84	99	102	Furathiocarb	91	85	97	94
Benzo fenap	86	74	106	100	Difenoconazole 1and2	88	63	100	100	Halosulfuron-methyl	66	70	97	105
Bitertanol	76	70	103	97	Diflubenzuron	94	88	102	96	Haloxfyop	93	94	98	96
Boscalid	87	87	101	103	Dimethirimol	91	87	96	95	Hexaconazole	90	64	118	94
Bromacil	53	63	69	116	Dimethoate	63	68	95	110	Hexaflumuron	82	83	105	90
Butafenacil	98	102	102	104	DimethomorphE	106	99	101	102	hexazinon	86	94	95	99
Carbaryl	92	86	101	95	DimethomorphZ	97	95	103	94	Hexythiazox	78	64	99	95
Carbofuran	94	98	107	106	Dimeton-s-methyl	135	60	189	91	Imazalil	101	88	95	98
carboxin	164	148	114	97	Diuron	104	85	105	101	imazamethabenz-methyl	97	93	104	101
Carpropamide	98	95	109	108	Dymuron	104	98	104	103	Imazaquin	70	59	98	95
Chloridazon	44	41	96	105	Epoxiconazole	88	80	99	100	Imazosulfuron	50	36	75	96
Chlorimuron-ethyl	108	100	95	97	Ethametsulfuron-methyl	80	78	105	108	Imibenconazole	33	31	89	90
Chlorsulfuron	51	46	100	98	Ethoxysulfuron	98	90	95	87	Imibenconazole debenzyl	33	55	83	97
Chlorxuron	100	92	103	111	Fenamidone	93	90	100	101	Imidacloprid	60	59	99	104
Chromafenozide	98	97	102	101	Fenamiphos	100	94	99	104	Indanofan	95	93	103	101
Cinosulfuron	70	71	100	101	Fenbuconazole	91	87	110	109	Indoxacarb	81	73	93	101
Clodinafop acid	61	60	98	90	Fenhexamid	96	89	107	98	Iodosulfuron-methyl	88	94	93	101
Clofentezine	94	86	102	97	Fenobucarb	107	96	100	103	Iprodion	104	87	95	84
Clomeprop	89	74	107	96	Fenoxaprop-ethyl	95	93	101	100	Iprovalicarb	97	95	99	101
Cloquintocet-mexyl	91	82	102	96	Fenoxycarb	96	92	104	96	Isoprocab	94	95	101	99

# 4mL定容法と2mL定容法の比較

※サンプル：ほうれん草

Sample Name	絶対検量線		マトリックス検量線	
	従来法 回収率	新法 回収率	従来法 回収率	新法 回収率
Isoxaflutole	106	90	97	94
isoxathion-oxon	87	78	87	85
Lactofen	75	68	107	99
Lenacil	78	74	103	94
Linuron	106	97	108	103
Lufenuron	48	48	87	96
Mepanipyrim	100	92	108	98
Mesosulfuron-methyl	80	73	107	107
Methabenzthiazuron	87	85	97	97
Methamidophos	56	50	92	82
Methiocarb	100	94	99	96
Methomyl	108	100	144	135
Methoxyfenozide	114	94	116	103
Metosulam	117	99	109	105
Metsulfuron-methyl	77	79	95	99
mevinphosE	92	92	108	113
mevinphosZ	94	94	106	93
monocrotophos	72	78	96	104
Monolinuron	103	102	100	98
Myclobutanil	93	86	103	94
Naproanilide	95	84	101	100
Naptalam	59	64	83	99
Norflurazon	98	97	100	100
Novaluron	77	66	98	102
omethoate	77	68	102	100
oxadixyl	90	91	104	107
Oxamyl	78	75	99	102
Oxaziclomefone	92	90	98	97
Oxycarboxin	37	38	94	100
Pencycuron	95	86	101	101
Penoxsulam	108	111	105	102
Pentoxazone	41	31	39	36
Phenmedipham	102	93	109	101
PhosphamidoneE	103	100	112	106
PhosphamidoneZ	101	85	106	112
Primicarb	95	90	93	97
Primisulfuron methyl	93	99	91	104

Sample Name	絶対検量線		マトリックス検量線	
	従来法 回収率	新法 回収率	従来法 回収率	新法 回収率
prohydrojasmon1and2	105	102	102	96
Propaquizafop	65	59	105	97
propoxur	96	95	101	87
Propoxycarbazone	17	18	112	119
Prosulfuron	29	23	178	112
Pyraclostrobin	97	94	109	97
Pyrazolynate	93	86	98	98
Pyrazosulfuron-ethyl	82	78	87	97
Pyriftalid	97	94	97	100
pyroquilon	89	78	105	93
Quinoclamine	83	82	111	92
Quizalofop-ethyl	89	82	98	98
Silafluofen	4	38	4	41
Simazine	74	73	101	97
Simeconazole	88	82	103	100
Simetryn	97	96	96	95
Spinosyn A	91	82	102	96
Spinosyn D	92	84	97	96
Spiroxamine-AandB	98	93	98	97
Sulfentrazone	124	87	128	107
Sulfosulfuron	68	82	90	94
TCMTB	76	66	77	70
Tebufenozide	102	95	116	101
Tebuthiuron	93	90	97	99
Teflubenzuron	75	74	110	92
terbacil	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Tetrachlorvinphos	89	80	104	96
Tetraconazole	87	88	121	93
Thiabendazole	69	77	88	95
Thiacloprid	27	23	109	100
Thiamethoxam	44	44	85	101
Thidiazuron	55	67	85	109
Thifensulfuron-methyl	69	73	90	94
Thifluzamide	93	88	103	97
Thiodicarb	35	38	36	35
Tolfenpyrad	83	68	106	98
Tralkoxydim	97	84	94	96

Sample Name	絶対検量線		マトリックス検量線	
	従来法 回収率	新法 回収率	従来法 回収率	新法 回収率
Triadimenol	86	80	104	99
Triasulfuron	45	39	85	106
Tribenuron methyl	43	33	99	77
Tricyclazole	77	72	101	99
Tridemorph E	94	92	93	93
Tridemorph Z	98	89	95	90
Trifloxysulfuron	89	101	92	98
Triflumuron	89	78	109	94
Triflurosulfuron methyl	105	112	105	103
Triticonazole	94	84	103	100
XMC	102	100	102	103
2-4-D	92	99	76	96
2-4-DP (Dichlorprop)	103	109	100	104
4-Chlorophenoxyacetic acid	104	100	99	90
Acifluorfen	99	89	95	91
Bromoxynil	79	70	103	96
Cloprop	128	106	105	96
Cyclanilide	93	96	94	95
Dicloran	92	87	88	85
Dimethipin	211	255	115	102
Fluroxypyr	64	61	92	94
Fomesafen	102	93	100	96
Formothion	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
Gibberellin	87	72	108	98
Hexaflumuron-n	106	98	107	98
Ioxynil	118	94	103	93
Lufenuron-n	96	91	101	94
MCPA	131	114	101	93
MCPB	97	101	95	98
MCPP (Mecoprop)	99	124	99	107
Methoxyfenozide-n	98	97	107	103
Naphthaleneacetic acid	117	113	120	70
Naproanilide-n	105	99	106	101
Norflurazon-n	94	105	105	113
Oryzalin	106	96	103	100
Thidiazuron-n	98	101	94	93
Triclopyr	105	86	87	98
Trifluzamide	111	98	103	100



# 本日の内容

Beyond your Imagination

1. STQ法アプリケーション紹介  
～GC法、LC法の簡略化～
- 2. 固相抽出概論**



## 2.固相抽出概論

Beyond your Imagination

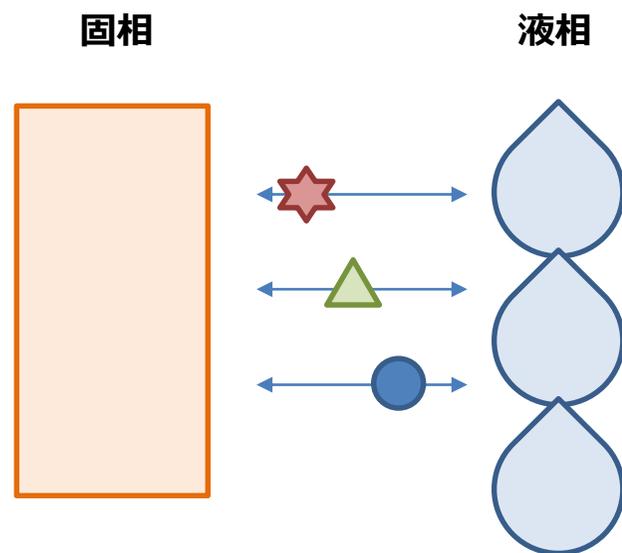
### 2-1. 概要

### 2-2. 各相互作用の詳細説明

### 2-3. 注意点

# 固相抽出法とは？

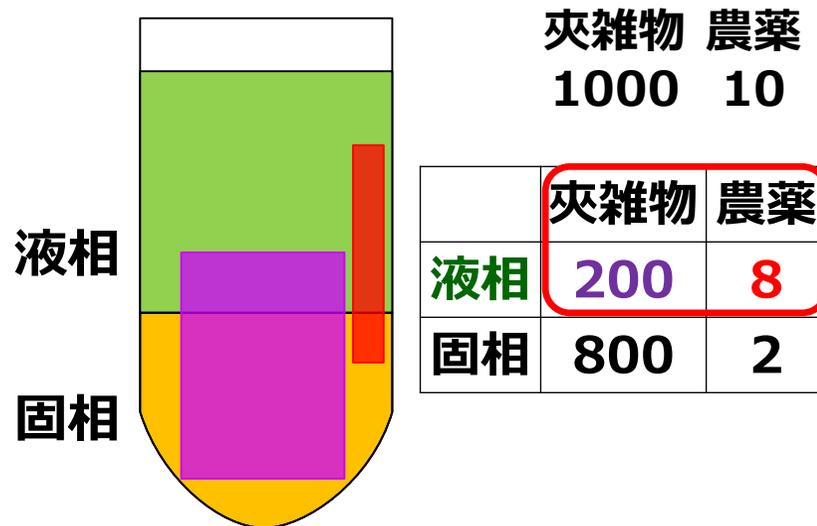
固相（固定相）と液相（移動相）による分配を利用したクロマトグラフィー  
残留農薬以外にもさまざまな分野で利用されている



# 固相抽出法の種類

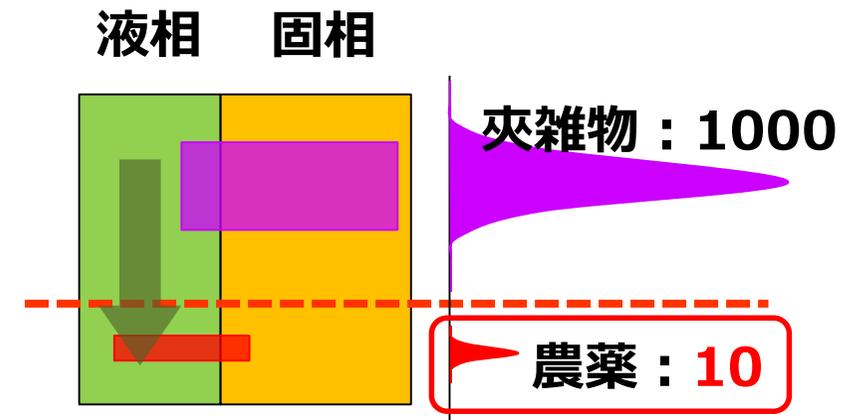
## ・ QuEChERS法

### 分配型-固相抽出法 (分散SPE)



## ・ STQ法

### 分配分離型-固相抽出法 (固相カートリッジ)



分散SPEは分配のみによる精製だが、固相カートリッジは分配に**分離機能**が加わるため夾雑物から農薬を効率よく精製することができる。

# 充填剤の種類と性質（一次相互作用）

Smart SPE ○○-▲▲

○○…充填剤の種類  
▲▲…充填量（平均）

名称	官能基	構造	相互作用	特徴
C18	オクタデシル	$-\text{Si}-\text{C}_{18}-\text{H}_{37}$	無極性	油脂などの低極性物質の除去(保持)
SI	シリカゲル	$-\text{Si}-\text{OH}$	極性	カフェインの除去
FL	フロリジル	ケイ酸マグネシウム $\text{O}-\text{Si}=\text{O} \quad \text{Mg}^{2+}$	極性	
PSA	N-プロピルエチレンジアミン	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	極性・陰イオン交換、 pKa10.1、10.9	脂肪酸など -COOH基を持つような酸性物質や極性物質の保持
NH2	アミノプロピル	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	極性・陰イオン交換、 pKa9.8	脂肪酸など -COOH基を持つような酸性物質や極性物質の保持
SAX	トリメチルアミノプロピル	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	強陰イオン交換、 pKaなし常に解離	脂肪酸など -COOH基を持つような酸性物質の保持
SCX	ベンゼンスルホニルプロピル	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$	強陽イオン交換、 pKaなし常に解離	マラカイトグリーンなど-N+を持つような塩基性物質の保持に有効
GCK	グラファイトカーボン		平面構造	色素など平面構造の化合物の保持に有効
PLS3	N含有ジビニルベンゼンメタクリレート		無極性+極性	極性～無極性までの幅広い化合物の保持に有効
HLB	表面修飾ポリスチレンジビニルベンゼン 親水性/疎水性バランス充填剤		無極性+極性	極性～無極性までの幅広い化合物の保持に有効
AX	表面修飾ポリスチレンジビニルベンゼン ミックスモード強陰イオン交換充填剤		+無極性・強陰イオン交換	酸性化合物の保持に有効 酸性下で酸性化合物を選択的に溶出
WAX	表面修飾ポリスチレンジビニルベンゼン ミックスモード弱陰イオン交換充填剤		+無極性・弱陰イオン交換	酸性化合物の保持に有効 塩基性下で酸性化合物を選択的に溶出
CX	表面修飾ポリスチレンジビニルベンゼン ミックスモード強陽イオン交換充填剤		-無極性・強陽イオン交換	塩基性化合物の保持に有効 塩基性下で塩基性化合物を選択的に溶出
WCX	表面修飾ポリスチレンジビニルベンゼン ミックスモード弱陽イオン交換充填剤		-無極性・弱陽イオン交換	塩基性化合物の保持に有効 酸性下で塩基性化合物を選択的に溶出

シリカ系

カーボン系

ポリマー系

# 対象農薬の物性調査

## データシートの活用

公開予定：お問い合わせください！

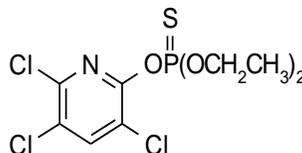
chlorpyrifos

KANTOPES MIX\_22-19-088

GC/MS 定量条件		通知法GC/MS 定量条件(参考)	
保持時間(分:秒)	20:02	保持指標	1982
定量イオン	314	定量イオン	286, 314
定性イオン	286, 197, 316	定性イオン	197
		測定限界(ng)	0.022

物性	
CAS 番号	2921-88-2
分子量	350.6
分子式	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS
蒸気圧	2.7 mPa (25°C)
LogPow	4.7
水溶解度	1.4 mg/l (25°C)
pKa	-

構造式



### 蒸気圧

GCの大まかなリテンションタイム

エバポ濃縮時の損失性

注入口汚れによる損失性

### LogPOW・水溶解度

LCの大まかなリテンションタイム

固相C18を用いた前処理への応用

液液分配時の有機層への移行率

### pKa

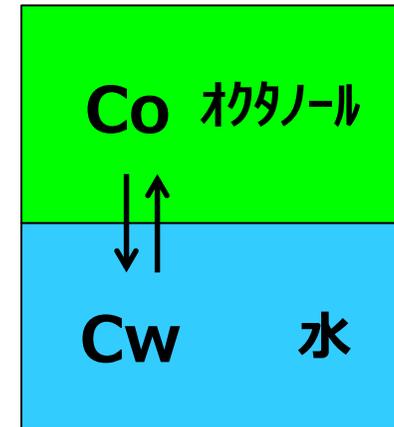
解離・非解離状態の把握

イオン系固相を用いた前処理への応用

液液分配時の有機層への移行率

# LogPOW (Log分配係数)

$$\text{LogPOW} = \text{Log}_{10} \frac{\text{1-オクタノール中濃度}}{\text{水層中濃度}}$$



$$\frac{\text{1-オクタノール中濃度}}{\text{水層中濃度}} = \frac{C_o}{C_w} = 10^{\text{LogPOW}}$$

高極性

$$\text{LogPOW} = -1$$

$$\frac{C_o}{C_w} = 10^{-1} = \frac{1}{10}$$

中極性

$$\text{LogPOW} = 3$$

$$\frac{C_o}{C_w} = 10^3 = \frac{10^3}{1}$$

無極性

$$\text{LogPOW} = 6$$

$$\frac{C_o}{C_w} = 10^6 = \frac{10^6}{1}$$



## 溶媒の極性の概念図

親水性（極性）

疎水性（無極性）

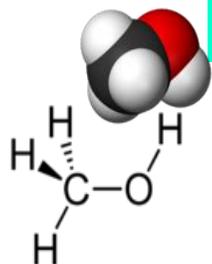


水

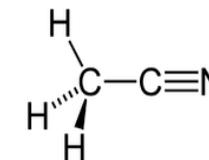
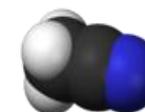
ヘキサン LogPow= 4.1



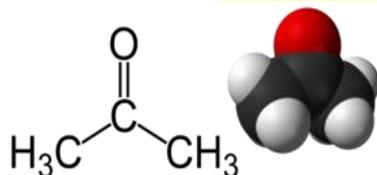
メタノール LogPow= -0.6



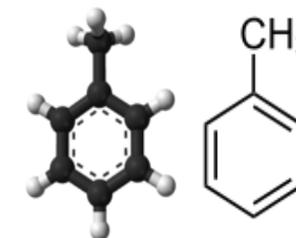
アセトニトリル LogPow= -0.3



アセトン LogPow= -0.24



トルエン LogPow= 2.7





## 2. 固相抽出概論

Beyond your Imagination

2-1. 概要

**2-2. 各相互作用の詳細説明**

2-3. 注意点

# 充填剤の種類と性質（一次相互作用）

Smart SPE ○○-▲▲

○○…充填剤の種類

▲▲…充填量（平均）

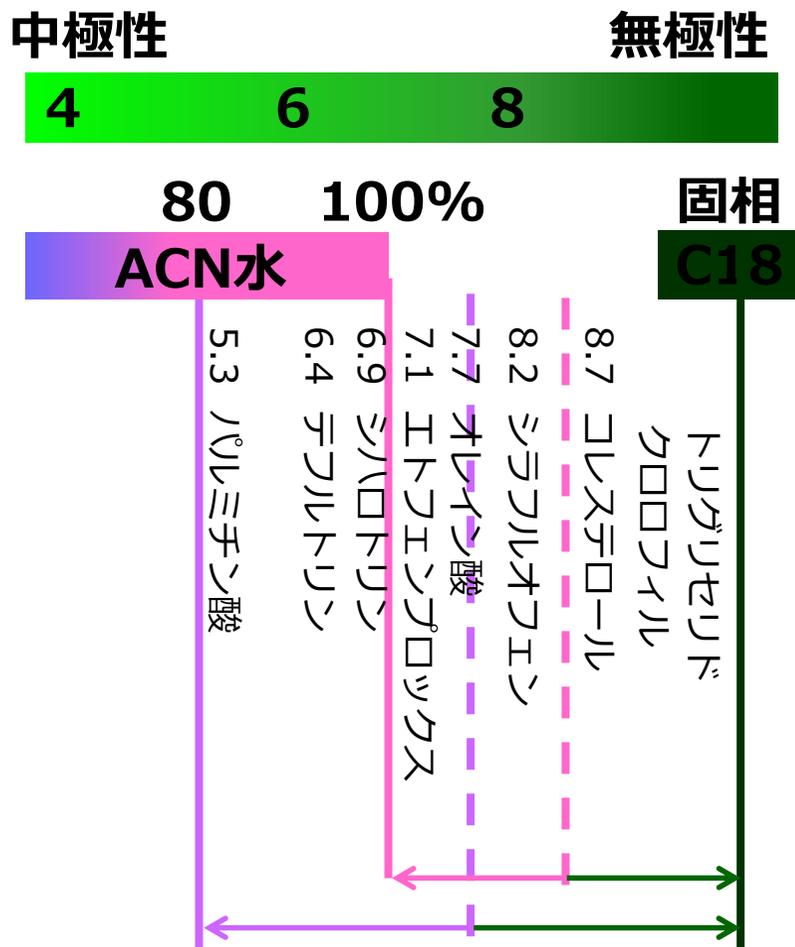
名称	官能基	構造	相互作用	特徴
C18	オクタデシル	$-\text{Si}-\text{C}_{18}-\text{H}_{37}$	無極性	油脂などの低極性物質の除去(保持)
S1	シリカゲル	$-\text{Si}-\text{OH}$	極性	カフェインの除去
FL	フロリジル	ケイ酸マグネシウム $\text{O}-\text{Si}=\text{O} \quad \text{Mg}^{2+}$	極性	
PSA	N-プロピルエチレンジアミン	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	極性・陰イオン交換、 pKa10.1、10.9	脂肪酸など $-\text{COOH}$ 基を持つような酸性物質や極性物質の保持
NH2	アミノプロピル	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	極性・陰イオン交換、 pKa9.8	脂肪酸など $-\text{COOH}$ 基を持つような酸性物質や極性物質の保持
SAX	トリメチルアミノプロピル	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	強陰イオン交換、 pKaなし常に解離	脂肪酸など $-\text{COOH}$ 基を持つような酸性物質の保持
SCX	ベンゼンスルホニルプロピル	$-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$	強陽イオン交換、 pKaなし常に解離	マラカイトグリーンなど $-\text{N}^+$ を持つような塩基性物質の保持に有効
GCK	グラファイトカーボン		平面構造	色素など平面構造の化合物の保持に有効
PLS3	N含有ジビニルベンゼンメタクリレート		無極性+極性	極性～無極性までの幅広い化合物の保持に有効
HLB	表面修飾ポリスチレンジビニルベンゼン 親水性/疎水性バランス充填剤		無極性+極性	極性～無極性までの幅広い化合物の保持に有効
AX	表面修飾ポリスチレンジビニルベンゼン ミックスモード強陰イオン交換充填剤		+無極性・強陰イオン交換	酸性化合物の保持に有効 酸性下で酸性化合物を選択的に溶出
WAX	表面修飾ポリスチレンジビニルベンゼン ミックスモード弱陰イオン交換充填剤		+無極性・弱陰イオン交換	酸性化合物の保持に有効 塩基性下で酸性化合物を選択的に溶出
CX	表面修飾ポリスチレンジビニルベンゼン ミックスモード強陽イオン交換充填剤		-無極性・強陽イオン交換	塩基性化合物の保持に有効 塩基性下で塩基性化合物を選択的に溶出
WCX	表面修飾ポリスチレンジビニルベンゼン ミックスモード弱陽イオン交換充填剤		-無極性・弱陽イオン交換	塩基性化合物の保持に有効 酸性下で塩基性化合物を選択的に溶出

シリカ系

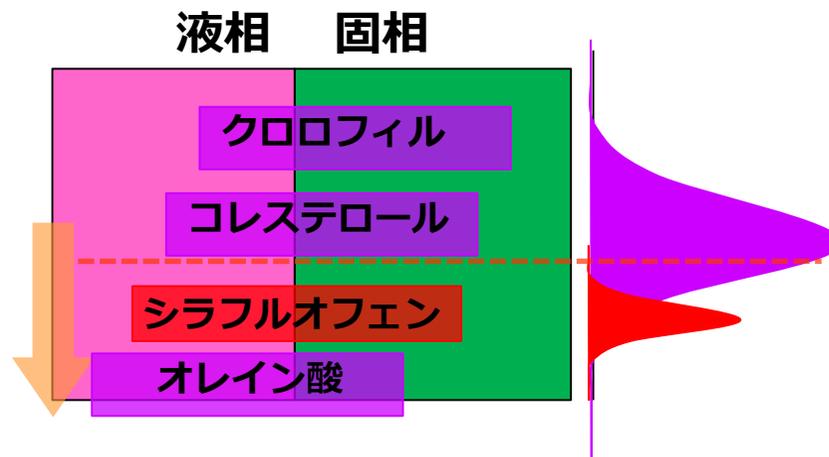
カーボン系

ポリマー系

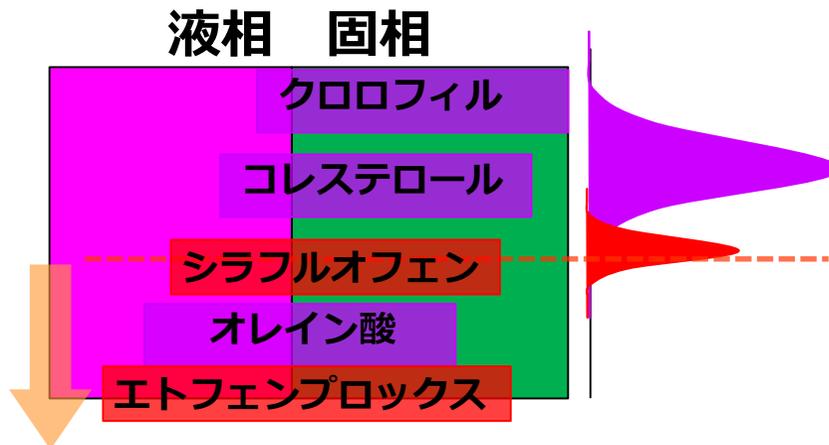
# C18精製とLogPOW



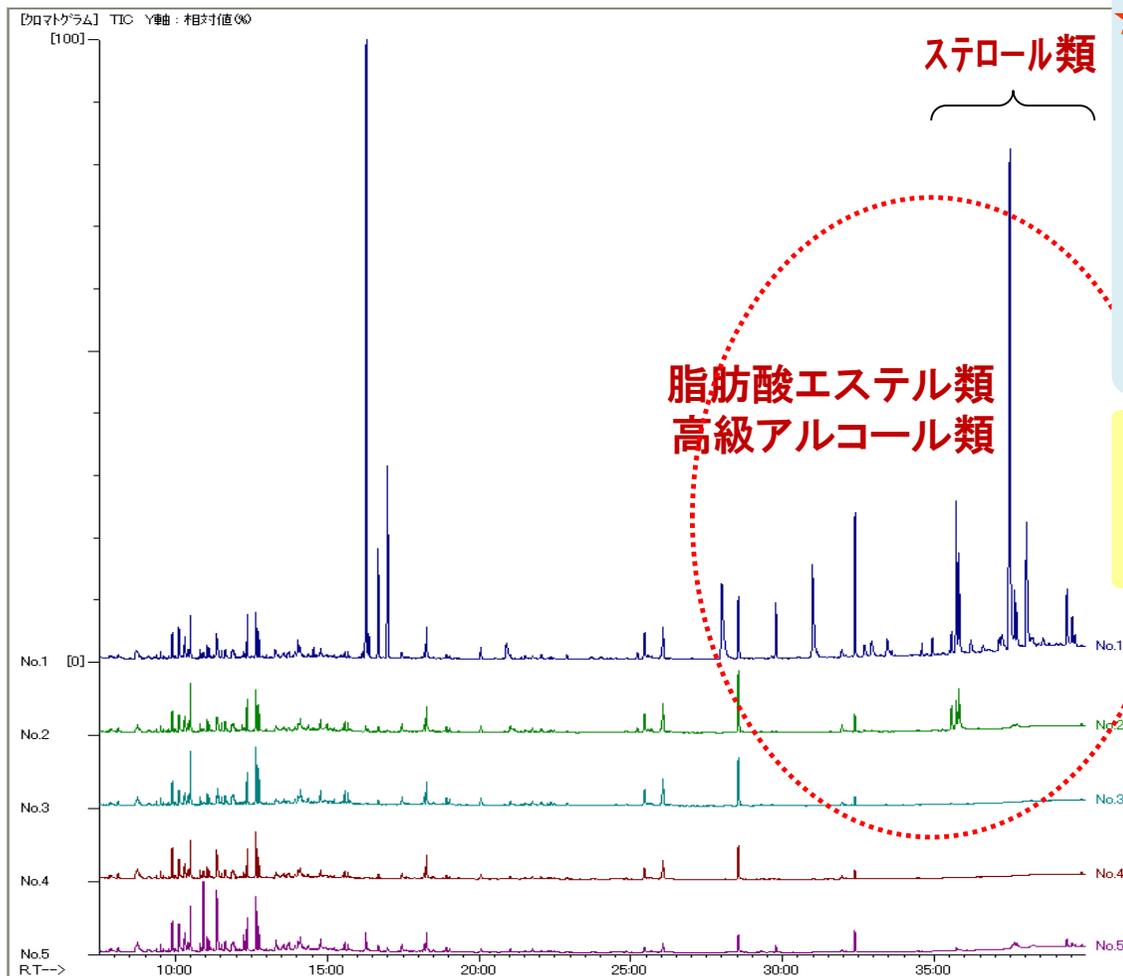
## □ 100%ACN



## □ 80%ACN (固相への保持が強まる)



# C18の精製効果 (ほうれん草)



★アセトニトリル濃度による精製効果の違い



100%ACN

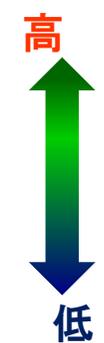


80%ACN/水



- C18による除去成分
- 低極性の夾雑物
  - 高級脂肪酸エステル
  - 緑色素を除去。

- C18精製無
- 100%ACN
- 80%ACN/水
- 67%ACN/水
- 50%ACN/水



ACN濃度

# C18-30と洗液溶媒による回収率

No.	化合物名	(上) 添加水量 (下) 溶出溶媒比率 アセトリル/水						備考	No.	化合物名	(上) 添加水量 (下) 溶出溶媒比率 アセトリル/水						備考				
		0.2 mL		0.3 mL		0.5 mL					1 mL		0.2 mL		0.3 mL			0.5 mL		1 mL	
		100%	80%	75%	66%	50%	33%				100%	80%	75%	66%	50%	33%		100%	80%	75%	66%
241	Pyrazophos	83.6	103.1	114.8	92.1	92.7	0.0		271	Terbacil	45.9	53.5	54.3	47.7	62.4	73.5					
242	Pyributicarb	85.6	92.0	102.0	84.4	16.6	0.0		272	Terbufos	59.4	66.2	71.3	62.3	22.6	1.1					
243	Pyridaben	103.4	102.7	112.1	88.4	1.4	0.3		273	Terbutryn	89.8	100.6	102.2	87.9	95.9	52.9					
244	Pyridafenthion	100.0	104.9	109.6	99.2	101.7	72.8		274	Tetrachlorvinphos	92.0	102.4	107.9	97.7	102.5	40.8					
245	Pyrifenox-1	87.0	91.2	92.9	82.0	91.3	48.9		275	Tetraconazole	81.8	93.4	98.5	90.1	94.9	51.2					
246	Pyrifenox-2	85.3	92.2	95.4	86.4	91.5	37.3		276	Tetradifon	95.4	99.2	107.8	93.3	50.0	0.0					
247	Pyrimethanil	84.1	90.9	93.9	80.5	90.4	75.7		277	Thenylchlor	95.3	101.8	107.0	99.0	103.4	37.2					
248	Pyrimidifen	67.5	94.4	103.0	84.1	48.9	0.3		278	Thifluzamide	32.3	45.0	50.7	42.8	42.7	3.8					
249	Pyriminobac-methyl-1	100.7	101.9	104.0	91.9	102.5	92.0		279	Thiobencarb	83.4	98.0	105.6	93.0	95.6	1.2					
250	Pyriminobac-methyl-2	99.0	98.5	101.3	94.3	99.2	82.2		280	Thiometon	31.9	30.0	25.3	22.3	20.7	3.2					
251	Pyriproxyfen	106.1	105.3	113.1	98.5	25.4	0.5		281	Tolclofos-methyl	79.7	92.7	101.0	90.3	91.6	0.2					
252	Pyroquilon	36.4	42.3	46.7	40.9	55.6	64.5		282	Tolfenpyrad	78.0	82.6	97.1	78.8	56.5	0.0					
253	Quinoclamine	56.5	64.2	69.1	61.4	71.5	74.8		283	Toriadimefon	98.6	102.6	104.5	95.1	102.6	80.7					
254	Quinolphos	80.6	101.6	105.9	95.5	94.9	10.8		284	Triadimenol-1	130.4	94.1	83.0	86.5	92.5	98.4					
255	Quinomethionate	70.5	70.0	82.4	79.6	70.6	3.8		285	Triadimenol-2	86.8	91.2	93.3	83.4	92.3	95.2					
256	Quinoxyfen	80.6	90.8	98.4	84.5	31.7	0.7		286	Triallate	79.7	83.0	88.2	81.2	7.4	0.4					
257	Quintozen	87.1	89.7	98.0	86.5	18.9	0.2		287	Triazophos	101.5	104.7	118.5	104.9	104.2	34.8	ビーク形状×				
258	Resmethrin-1	135.4	93.3	74.8	24.6	0.0	0.0		288	Tricyclazole	19.4	23.4	27.4	26.0	35.0	34.6					
259	Resmethrin-2	75.7	88.1	72.9	23.3	1.5	2.0		289	Trifloxystrobin	91.9	105.4	115.8	100.9	91.7	1.0					
260	Silafloufen	102.3	89.8	48.9	7.4	7.2	7.6		290	Trifluralin	83.0	91.0	98.5	86.4	9.7	0.1					
261	Simazin	57.4	68.5	69.8	58.7	70.0	82.5		291	Uniconazole	86.0	93.8	99.3	89.9	95.2	79.7					
262	Simetryn	66.8	78.6	79.4	66.6	79.0	85.9		292	Vinclozoline	95.1	100.7	107.8	95.9	100.5	14.7					
263	Spirodiclofen	80.4	96.5	105.4	85.3	1.2	1.7		293	XMC	72.9	78.0	81.0	71.1	81.4	88.7					
264	Spiroxamine-1	56.7	53.9	59.4	44.3	0.7	0.0		294	Zoxamide	106.4	116.0	114.0	101.0	129.0	4.8					
265	Spiroxamine-2	59.0	51.6	62.3	44.5	0.0	0.0														
266	TCMTB	91.8	89.7	87.2	89.2	100.8	76.2														
267	Tebuconazole	84.1	92.2	98.8	87.8	92.5	51.3														
268	Tebufenpyrad	79.4	98.6	114.0	96.0	96.0	96.0														
269	Tecnazene	77.2	88.6	96.0	96.0	96.0	96.0														
270	Tefluthrine	98.4	95.2	101.4	75.0	0.4	0.7														

<http://www.aisti.co.jp/common/pdf/kn1301.pdf>

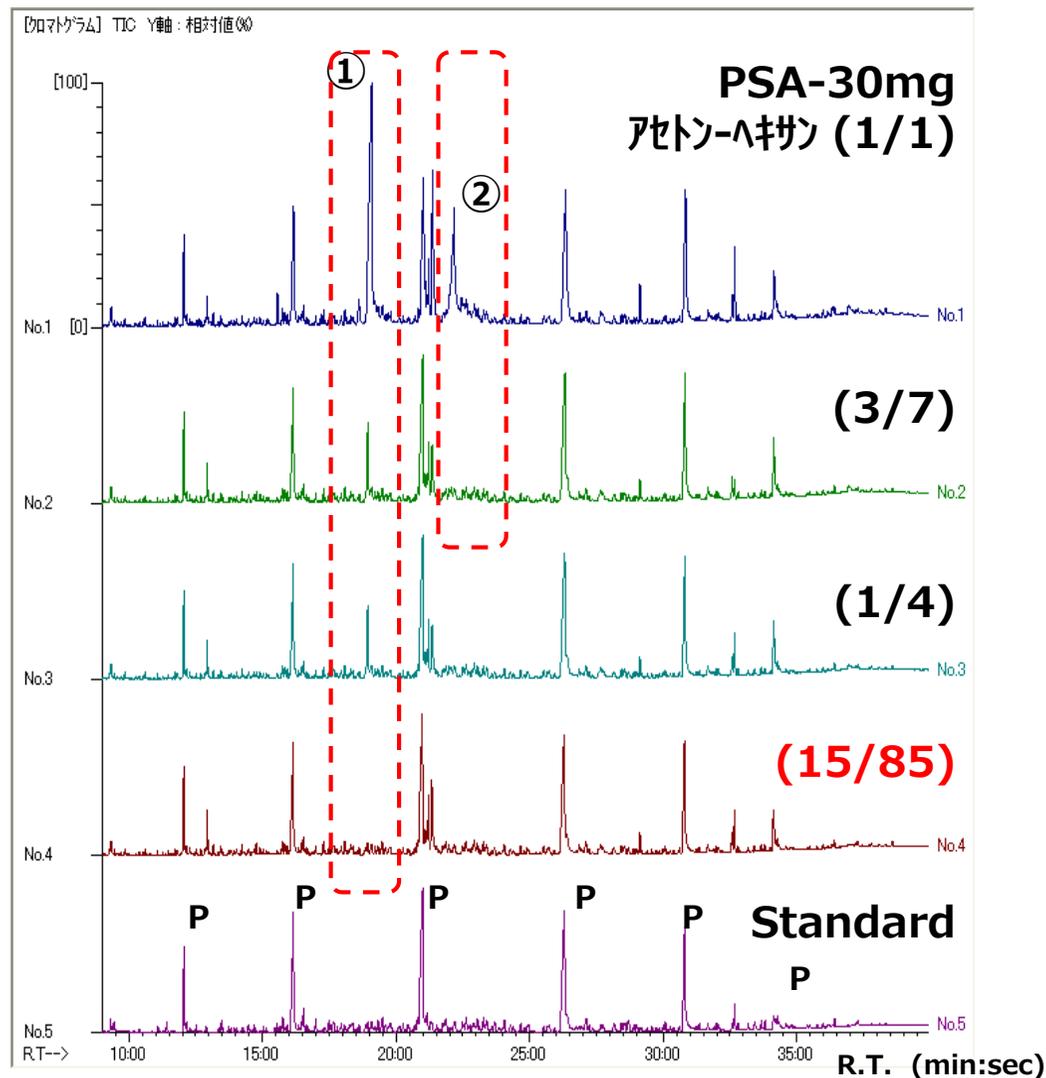
# PLS3保持と溶媒比による回収率

No.	化合物名	(上) 添加水量 (下) 溶媒比率 アセトニル/水					LogPow	No.	化合物名	(上) 添加水量 (下) 溶媒比率 アセトニル/水					LogPow
		1 mL	2 mL	4 mL	10 mL	20 mL				1 mL	2 mL	4 mL	10 mL	20 mL	
		48%	35%	22%	11%	6%				48%	35%	22%	11%	6%	
241	Pyrazophos	16.8	54.0	100.9	112.4	105.3	6.37	271	Terbacil	2.3	3.2	5.9	22.4	38.3	6.37
242	Pyributicarb	35.8	70.1	90.9	97.2	94.9		272	Terbufos	17.3	55.4	74.9	89.7	90.7	
243	Pyridaben	59.1	89.5	98.7	84.3	62.0		273	Terbutryn	6.3	11.7	41.5	94.7	97.9	
244	Pyridafenthion	6.9	22.7	76.6	107.5	105.2		274	Tetrachlorvinphos	9.8	27.4	82.1	102.6	99.0	
245	Pyrifenoxy-1	4.7	10.4	36.1	94.7	93.8		275	Tetraconazole	5.9	20.1	72.4	98.5	96.6	
246	Pyrifenoxy-2	7.2	13.3	41.2	99.5	96.0		276	Tetradifon	52.1	83.0	97.4	99.3	95.0	
247	Pyrimethanil	8.5	14.1	37.9	88.1	90.2		277	Thenylchlor	13.1	34.9	83.8	102.1	100.1	
248	Pyrimidifen	12.6	34.4	82.4	98.6	96.3		278	Thifluzamide	6.3	24.8	37.6	52.8	43.4	
249	Pyriminobac-methyl-1	4.6	10.0	41.1	95.7	97.9		279	Thiobencarb	23.0	53.3	93.3	96.3	96.2	
250	Pyriminobac-methyl-2	9.1	20.2	67.0	99.2	97.9		280	Thiometon	0.5	4.1	8.1	40.3	43.9	
251	Pyriproxyfen	59.5	84.3	100.1	98.4	93.7		281	Tolclofos-methyl	29.0	65.5	98.8	100.2	98.0	
252	Pyroquilon	4.5	5.6	6.5	20.7	34.1		282	Tolfenpyrad	38.5	72.2	93.6	92.8	87.0	
253	Quinoclamine	1.0	3.1	9.8	49.7	65.8		283	Toriadimefon	5.3	13.4	59.5	98.0	95.1	
254	Quinolphos	17.4	39.1	89.2	104.0	98.3		284	Triadimenol-1	9.3	14.6	30.4	93.2	91.0	
255	Quinomethionate	24.7	42.9	68.7	79.2	79.4		285	Triadimenol-2	4.9	12.6	35.8	94.4	88.9	
256	Quinoxifen	39.5	69.3	90.0	91.4	86.1	286	Triallate	42.5	80.4	98.0	97.2	96.9		
257	Quintozen	41.8	74.4	92.1	84.1	85.0	287	Triazophos	11.5	40.0	96.2	118.3	115.1		
258	Resmethrin-1	59.2	79.2	60.7	55.6	36.4	5.4	288	Tricyclazole	1.3	3.0	6.4	12.1	15.6	
259	Resmethrin-2	55.9	71.6	60.4	48.6	28.1	5.4	289	Trifloxystrobin	25.0	75.3	102.8	108.8	105.8	
260	Silafluofen	75.0	73.3	17.2	3.0	0.8	8.2	290	Trifluralin	36.5	74.3	91.3	89.6	83.9	
261	Simazin	1.5	2.3	4.9	19.2	37.4		291	Uniconazole	6.2	18.7	56.7	100.1	95.9	
262	Simetryn	2.9	5.1	9.9	47.4	75.1		292	Vinclozoline	17.2	47.9	94.6	105.9	105.5	
263	Spirodiclofen	51.5	79.0	92.9	89.7	77.2		293	XMC	3.1	4.7	13.5	51.6	69.6	
264	Spiroxamine-1	1.9	9.1	14.6	88.4	87.7		294	Zoxamide	17.2	46.2	87.1	98.7	97.3	
265	Spiroxamine-2	2.3	10.6	13.4	95.3	91.7									
266	TCMTB	5.8	20.4	63.0	83.2	80.7									
267	Tebuconazole	8.1	22.1	65.2	100.7	96.5									
268	Tebufenpyrad	21.4	65.1												
269	Tecnazene	30.3	66.5												
270	Tefluthrine	56.2	82.9	75.7	55.6	35.0	6.4								

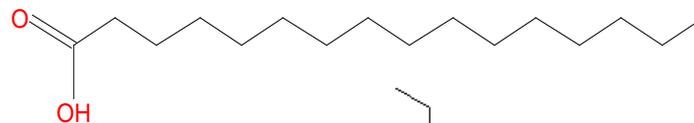
<http://www.aisti.co.jp/common/pdf/kn1302.pdf>



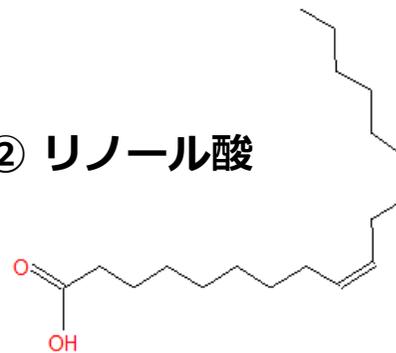
# PSAと溶出溶媒による精製効果



① パルミチン酸



② リノール酸

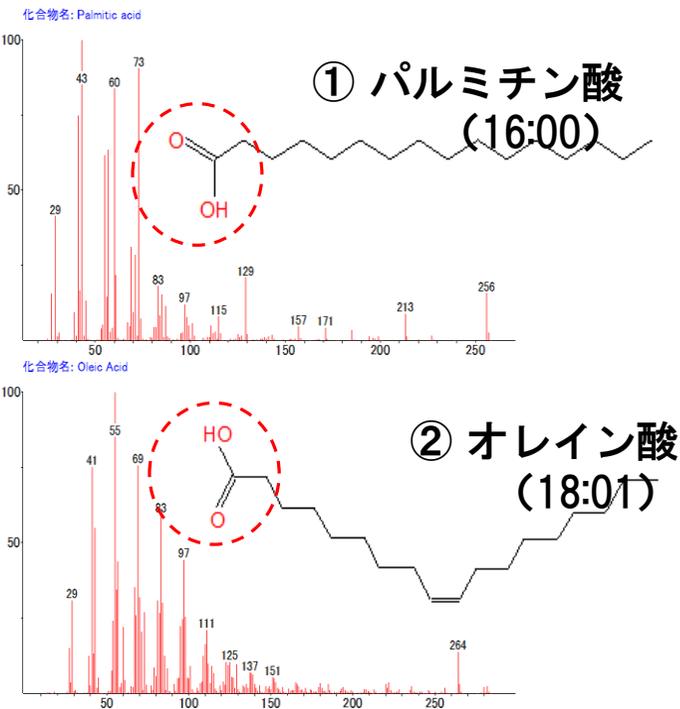
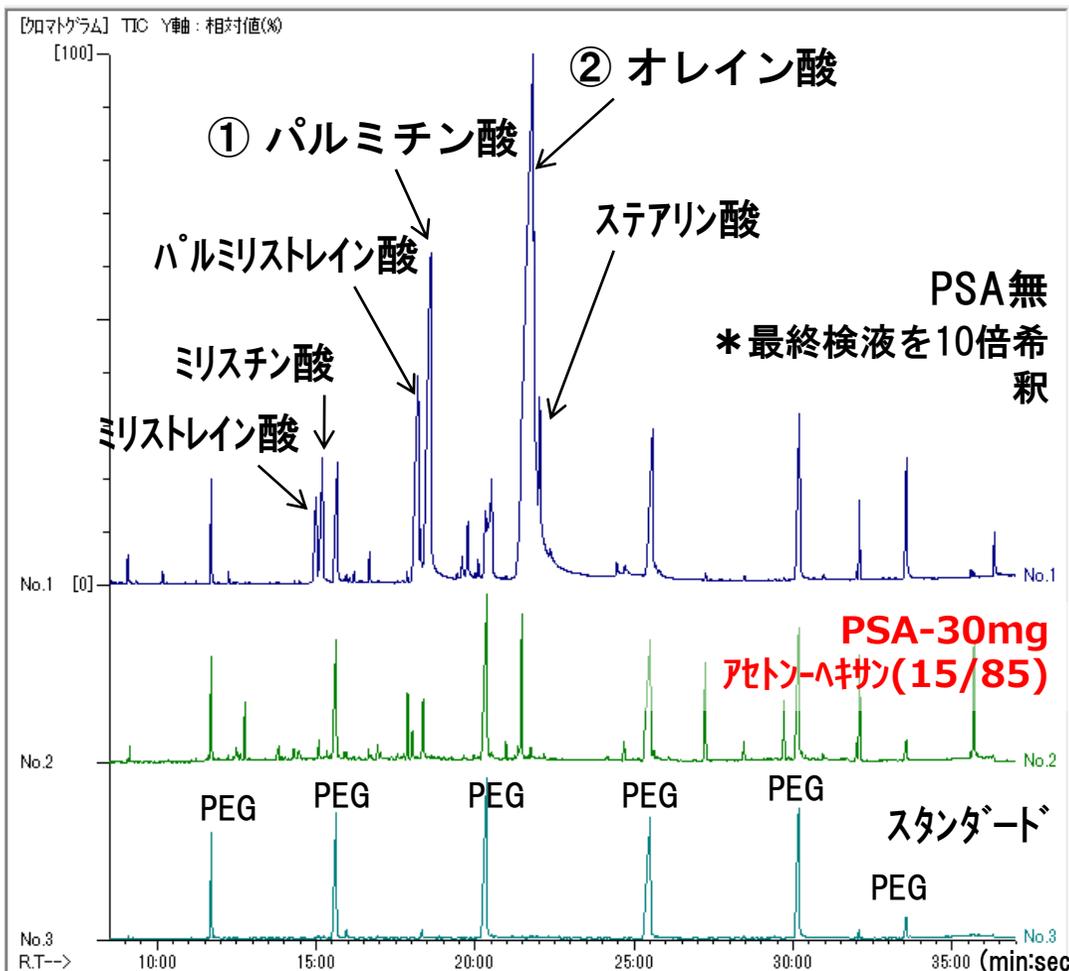


**PSA**  
 $-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$   
**N-プロピルエチレンジアミン**  
 一次相互作用：極性・陰イオン交換

- アセトンの比率を下げるとPSAによる脂肪酸の除去効果が高くなる
- アセトン-ヘキサン **(15/85)**が最適

図3. ほうれん草を用いたPSAミニカラムと溶出溶媒アセトン-ヘキサンによるSCANトータルイオンクロマトグラム比較

# PSA固相抽出による精製効果



➤ 固相PSAミニカラムと溶出液アセトン-ヘキサン(15/85)の組み合わせにより脂肪酸を除去できた。

図3. 牛肉を用いたSCANT-ータルイオンクロマトグラム比較(PSA精製効果)

# PSAと溶出溶媒による回収率

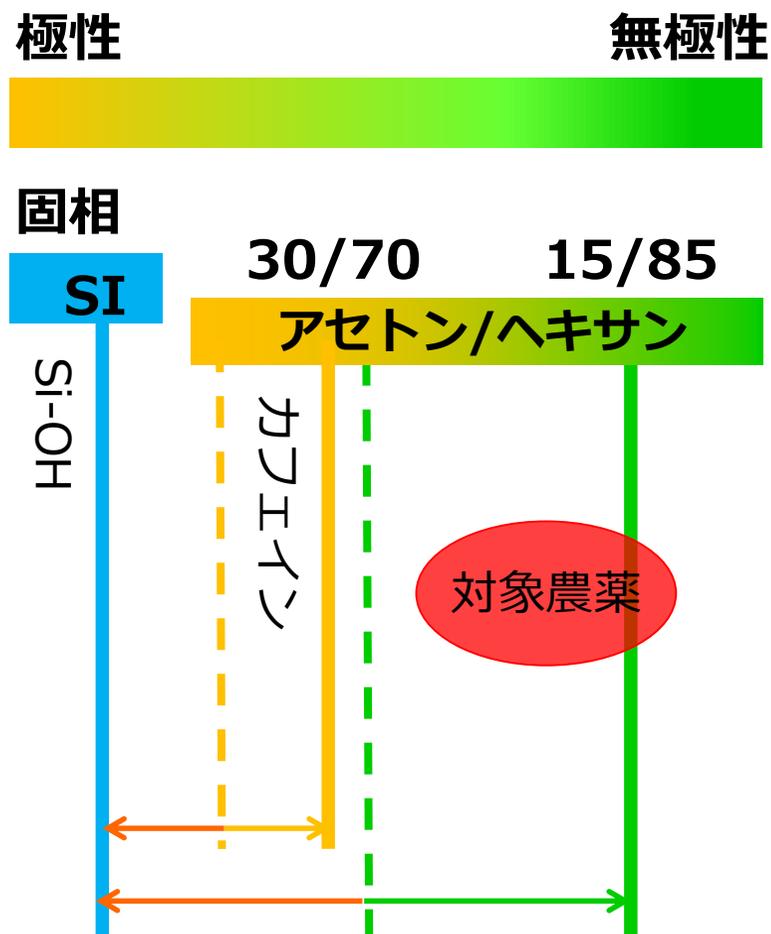
番号	化合物名	溶出溶媒 アセトン-ヘキサン比率						下:(アセトン含有率)	番号	化合物名	溶出溶媒 アセトン-ヘキサン比率						下:(アセトン含有率)		
		(50/50)	(30/70)	(20/80)	(15/85)	(10/90)	(5/95)				(0/100)	(50/50)	(30/70)	(20/80)	(15/85)	(10/90)		(5/95)	(0/100)
		50%	30%	20%	15%	10%	5%				0%	50%	30%	20%	15%	10%		5%	0%
241	Pyraflufen-ethyl	98.9	93.6	89.3	91.4	90.8	82.9	0.5	271	Tefluthrine	93.8	88.3	83.2	83.6	85.1	79.6	79.6		
242	Pyrazophos	102.0	102.9	94.0	95.3	90.8	81.4	31.1	272	Terbacil	85.7	81.9	78.5	76.6	80.9	76.0	71.7		
243	Pyributicarb	105.3	94.1	88.6	88.3	82.1	73.9	78.3	273	Terbufos	108.8	103.6	94.6	94.0	98.3	90.6	83.7		
244	Pyridaben	91.5	90.9	85.9	86.7	81.0	74.8	66.7	274	Terbutryn	96.8	93.8	89.6	91.2	90.7	85.3	3.0		
245	Pyridafenthion	111.7	104.1	97.6	97.8	94.5	83.9	0.1	275	Tetrachlorvinphos	98.7	95.6	90.6	92.6	90.7	84.8	2.5		
246	Pyrifenoxy-1	92.3	91.1	86.1	89.0	89.0	79.7	2.1	276	Tetraconazole	95.5	92.7	88.5	92.1	90.0	52.5	0.4		
247	Pyrifenoxy-2	75.1	87.2	85.9	89.2	88.7	77.7	6.6	277	Tetradifon	95.4	89.4	85.9	87.4	83.8	76.5	76.5		
248	Pyrimethanil	89.3	89.4	85.8	87.2	87.3	77.6	14.7	278	Thenylchlor	94.3	88.8	84.3	87.7	85.2	78.4	7.4		
249	Pyrimidifen	97.2	93.2	87.9	89.4	85.7	78.5	2.1	279	Thiobencarb	100.3	94.3	87.9	89.1	87.2	81.3	79.2		
250	Pyriminobac-methyl-1	99.9	94.8	89.6	91.8	90.9	82.6	4.0	280	Thiometon	115.4	109.0	99.9	100.9	104.9	91.7	89.8		
251	Pyriminobac-methyl-2	96.8	92.9	87.7	89.4	88.5	82.2	4.1	281	Tolclofos-methyl	97.7	93.5	88.6	89.8	89.4	83.7	83.5		
252	Pyriproxyfen	95.0	89.7	85.2	85.8	82.2	76.7	72.0	282	Tolfenpyrad	98.7	94.3	89.4	90.7	84.9	79.6	2.3		
253	Pyroquilon	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	283	Toriadimefon	106.1	103.3	97.2	97.7	95.5	89.0	2.3		
254	Quinoclamine	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	284	Triadimenol-1	108.9	101.3	95.0	104.1	97.8	31.3	2.0		
255	Quinolphos	98.1	94.7	87.3	92.0	87.9	83.0	69.5	285	Triadimenol-2	86.5	97.4	93.3	97.9	81.2	13.0	0.7		
256	Quinomethionate	99.7	91.4	86.0	78.9	73.4	58.8	10.8	286	Triallate	99.3	92.4	86.4	85.9	88.5	85.2	81.4		
257	Quinoxifen	92.3	86.9	82.7	84.9	81.3	76.5	43.5	287	Triazophos	114.5	106.0	99.5	99.1	97.6	88.1	0.2		
258	Quintozen	98.1	93.9	87.0	85.6	88.1	82.4	74.1	288	Tricyclazole	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		
259	Resmethrin-1	79.1	77.6	74.0	76.9	70.3	58.4	58.0	289	Trifloxystrobin	105.6	97.5	92.0	94.1	90.4	82.4	27.2		
260	Resmethrin-2	88.7	83.4	78.3	76.8	69.6	59.2	58.4	290	Trifluralin	107.3	99.4	92.2	91.2	97.0	86.6	80.0		
261	Silafuofen	85.3	75.9	71.5	73.8	70.5	67.8	69.5	291	Trifluzamide	102.0	95.9	89.0	73.3	30.1	2.1	0.1		
262	Simazin	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	292	Uniconazole	119.3	108.5	101.0	102.6	94.0	26.2	0.0		
263	Simetryn	38.2	62.0	52.7	55.5	57.1	36.8	0.3	293	Vinclozoline	98.5	94.7	90.3	95.0	92.7	86.3	83.8		
264	Spirodiclofen	80.4	78.8	78.8	82.7	79.2	75.0	56.6	294	XMC	50.5	65.1	52.4	55.4	58.4	38.2	0.1		
265	Spiroxamine-1	108.8	101.8	93.5	91.0	95.4	75.7	2.1	295	Zoxamide	103.2	101.3	95.8	99.1	91.2	82.2	3.4		
266	Spiroxamine-2	115.1	100.9	93.6	91.0	92.8	79.9	2.2											
267	TCMTB	115.9	98.6	90.7	86.3	84.2	75.8	2.4											
268	Tebuconazole	98.3	95.4	89.3	91.6	89.9	37.5	0.5											
269	Tebufenpyrad	97.1	90.2	86.5	87.7	84.0	78.4	24.1											
270	Tecnazene	105.3	98.5	88.8	86.8	94.2	85.9	81.3											

(単位：%)

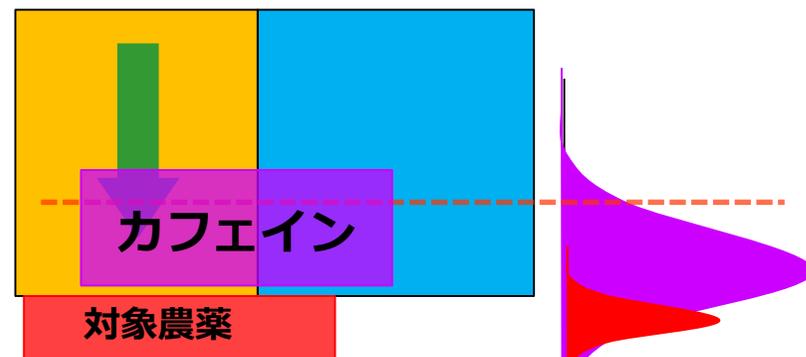
試料：ほうれん草

添加濃度：試料中0.05ppm（分取後に添加）

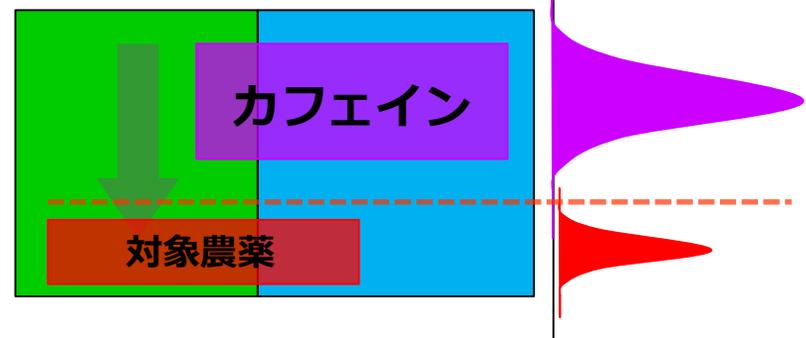
# SI精製と極性



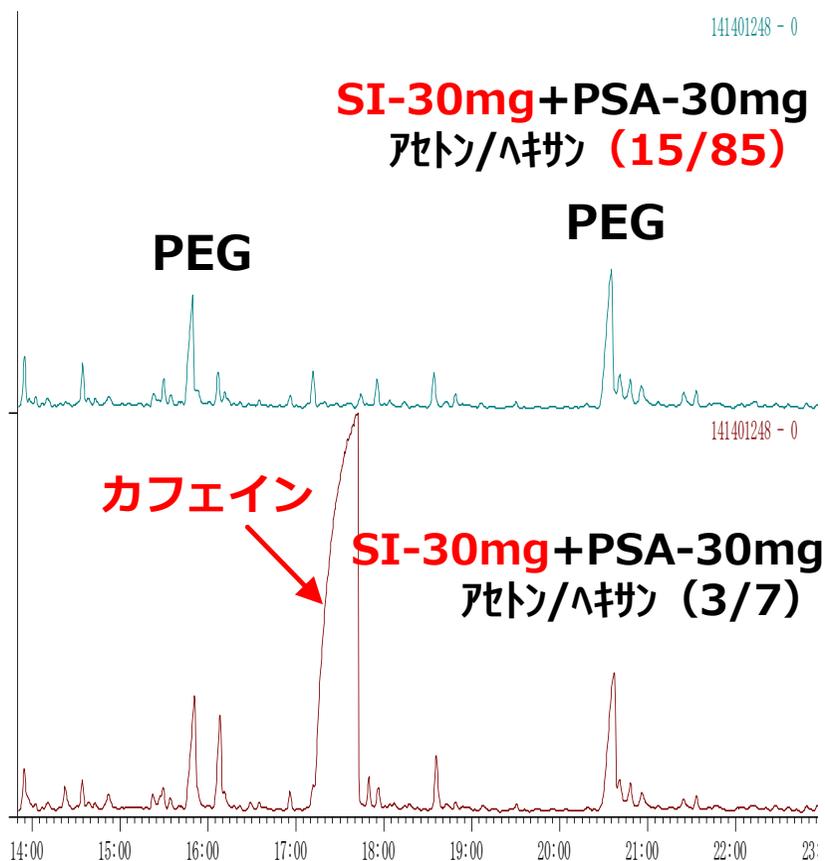
□ アセトン/ヘキサン (30/70)  
液相 固相



□ アセトン/ヘキサン (15/85)  
液相 固相

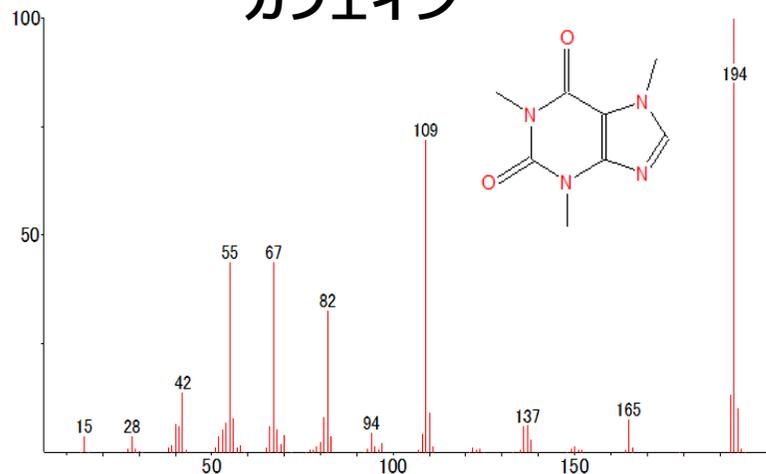


# SI固相抽出による精製効果



化合物名: Caffein

## カフェイン



SI -Si-OH  
シリカゲル  
一次相互作用：極性

図3. お茶を用いたSIミニカラムと溶出溶媒アセトン-ヘキサンによるSCANトータルイオンクロマトグラム比較

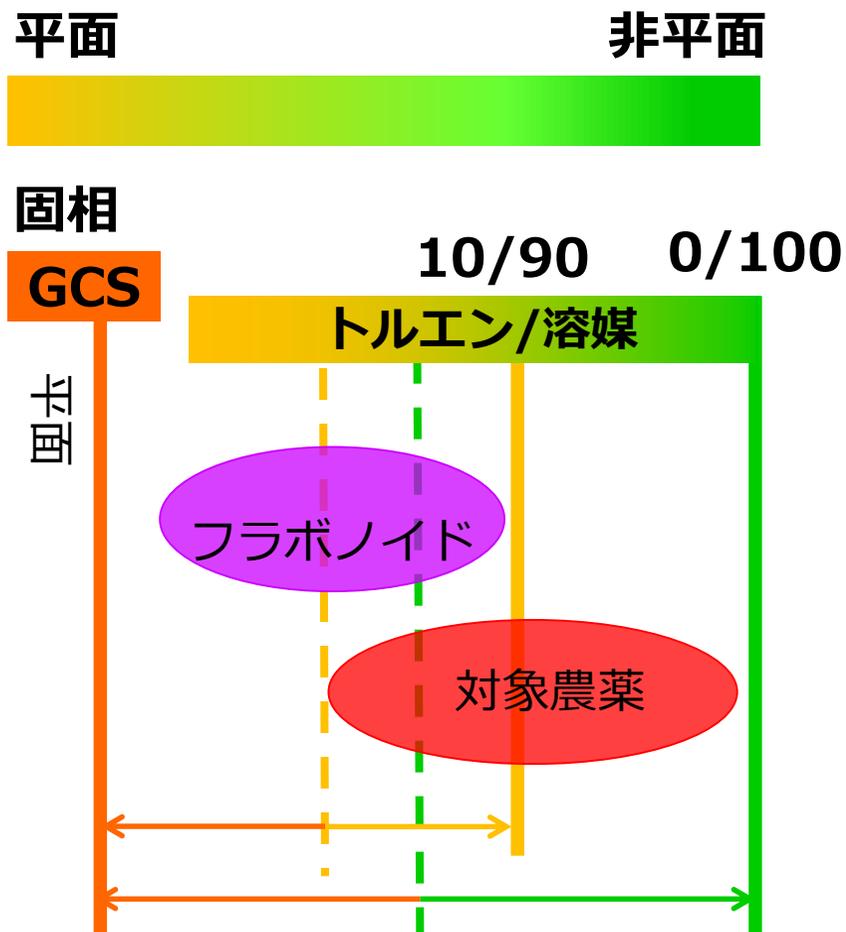
➤ 固相SIミニカラムと溶出液アセトン-ヘキサン (15/85) の組み合わせによりカフェインを除去できた。

# SI+PSAと溶出溶媒による回収率

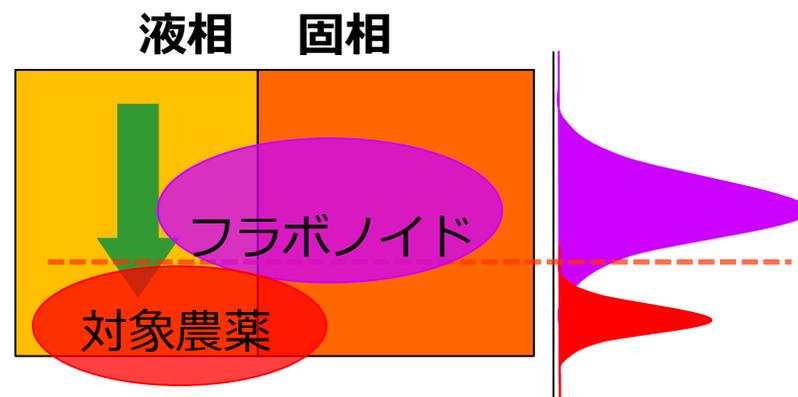
番号	化合物名	溶出溶媒 アセトン-ヘキサン比率					下(アセトン含有率)	
		(50/50)	(30/70)	(20/80)	(15/85)	(10/90)	(5/95)	(0/100)
		50%	30%	20%	15%	10%	5%	0%
121	Etofenprox	89.5	100.4	106.3	95.1	87.6	89.4	4.6
122	Etoazole	91.0	98.4	101.0	89.9	82.4	85.6	0.0
123	Etrifos	97.1	105.6	109.6	103.8	99.4	100.3	0.0
124	Fenamidone	102.9	113.8	117.2	112.8	96.9	5.8	0.0
125	Fenamiphos	101.4	114.1	98.5	46.9	1.1	0.1	0.0
126	Fenarimol	94.8	101.2	102.8	88.5	25.8	0.5	0.1
127	Fenbuconazole	109.1	111.0	35.9	3.4	1.5	0.7	0.1
128	Fenchlorphos	93.3	103.3	105.6	94.5	89.5	90.1	108.7
129	Fenitrothion	105.0	118.6	121.6	111.5	107.2	106.6	0.0
130	Fenobucarb	110.3	116.5	120.3	112.1	109.9	68.0	0.5
131	Fenothiocarb	94.8	101.9	104.5	100.2	95.6	93.9	0.2
132	Fenoxanil	94.7	107.7	109.4	106.0	99.2	22.8	0.4
133	Fenpropathrin	106.5	114.0	116.2	103.8	94.9	100.9	1.9
134	Fenpropemorph	97.6	104.5	105.7	102.7	95.7	89.9	0.2
135	Fensulfothion	107.7	109.8	30.6	4.3	1.6	1.4	0.0
136	Fenthion	99.0	108.9	109.2	101.6	96.2	97.2	0.5
137	Fenvalerate-1	90.1	99.2	104.0	91.0	85.2	88.7	0.2
138	Fenvalerate-2	99.9	100.2	102.1	88.7	80.7	86.0	0.0
139	FIPRONIL	91.7	95.7	94.4	97.1	79.0	0.5	0.1
140	Flamprop-methyl	98.7	107.5	108.7	104.9	99.5	34.9	0.2
141	Fluacrypyrim	102.7	111.7	115.4	108.0	101.0	89.3	0.2
142	Flucythrinate-1	99.5	109.5	113.7	101.1	90.3	90.9	0.0
143	Flucythrinate-2	100.8	111.3	114.6	101.2	91.0	88.4	1.5
144	Fludioxonil	89.9	95.6	96.4	90.5	85.7	86.1	1.1
145	Flufenpyl-ethyl	106.3	116.2	120.6	115.6	110.9	89.9	0.1
146	Flumiclorac-pentyl	114.5	130.4	134.9	126.5	113.5	87.6	0.0
147	Flumioxazin	118.6	131.4	131.5	115.7	32.1	0.0	0.0
148	Fluquinconazole	100.8	112.4	113.5	107.9	56.0	0.2	0.1
149	Fluridone	101.8	109.9	70.6	9.7	0.1	0.1	0.0
150	Flusilazole	97.3	105.0	86.1	33.7	1.0	0.0	0.2

番号	化合物名	溶出溶媒 アセトン-ヘキサン比率					下(アセトン含有率)	
		(50/50)	(30/70)	(20/80)	(15/85)	(10/90)	(5/95)	(0/100)
		50%	30%	20%	15%	10%	5%	0%
151	Fluthiacet-methyl	146.0	164.7	160.5	154.2	98.5	0.4	0.3
152	Flutolanil	98.9	106.1	109.6	108.0	86.9	5.5	1.0
153	Flutriafol	95.7	87.4	22.2	1.3	0.1	0.0	0.0
154	Fluvalinate-1	97.9	108.8	111.6	99.2	90.1	92.4	0.0
155	Fluvalinate-2	97.4	109.1	112.9	99.9	90.8	93.4	0.0
156	Formothion	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
157	Fosthiazate-1	97.2	95.0	103.8	68.3	14.5	0.5	0.2
158	Fosthiazate-2	92.7	93.7	101.7	70.2	24.2	4.0	1.5
159	Halfenprox	195.9	220.4	228.2	210.4	185.8	187.4	124.3
160	Hexaconazole	101.5	108.7	100.0	57.9	5.3	0.8	0.3
161	Hexazinone	22.7	18.6	5.9	1.3	0.1	0.1	0.0
162	Imazamethabenz methyl	43.3	41.2	49.5	25.9	4.8	1.4	0.2
163	Imibenconazole	141.3	154.8	114.8	44.1	1.0	1.0	2.8
164	Imibenconazole-des-be	20.4	8.9	1.4	0.7	0.2	0.5	0.7
165	Iprobenfos	102.1	111.5	114.2	110.7	106.1	59.8	0.0
166	Iprodione	105.0	117.4	121.1	114.9	106.0	17.6	0.0
167	Isazophos	98.7	105.3	108.2	104.1	98.3	96.0	0.0
168	Isofenphos	106.1	116.7	120.1	112.4	107.0	107.9	1.9
169	Isofenphos P=O	105.8	117.5	113.4	79.0	7.7	0.2	0.1
170	Isoprocarbe	100.4	98.3	108.1	83.3	94.2	46.2	0.3
171	Isoprothiolane	96.2	105.5	109.6	104.3	98.0	65.0	0.0
172	Isoxathion	93.8	108.0	111.9	103.3	95.0	89.5	0.6
173	Isoxathion-ox	93.8	109.8	114.8	105.9	74.2	13.2	0.6
174	Kresoxim-methyl	96.1	104.2	107.3	101.5	95.7	91.9	0.0
175	Lenacil	58.6	55.5	64.0	38.4	9.4	0.0	0.0
176	Malathion	100.0	109.8	113.5	107.5	103.3	99.4	0.5
177	Mecarbam	97.0	101.9	106.6	102.6	96.9	99.0	0.4
178	Mefenacet	103.4	114.9	118.3	112.6	100.2	5.4	0.0
179	Mefenpyr-diethyl	100.0	109.6	113.4	109.1	102.1	96.3	0.0
180	Mepronil	119.6	128.2	130.4	128.5	117.3	80.7	0.1

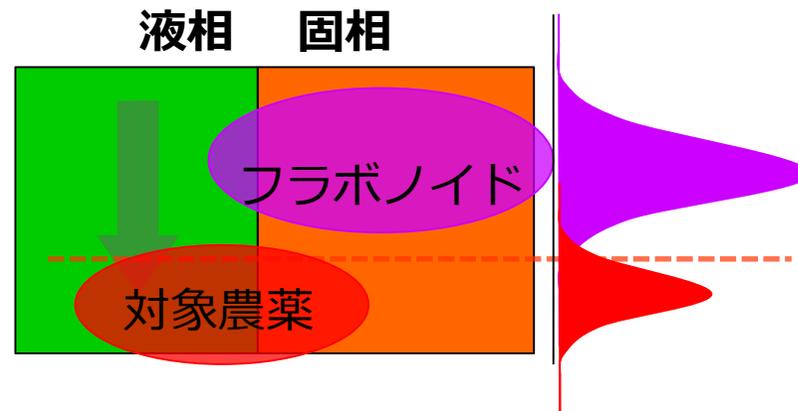
# GC精製と平面構造



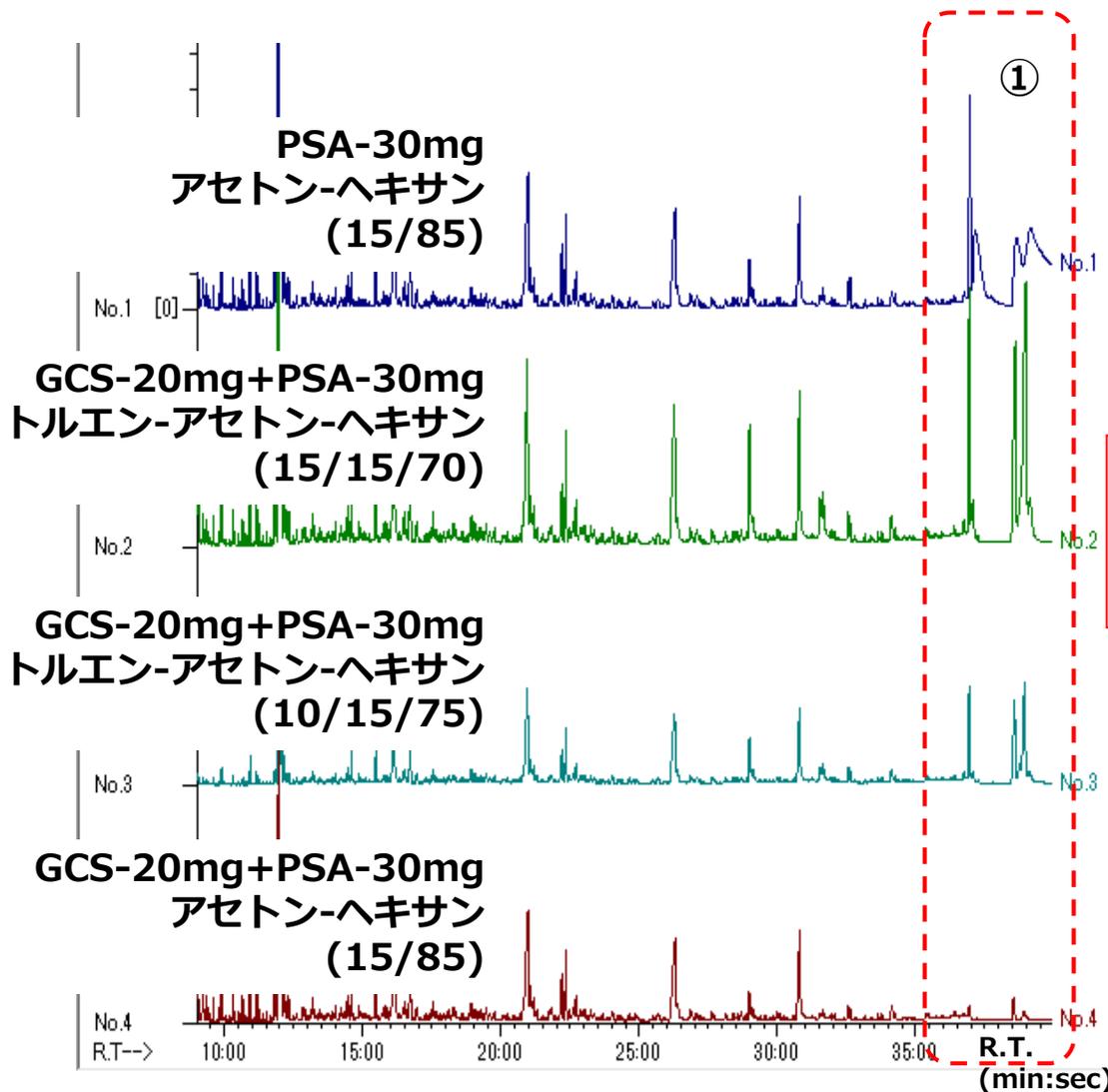
## □ トルエン/溶媒 (10/90)



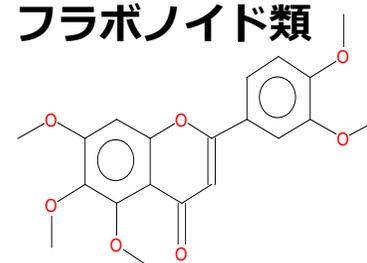
## □ トルエン/溶媒 (0/100)



# GC+PSAと溶出溶媒による精製効果



① フラボノイド類



**GCS**  
**グラファイトカーボン**  
 一次相互作用：平面構造、無極性

図3. オレンジを用いたGCS+PSAミニカラムと溶出溶媒アセトン-ヘキサンによるSCANトータルイオンクロマトグラム比較

# GC+PSAと溶出溶媒による回収率

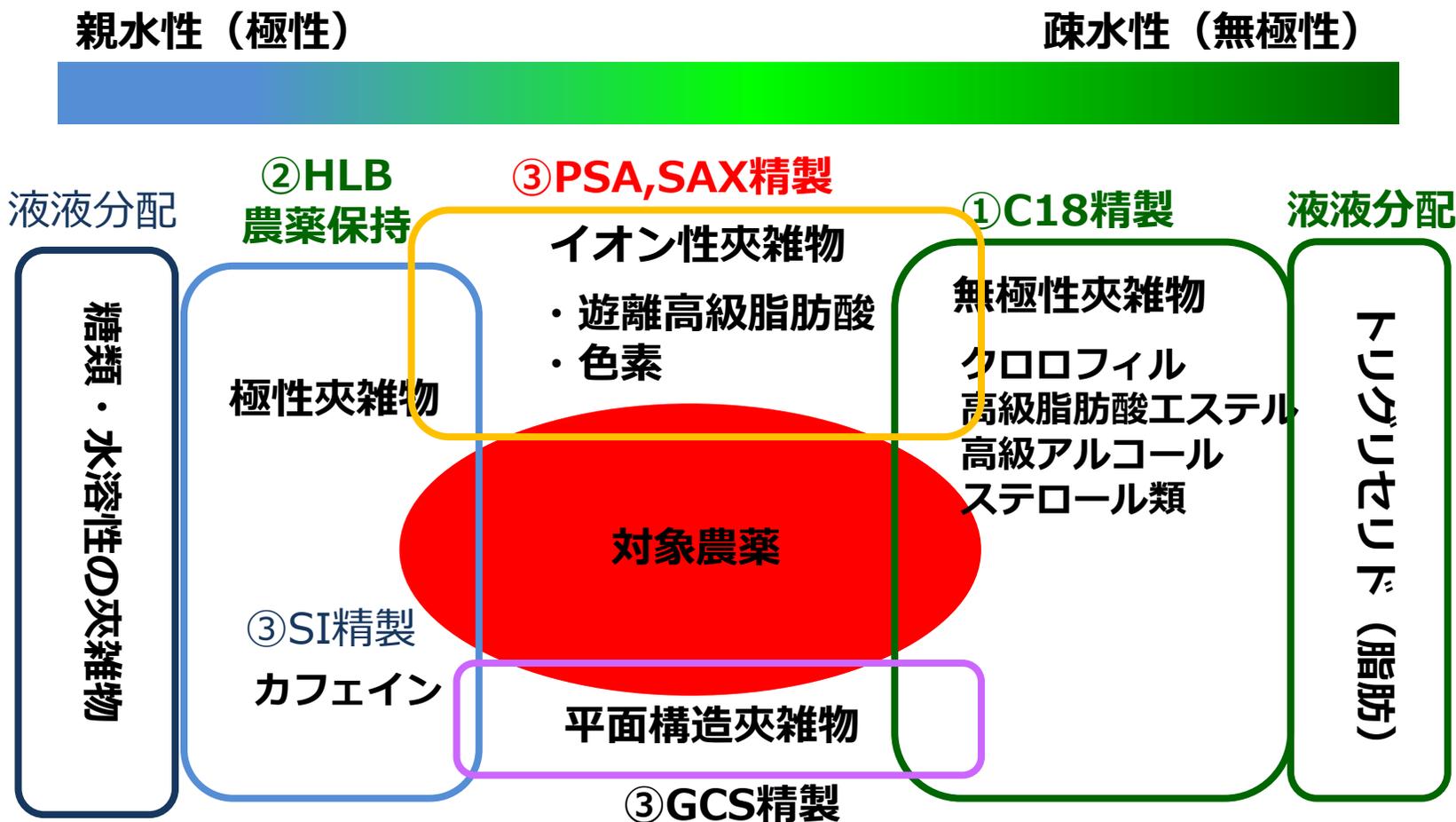
番号	化合物名	溶出溶媒 トルエン-アセトン-ヘキサン比率			
		(20/15/65)	(15/15/70)	(10/15/75)	(0/15/85)
		20%	15%	10%	0%
91	Diclofop-methyl	97.7	95.2	97.2	93.8
92	Dicloran	80.4	83.8	53.4	18.4
93	Dicrotofos	LC	LC	LC	LC
94	Diethofencarb	88.2	86.0	84.9	74.8
95	Difenoconazole-1	98.1	96.7	100.7	91.4
96	Difenoconazole-2	102.4	98.9	101.0	97.7
97	Diiflufenican	98.0	92.4	84.6	11.6
98	Dimepiperate	105.7	104.2	105.2	102.8
99	Dimethametryn	102.4	101.0	99.7	96.6
100	Dimethenamid	107.8	105.8	103.1	86.8
101	Dimethipin	LC	LC	LC	LC
102	Dimethoate	LC	LC	LC	LC
103	Dimethylvinphos-z	98.0	95.0	96.7	94.4
104	Dioxathion	115.4	109.2	111.7	110.5
105	Diphenamide	103.7	102.7	97.4	74.2
106	Disulfoton	118.4	117.8	113.5	109.3
107	Disulfoton sulfone	102.4	103.0	95.7	68.3
108	Edifenphos	106.2	101.8	103.8	104.9
109	Endosulfan	87.3	91.7	93.4	94.1
110	Endosulfan II	98.8	100.3	99.3	98.1
111	Endosulfan sulfate	106.3	107.0	104.7	108.0
112	EPN	112.2	98.4	112.1	103.8
113	Epoxiconazole	108.2	105.4	107.2	101.0
114	EPTC	121.7	187.7	45.0	49.6
115	Esprocarb	98.1	97.8	97.5	93.6
116	Ethalfuralin	111.0	112.5	100.3	98.7
117	Ethiofencarb	75.8	80.6	50.7	23.7
118	Ethion	106.5	105.1	108.8	104.6
119	Ethofumesate	101.7	99.9	100.1	91.4
120	Ethoprophos	117.7	113.6	99.4	91.4

番号	化合物名	溶出溶媒 トルエン-アセトン-ヘキサン比率			
		(20/15/65)	(15/15/70)	(10/15/75)	(0/15/85)
		20%	15%	10%	0%
121	Etofenprox	92.1	92.7	94.9	91.3
122	Etoxadole	97.4	96.1	97.7	95.6
123	Etrifos	105.5	103.7	101.1	94.8
124	Fenamidone	106.2	104.9	104.5	97.1
125	Fenamiphos	102.8	102.0	100.8	95.6
126	Fenarimol	103.0	101.7	104.0	98.5
127	Fenbuconazole	105.1	102.7	104.1	86.8
128	Fenchlorphos	95.4	95.9	99.4	95.8
129	Fenitrothion	105.8	104.6	105.8	100.8
130	Fenobucarb	110.9	107.0	98.7	76.4
131	Fenothiocarb	104.4	102.1	102.7	96.9
132	Fenoxanil	104.2	104.1	100.3	96.1
133	Fenpropathrin	97.6	94.9	97.4	94.3
134	Fenpropemorph	101.2	100.9	100.3	95.6
135	Fensulfothion	114.1	113.8	111.3	90.3
136	Fenthion	107.8	105.9	105.5	103.5
137	Fenvalerate-1	91.0	94.9	93.4	92.1
138	Fenvalerate-2	104.2	92.7	106.7	98.7
139	FIPRONIL	100.2	96.9	97.1	96.1
140	Flamprop-methyl	108.6	104.8	109.0	105.4
141	Fluacrypyrim	105.9	105.1	104.9	101.3
142	Flucythrinate-1	98.6	97.1	96.0	96.3
143	Flucythrinate-2	103.6	100.3	100.7	99.6
144	Fludioxonil	92.1	94.9	93.5	94.9
145	Flufenpyl-ethyl	108.4	106.5	105.6	99.3
146	Flumiclorac-pentyl	106.7	99.5	102.8	96.7
147	Flumioxazin	110.9	108.4	110.3	98.1
148	Fluquinconazole	105.6	102.7	103.4	95.7
149	Fluridone	96.6	92.6	89.2	42.3
150	Flusilazole	104.9	103.6	104.3	100.7

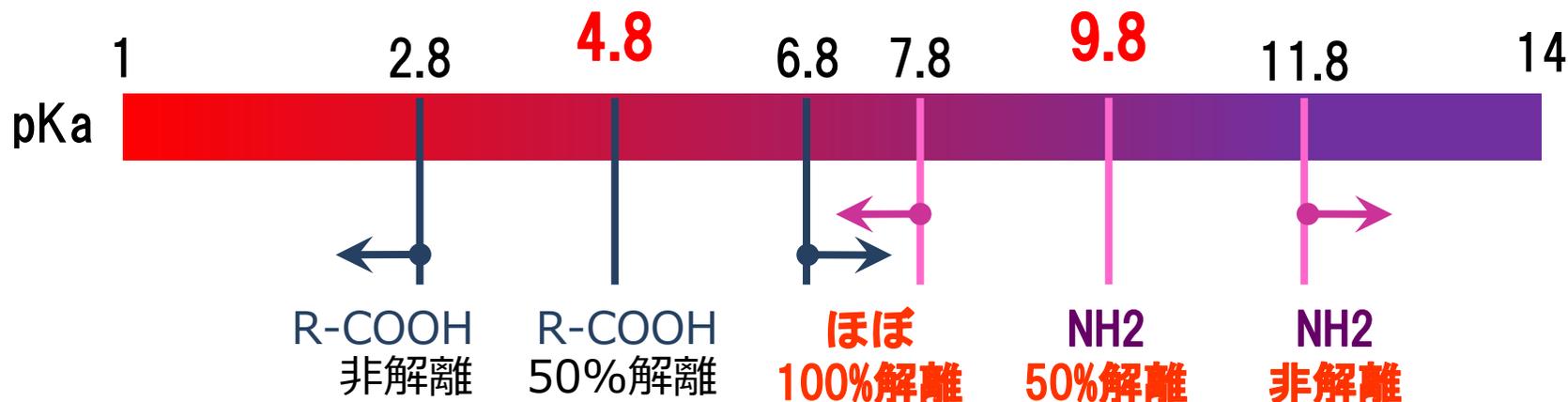
番号	化合物名	溶出溶媒 トルエン-アセトン-ヘキサン比率			
		(20/15/65)	(15/15/70)	(10/15/75)	(0/15/85)
		20%	15%	10%	0%
151	Fluthiacet-methyl	101.2	97.8	99.2	53.4
152	Flutolanil	105.3	105.2	105.3	98.3
153	Flutriafol	95.4	97.3	84.0	49.4
154	Fluvalinate-1	92.0	87.3	93.4	93.5
155	Fluvalinate-2	91.3	87.9	93.9	94.0
156	Formothion	LC	LC	LC	LC
157	Fosthiazate-1	86.0	90.4	66.9	37.3
158	Fosthiazate-2	88.5	91.7	70.4	42.1
159	Halfenprox	90.3	91.4	95.6	92.5
160	Hexaconazole	106.1	105.5	107.0	102.5
161	Hexazinone	LC	LC	LC	LC
162	Imazamethabenz methr	39.6	41.1	25.3	13.3
163	Imibenconazole	103.0	91.3	87.4	23.0
164	Imibenconazole-des-	LC	LC	LC	LC
165	Iprobenfos	107.0	104.1	102.3	98.0
166	Iprodione	103.1	100.2	101.7	94.8
167	Isazophos	107.0	105.4	103.4	99.8
168	Isofenphos	101.8	100.5	101.7	98.4
169	Isofenphos P=O	107.6	105.8	105.4	97.6
170	Isoprocarbe	89.2	89.7	61.9	31.8
171	Isoprothiolane	109.3	105.3	106.3	101.6
172	Isoxathion	98.3	93.9	95.0	93.2
173	Isoxathion-ox	103.4	95.5	100.5	94.8
174	Kresoxim-methyl	105.4	103.1	103.2	100.0
175	Lenacil	59.1	63.9	40.8	22.3
176	Malathion	112.1	105.9	104.4	103.6
177	Mecarbam	105.5	101.2	102.1	97.9
178	Mefenacet	109.6	107.3	107.0	96.2
179	Mefenpyr-diethyl	111.2	106.4	108.3	102.7
180	Mepronil	112.1	108.5	108.4	99.8

# 夾雑物除去の概念図

例) GC-B法



# イオン交換相互作用



R-COOH  
pKa = 4.8 (pH4.8で50%解離)



弱陰イオン交換作用  
固相NH<sub>2</sub> (アミノプロピル)  
pKa=9.8 (pH9.8で50%解離)



# イオン交換容量

弱陰イオン交換作用

PSA (第一級、第二級アミン)

pKa = 10.1、10.9

イオン交換容量 1.4 meq/g



オレイン酸 MW: 282.5

オレイン酸 1ミリ当量 = 282.5mg

オレイン酸 1.4ミリ当量 = 395.5mg (282.5mg × 1.4)

PSA-30mg = 11.8mg (395.5mg × 0.03g)

1mLで定容した場合の検液中濃度 = 1.2 %

参考図書：「最新固相抽出ガイドブック」



## 2. 固相抽出概論

Beyond your Imagination

2-1. 概要

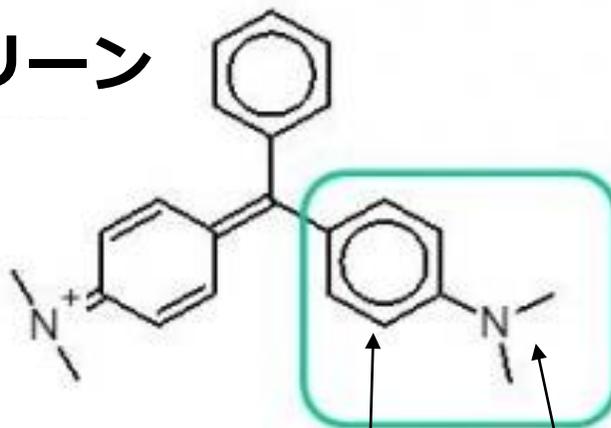
2-2. 各相互作用の詳細説明

**2-3. 注意点**

# 複数の強い相互作用

例) SCXは無極性・陽イオン交換相互作用を持つ

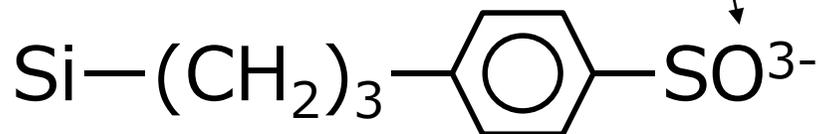
マラカイトグリーン



無極性

陽イオン交換

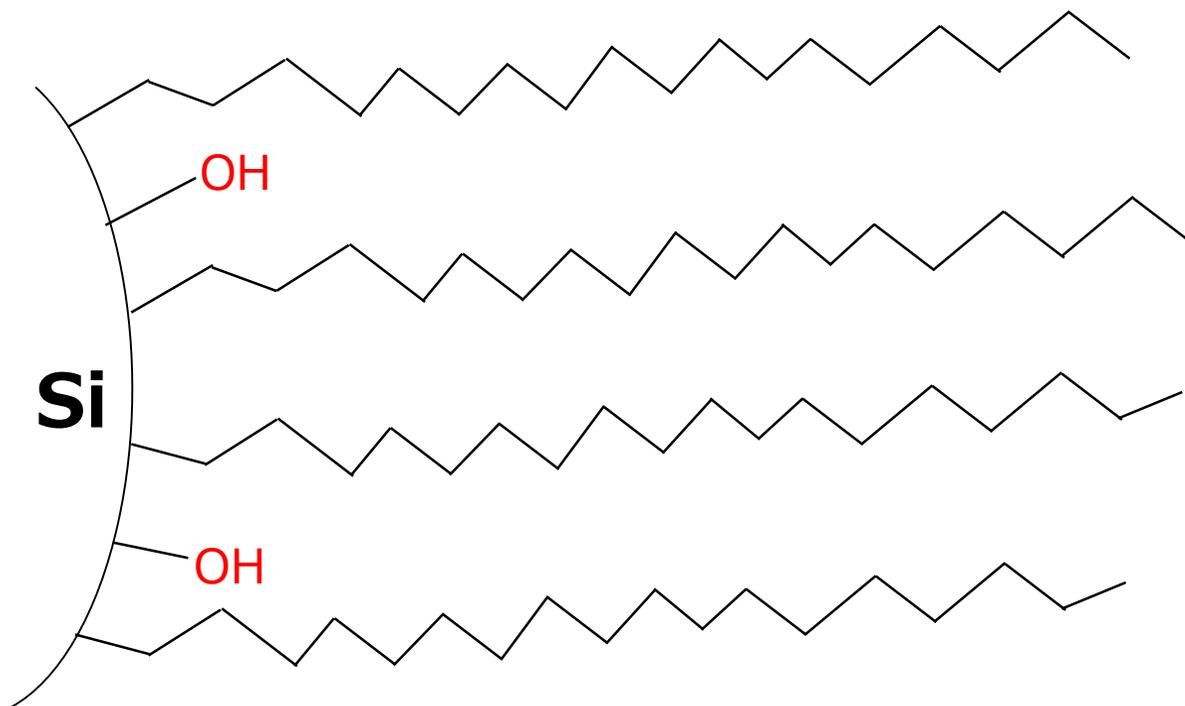
SCX



# 弱い相互作用

例) C18は**ODS**と**OH**が官能基として存在する。

分析対象化合物との間に水素結合（極性相互作用）が発生する場合も。



# 新装置2機種のご紹介 (ST-L400、SPE-GC)



Beyond your Imagination

**AiSTI SCIENCE**

前処理を自動化し空いた時間で

何がやりたいですか？

～自動前処理装置の有効活用～

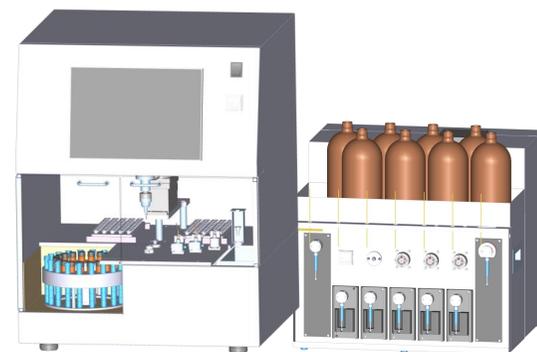
受入検体数を  
増やそう

新しい分析法を  
検討しよう



# 新装置のご紹介

- 1, 全自動自動固相抽出装置  
～ST-L400～

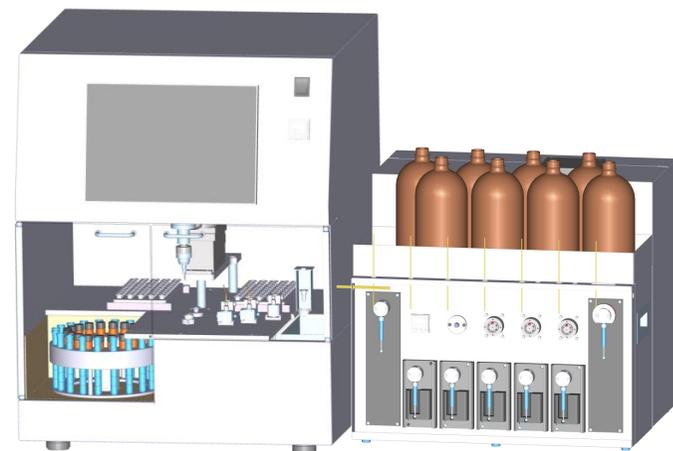


- 2, オンライン固相抽出-GC/MSシステム  
～SPE-GC～



# 1, 全自動固相抽出装置 ～ST-L400～

- 1-1 食品中残留農薬分析の自動化（STQ法を例に）
- 1-2 前処理自動化のメリット
- 1-3 装置特徴と構造



# 1-1 食品中残留農薬分析の自動化 (STQ法を例に)

# 例：食品中残留農薬分析の主な工程



- ・現状、手作業
- ・試験中のばらつきの主要要因
- ・引継ぎ労力大



**簡易化、自動化が有効**

# 簡易・自動化の例 (STQ法)

抽出

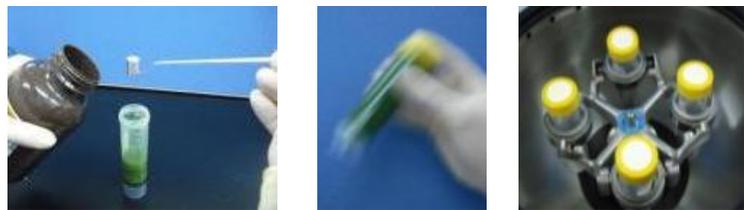
固相精製

簡単・早い

## QuEChERS抽出



検体細切、凍結粉碎、抽出

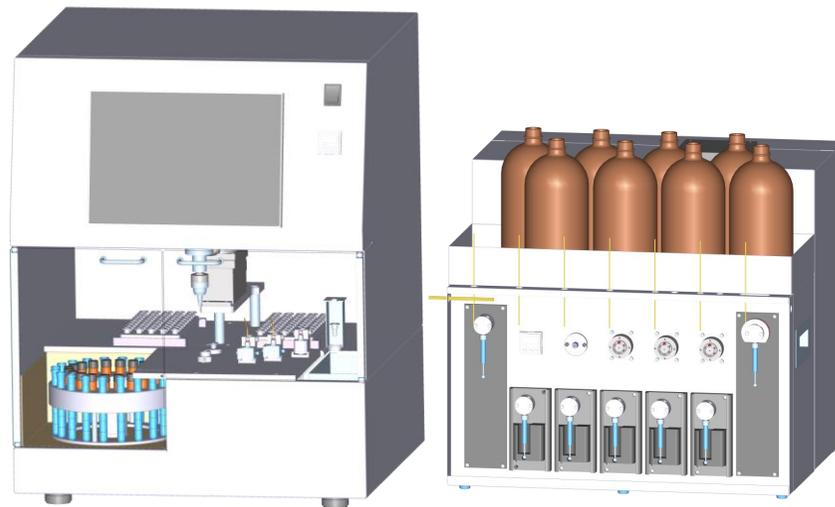


塩析、遠心分離

自動

## 全自動固相抽出装置

ST-L400



# 精製工程の例 (STQ法)

固相ミニカートリッジ

Smart-SPE  
Solid Phase Extraction



## GC-B法

C18精製



C18保持



PSA精製

- ・ 約13分
- ・ 精製度高
- ・ 加工食品や畜水産物にも対応可

## LC法

C18+PSA精製



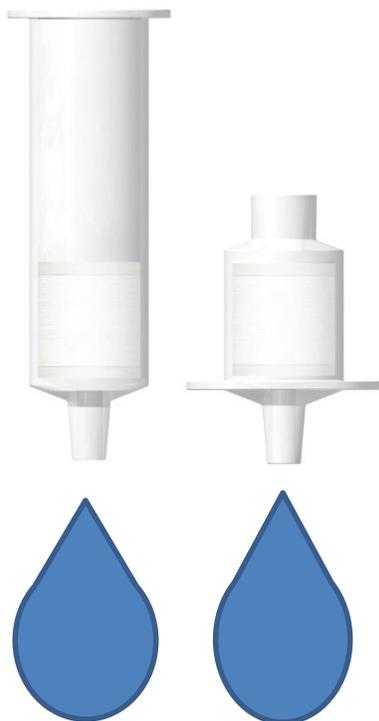
C18精製

- ・ 約10分
- ・ 通知一斉 I・II法を同時に対象可
- ・ 加工食品にも対応

複雑な多段精製を自動化可能、難試料にも対応！

# Smart-SPEによる溶媒削減

従来の  
固相カートリッジ



固相ミニカートリッジ

**Smart-SPE**  
Solid Phase Extraction



充填剤10~50mg

溶媒使用量が

**1/10**



# STQ法の客観的評価

- 開催 : 2014年度  
主催 : 独立行政法人産業技術総合研究所  
検体 : 陽性玄麦 (実際高濃度散布し栽培したもの)  
試験法 : STQ GC-B法 (5g採取、15分水膨潤)  
※精製 : 自動前処理装置ST-L300  
GC注入口 : 大量注入装置LVI-S200

Zスコア (参加機関の結果からの算出した値)

- ・ダイアジノン : 0.17
- ・フェニトロチオン : -0.09
- ・マラチオン : -0.06
- ・エトフェンプロックス : 0



精度

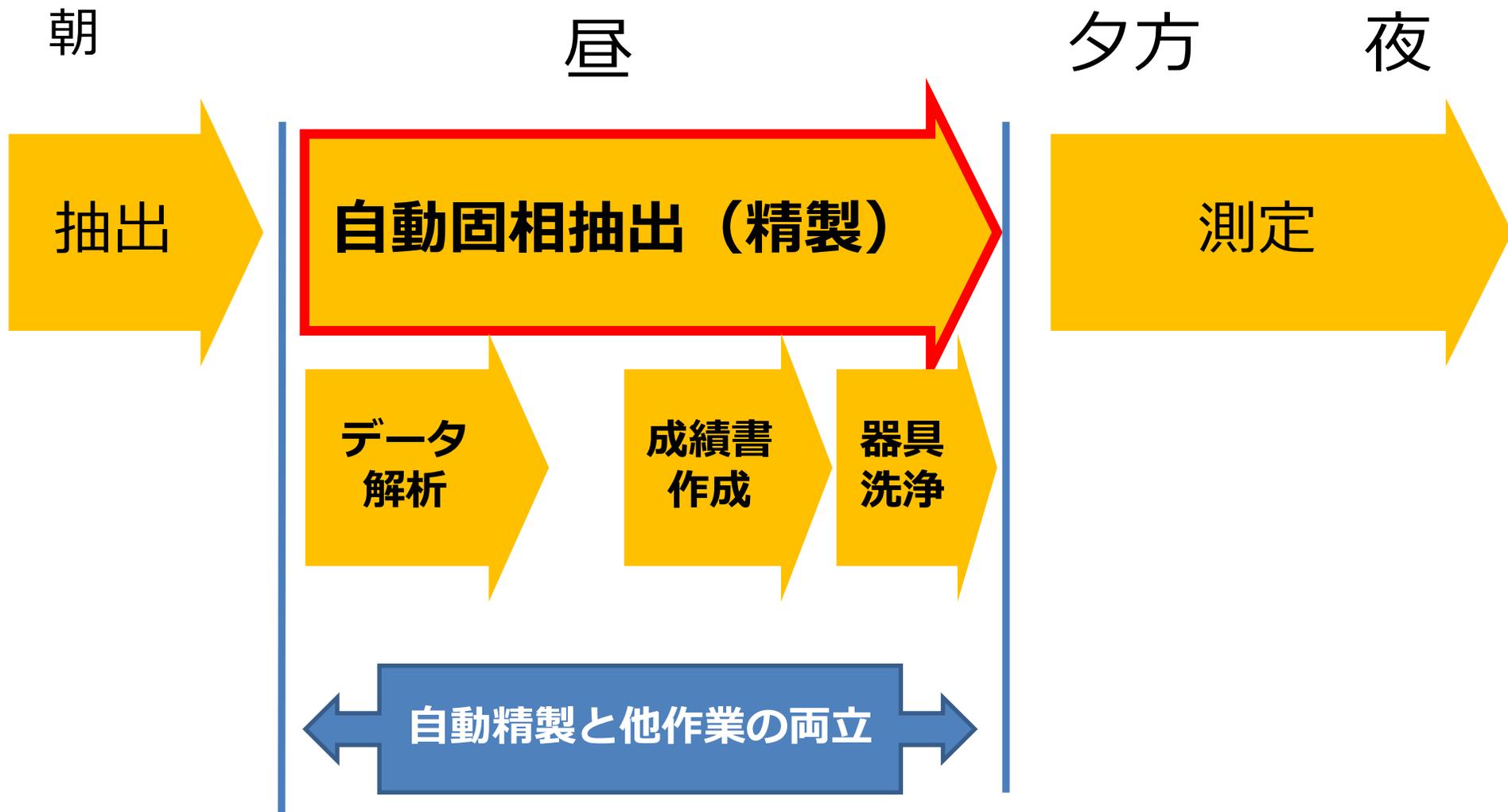
参加機関中、1/4超がSTQ法で参加!

## 1-2 ST-L400による 前処理自動化のメリット

# 自動化のメリット

- ルーチン分析           : 時間の有効活用
- 前処理技術の管理   : 教育、訓練、引き継ぎの効率化
- バリデーション       : 再現性の向上、反復数増加による負担軽減
- メソッド開発         : 確実な再現、メソッドの記録、保存
- 分析法の共有         : 複数のラボで同じ分析結果
- 人材の有効活用       : 新技術開発に人材投入、適材適所

# 作業時間効率化の例



# ランニングコスト例（自動精製工程）

（1検体あたり）

## GC-MS対象

試薬・備品	使用量	単位	コスト(円)
アセトニトリル	8 mL		27
アセトン	13 mL		28
ヘキサン	5 mL		10
塩化ナトリウム	2 g		28
Smart-SPE C18-50	1 個		398
Smart-SPE C18-30	1 個		390
Smart-SPE PSA-30	1 個		398
バイアル瓶	1 本		13
		計	1,292

## LC-MS/MS対象

試薬・備品	使用量	単位	コスト(円)
アセトニトリル	6 mL		20
アセトン	13 mL		28
メタノール	12 mL		27
Smart-SPE C18-50	1 個		3,98
Smart-SPE C18-30	1 個		3,90
Smart-SPE PSA-30	1 個		3,98
バイアル瓶	1 本		13
		計	1,274

## 1-3 ST-L400の特徴と構造

# 特長

## 機能

- 各種迅速農薬分析の自動化（STQ法、グリホサート、テトラサイクリン系など）
- 自動処理工程  
    サンプル分取→コンディショニング→固相抽出（精製）→乾燥→溶出→洗浄
- 多段精製の自動処理
- GPCのオンライン接続による難試料のクリーンアップに対応予定（開発中）

## 装置

- 20検体連続運転
- 各種溶媒専用のシリンジでコンタミ防止
- 省スペースで一般的な実験台に設置可能
- 高精度なロボットアームによる処理

# 特長

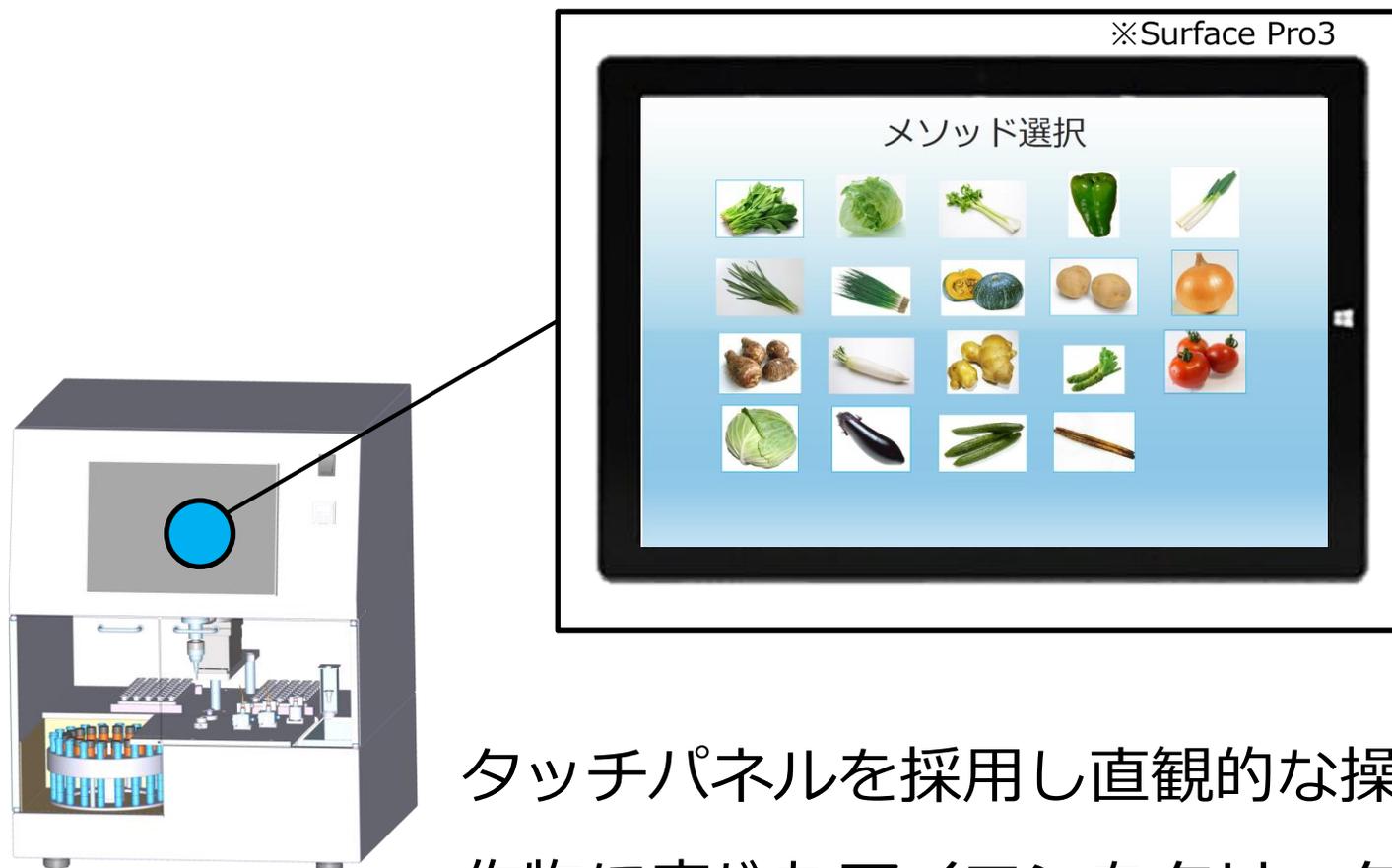
## ソフトウェア

- タブレットPC（タッチパネル）内臓による直観的操作
- 独自メソッドの作成が可能
- ログの保管、シーケンス保存

## 省力、コストダウン

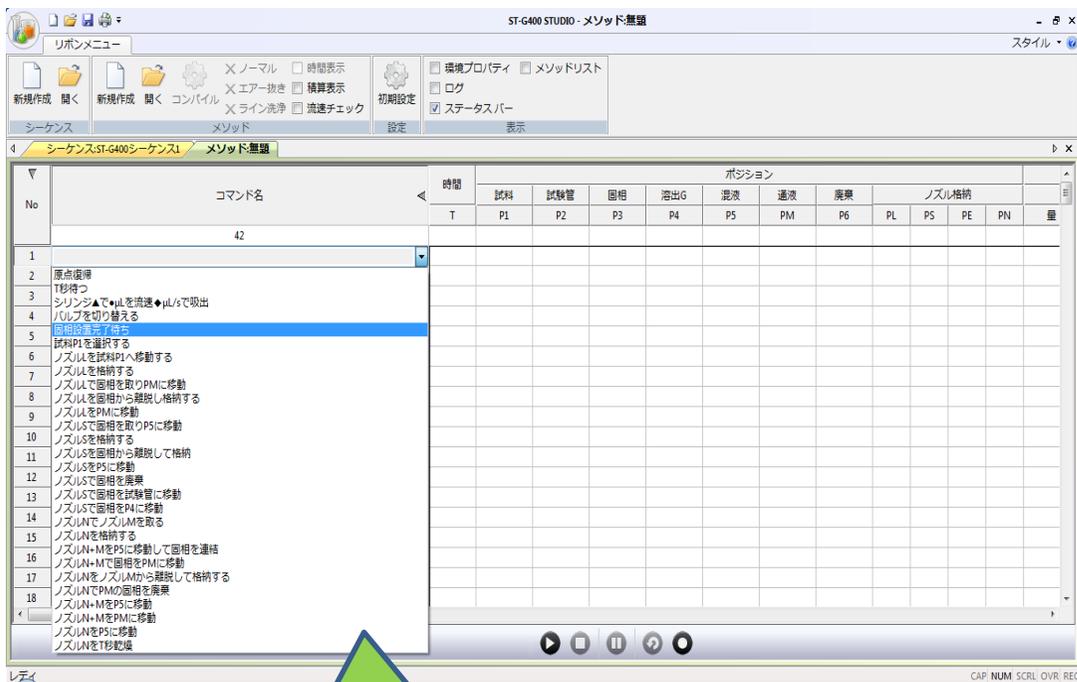
- 独自のミニ固相カートリッジ（Smart-SPE）により使用溶媒の削減
- 洗浄備品は試験管だけ
- 自動装置導入による、従来の引継ぎ労力の軽減

# 装置操作は内蔵のタブレットPC



タッチパネルを採用し直観的な操作画面。  
 作物に応じたアイコンをクリックするだけで  
 最適なメソッドを選択

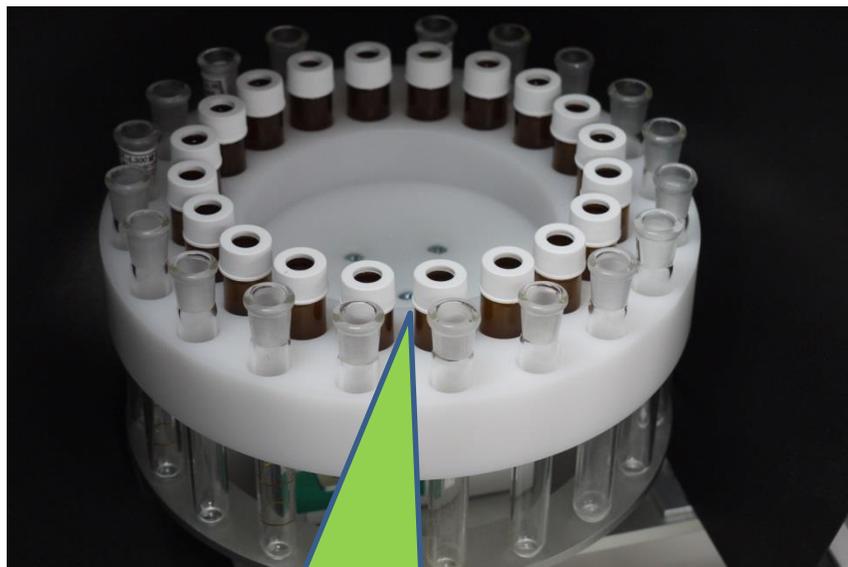
# 独自メソッドの作成、保存が可能



コマンドを選択し  
メソッドを組み立てる

プルダウンメニューから  
コマンドを選択して入力。  
自由なメソッド作成が可能です。

# 処理数は連続20検体



サンプルトレーにはターンテーブル方式を採用。バイアル、試験管は20本までセットできます。

試料瓶（4mLバイアル）と  
溶出液を回収する試験管

# ロボットアームによる高精度な動作



ロボットアームが各種動作

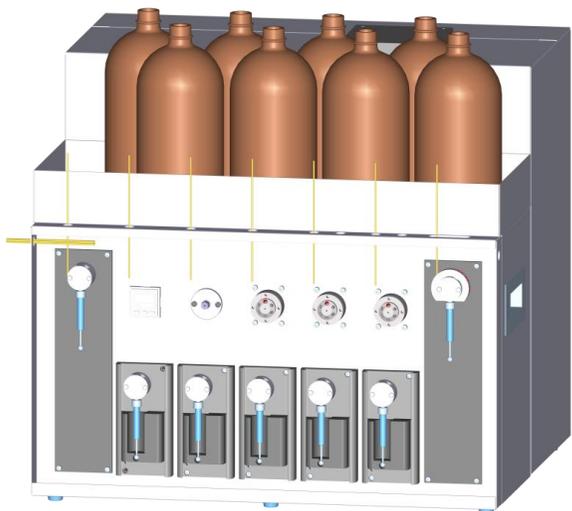
- 各種ノズル、固相カートリッジを装着し  
作業ポートへ移動

各種ノズル

- ①コンデショニング用
- ②溶出用
- ③窒素パージ用

固相カートリッジや  
ノズルを装着し移動

# 送液シリンジは各種溶媒専用



7本のシリンジを備え付けており、  
使用する溶媒ごとに対応。

複数溶媒を使用する際にシリンジ洗浄が不要で、  
置換に必要な溶媒が最小限で済みます。

## 2, オンライン固相抽出-GC/MSシステム ～SPE-GC～

液体試料固相抽出の自動化（水質、飲料）

# SPE-GC全体



## 2-1 液体試料固相抽出の自動化 (水質、飲料分析)

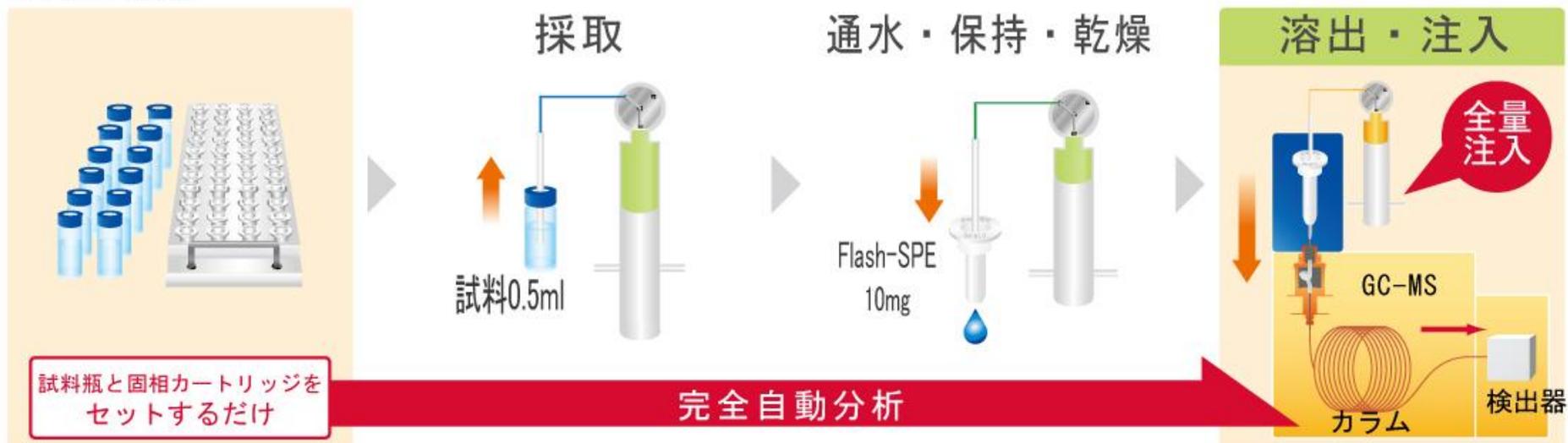
# 従来の水質固相抽出法と自動化

## ○ 従来法



## 自動化

## ○ SPE-GC法



# 操作と自動抽出工程

○操作は3ステップだけ

①バイアルをセット

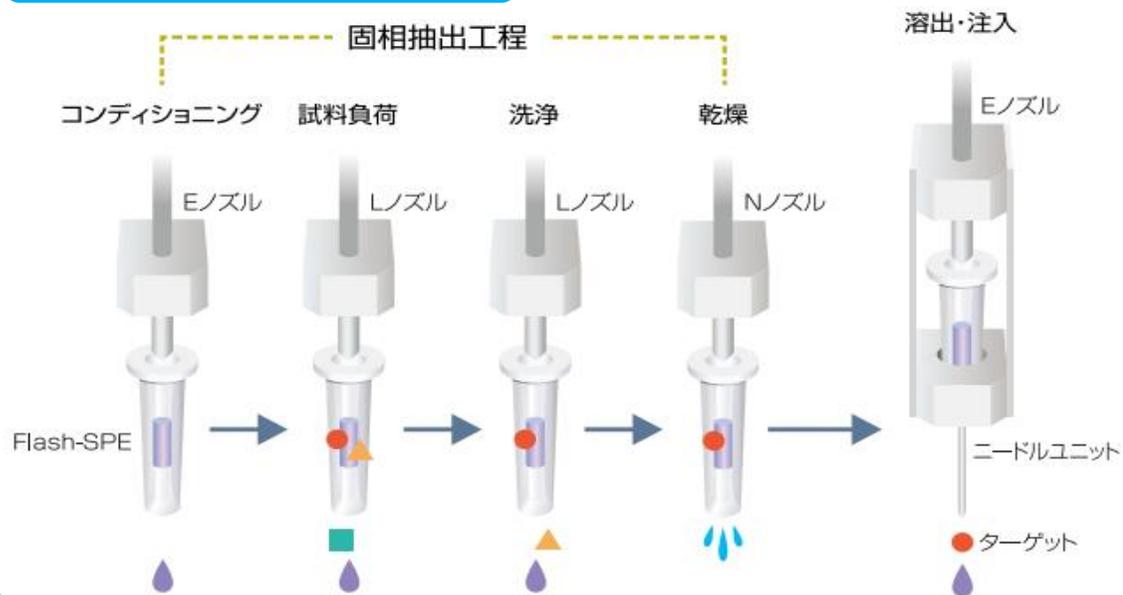
③GC-MSのシーケンスをスタート

②Flash-SPEをセット

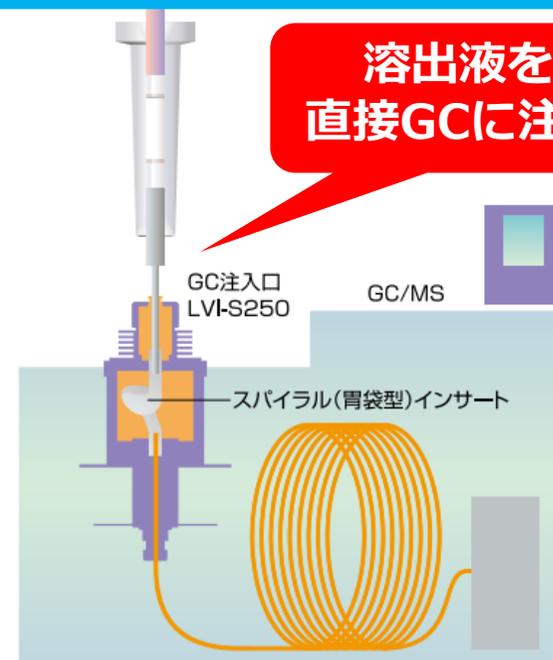
自動で固相廃棄  
(ディスポーザブル)



## SPE-GCの工程



溶出液を  
直接GCに注入

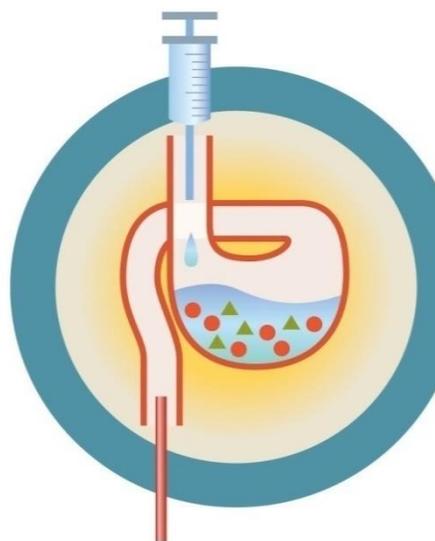


# GC用大量注入装置LVI-S250

## 1st Stage

### 注入

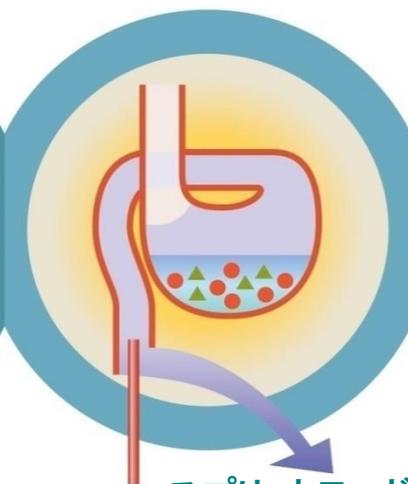
低温でサンプルを大量注入。液体で保持。



## 2nd Stage

### 濃縮

低温で溶媒をスプリット除去。ライナー内で濃縮。

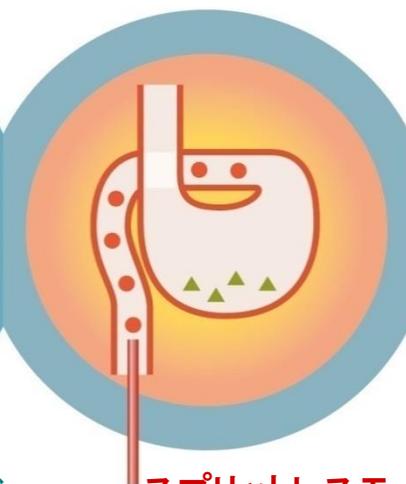


スプリットモード

## 3rd Stage

### 導入

スプリット弁を閉じ、昇温。目的物質をカラムに導入。(PTV)

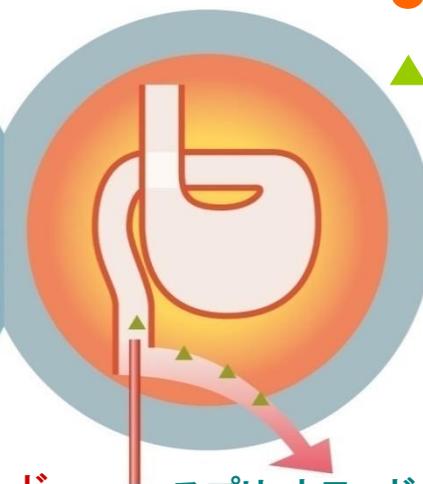


スプリットレスモード

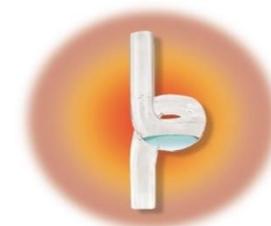
## 4th Stage

### 除去

高温で夾雑物質をスプリット除去。



スプリットモード



スパイラルインサート  
(胃袋型インサート)

● 目的物質

▲ 夾雑物

最大200 $\mu$ L大量注入により、数十~100倍感度上昇

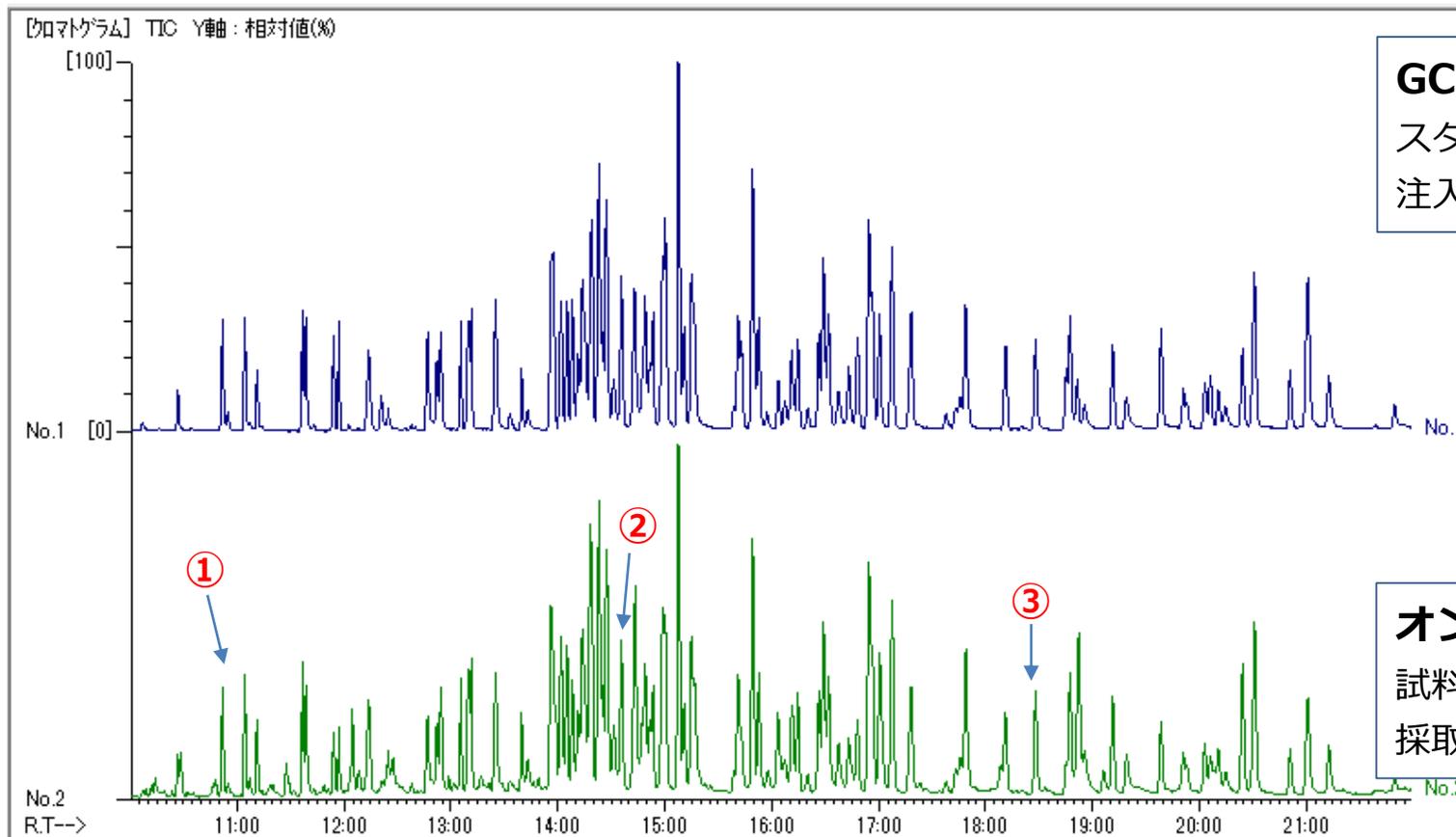
様々な溶媒の注入  
(高膨張率や高沸点溶媒)  
アセトニトリルやトルエンなど

PTV注入により  
高温の影響を低減

ライナー内で  
誘導体化

# 処理例：水中農薬多成分一斉分析

SCANトータルイオンクロマトグラム（農薬：116成分）



**GC/MSへ直接注入**  
 スタANDARD：100ppb  
 注入量：25 $\mu$ L

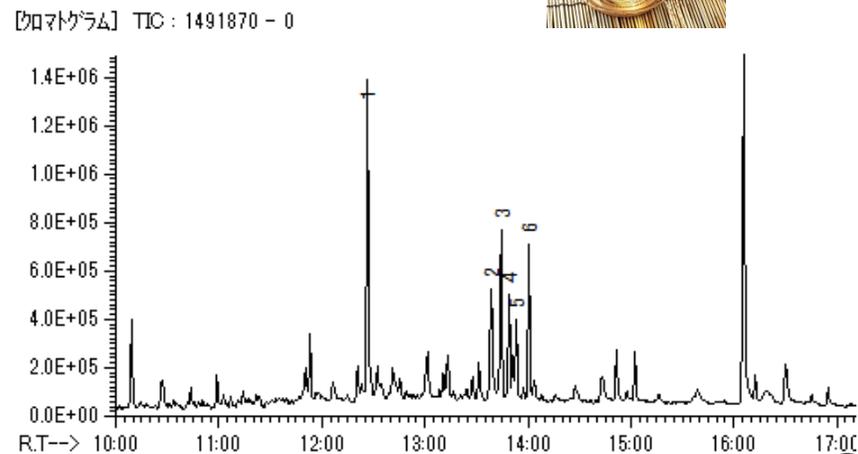
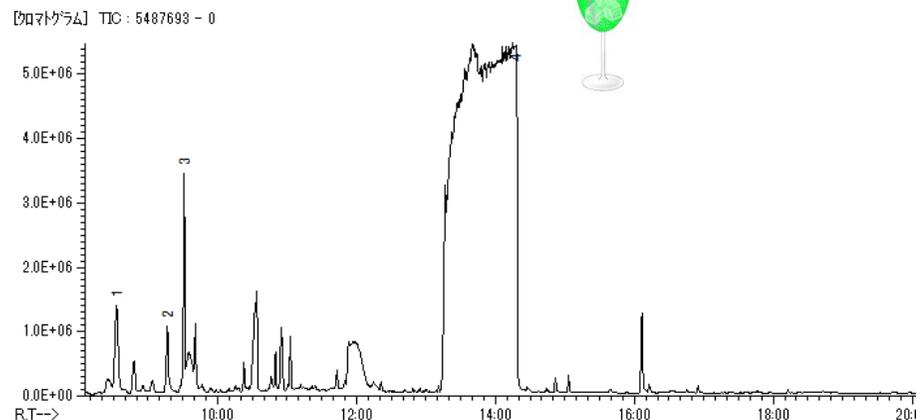
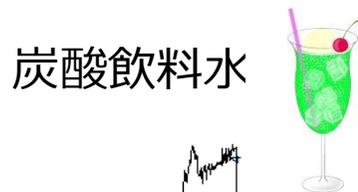
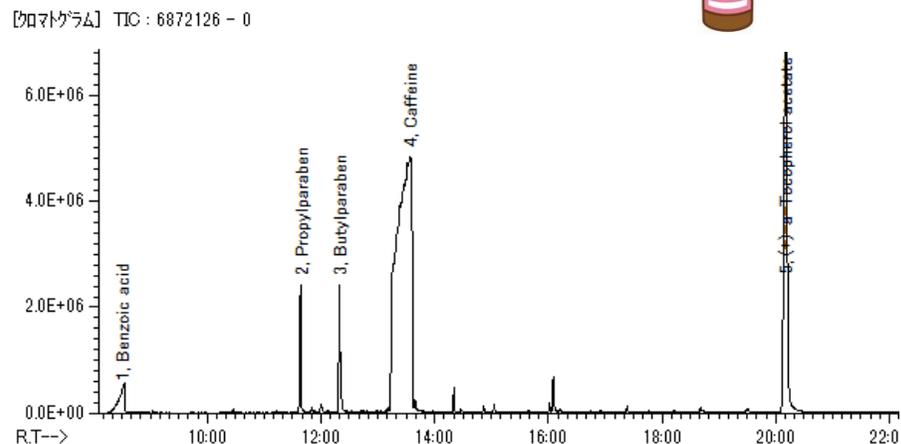
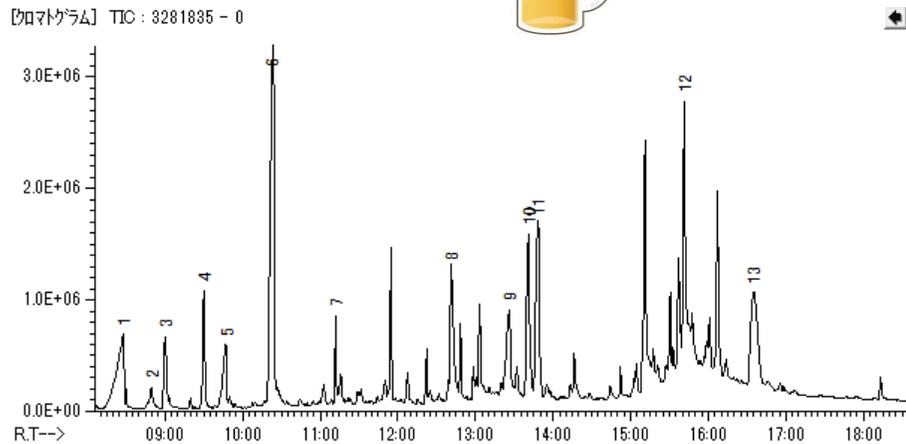
注入絶対量は  
 同じ

**オンラインSPE-GC/MS**  
 試料水：5ppb  
 採取量：500 $\mu$ L処理全量注入

	回収率(%)	再現性 (%)
①クロロネブ	87	4.8
②ピリミホスメチル	83	2.8
③メプロニル	99	2.7

※回収率 = 自動処理 ÷ std直接注入  
 再現性：n=5

# 多種飲料成分分析 例



# 当社ホームページにてアプリケーション多数公開

- ・食品中農薬分析迅速法  
(一斉分析STQ法、グリホサート、マラチオン、TPN、ネオニコチノイドなど)
- ・食品中動物用医薬品迅速法  
(一斉分析、テトラサイクリン、マラカイトグリーン)

食品分析立ち上げも  
サポート致します

## お問い合わせ先

株式会社アイスティサイエンス

TEL : 073-475-0033 (本社)  
048-424-8384 (東日本営業所)  
FAX : 073-497-5011 (全国共通)

E-mail : [as@aisti.co.jp](mailto:as@aisti.co.jp)  
ホームページ : <http://www.aisti.co.jp/>