

精度管理について
～回収率の確認方法～

株式会社アイスティサイエンス



2013年度（鹿児島市）
STQ法を考える会

精度管理について

～回収率の確認方法～

株式会社アイスティサイエンス

AiSTI SCIENCE



回収率について

添加回収試験の**回収率が70%以下**で、
分析法の**どこに原因**があるのでしょうか？

抽出工程 や **精製工程** での**ロス**が考えられます。

AiSTI SCIENCE



回収率について

添加回収試験の**回収率が120%以上**で、
分析法の**どこに原因**があるのでしょうか？

測定装置でのマトリックス効果が考えられます。

AISTI SCIENCE



回収率について

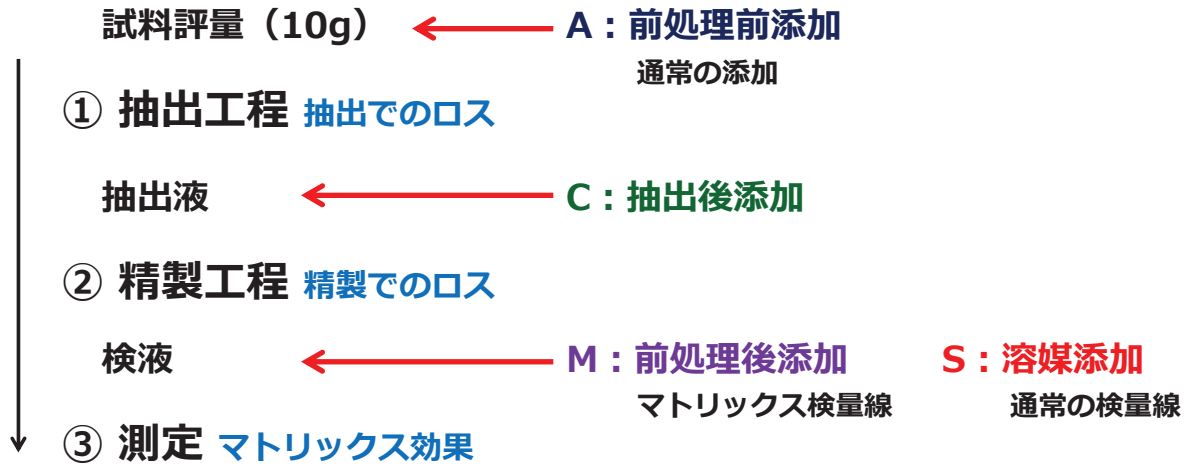
添加回収試験の**回収率が100%**であれば、
その分析法は本当に**正しい**のでしょうか？

抽出工程 や **精製工程** でのロスと
マトリックス効果が合わさると??

AISTI SCIENCE



多段階添加回収試験



AISI SCIENCE



回収率の評価

工程	影響	評価の計算式	コメント
① 抽出	ロス	前処理前 (A) ÷ 抽出後 (C)	抽出効率
② 精製	ロス	抽出後 (C) ÷ 前処理後 (K)	精製の回収率
前処理 (抽出+精製)		前処理前 (A) ÷ 前処理後 (K)	マトリックス検量線による回収率
③ 測定	マトリックス効果	前処理後 (K) ÷ 溶媒添加 (S)	マトリックス効果率
分析全体		前処理前 (A) ÷ 溶媒添加 (S)	通常の添加回収率

AISI SCIENCE

回収率の求め方

検量線/スタンダード

点数

- ・ 1点検量線
- ・ 多点検量線

線種

- ・ 直線
- ・ 2次曲線
- ・ 重み付け
- ・ 対数

溶液

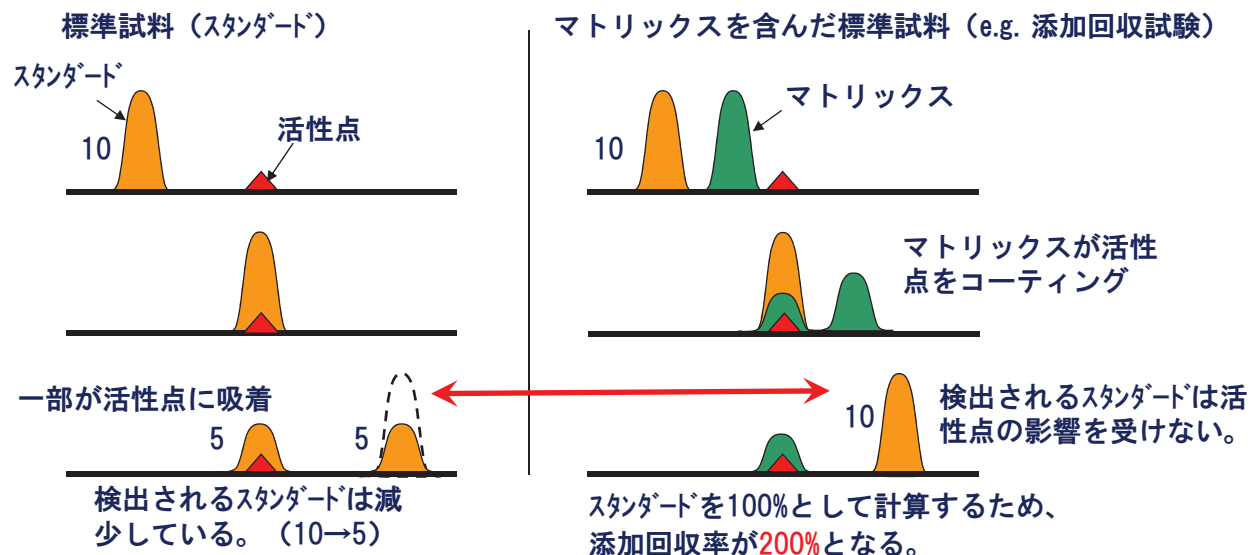
- ・ 溶媒
- ・ マトリックス検量線
- ・ 疑似マトリックス検量線
- * PEG含有検量線

種類

- ・ 絶対検量線 (補正無)
- ・ 相対検量線 (補正有)
- ・ 標準添加法

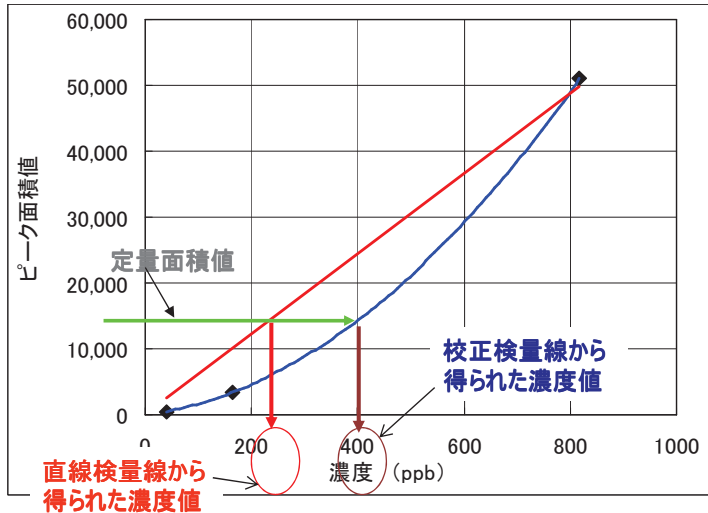
異常回収率の原因は？

- ・ 原因として注入口やカラムやイオン化室 (MSの場合) などの活性点が異常回収率 (100%以上) を引き起こしていると考えられる。

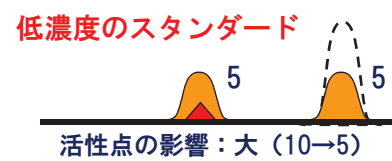
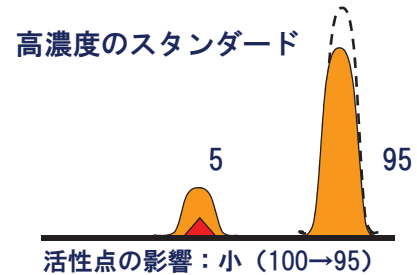


検量線の問題について

- 低濃度の検量線を作成した時に、二次曲線に沿うような検量線になるような経験はないでしょうか？



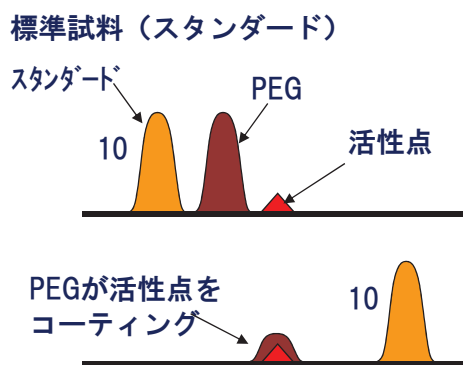
•これを無理やり直線で検量線を作成した場合、添加回収率試験や定量において大きな問題を引き起こす事があります。



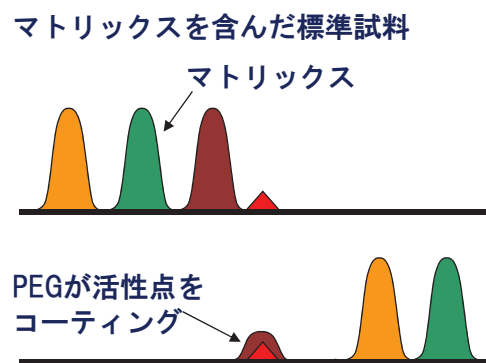
低濃度程、活性点の影響を受けやすくなる。

対策：PEG共注入法

標準液（スタンダード）にマトリックスのかわりにPEG（ポリエチレングリコール）を添加し、そのPEGで活性点をコーティングすることで、スタンダードの吸着を防ぐ。



PEGが活性点をコーティングするため、スタンダードは活性点の影響を受けにくい。



PEGが活性点をコーティングするため、マトリックスの吸着による活性点の増大を防げる。

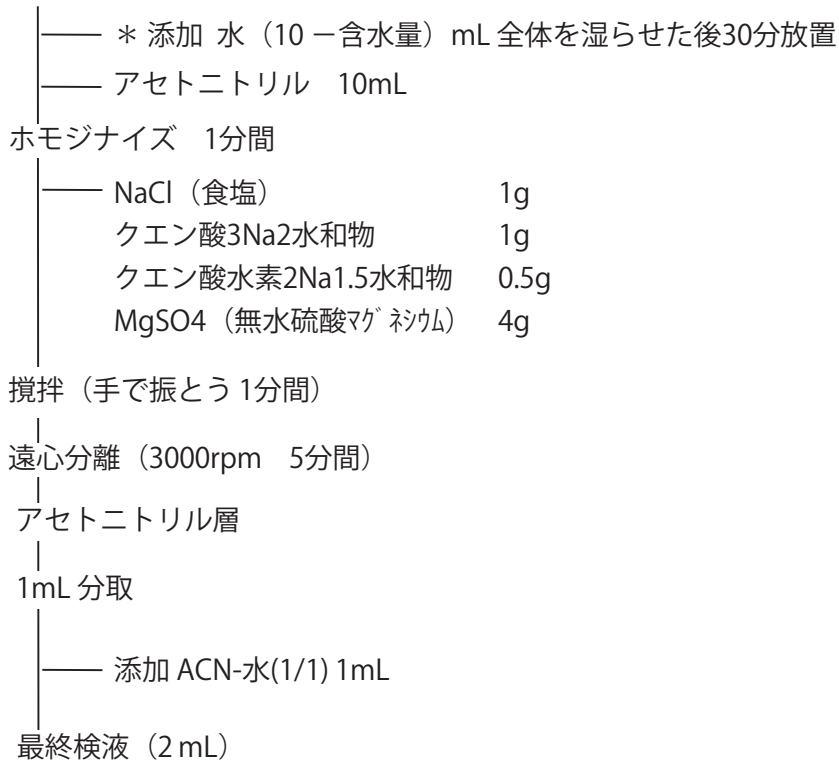
多段階添加回収試験

AU-B1

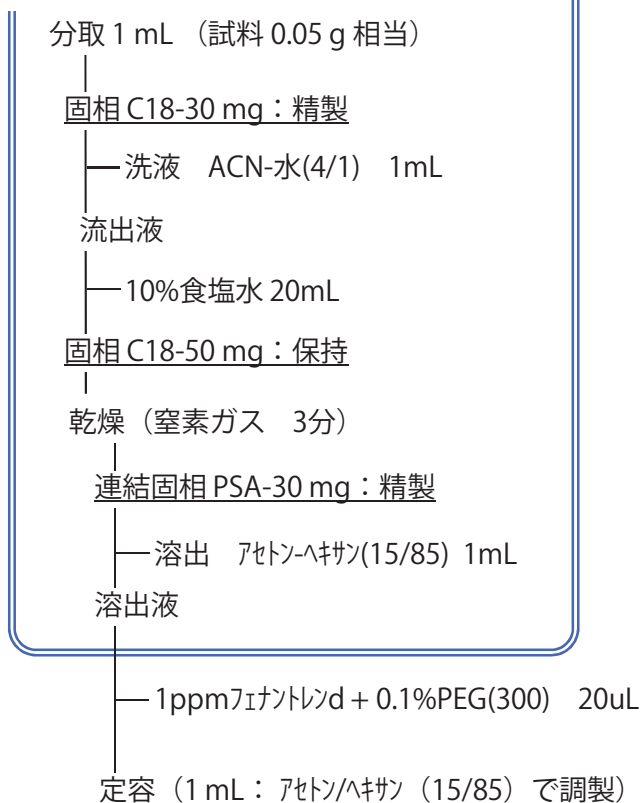
株式会社アイスティサイエンス
技術営業部

STQ-GC法 添加試験（前処理前添加）

試料 10g ← ① 前処理前添加 混合標準溶液 2ppm 50 μ L 添加後30分放置



《自動前処理装置》



STQ-GC法 抽出後添加試験

試料 10g

— * 添加 水 (10 - 含水量) mL 全体を湿らせた後30分放置

— アセトニトリル 10mL

ホモジナイズ 1分間

— 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

MgSO4 (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 (3000rpm 5分間)

アセトニトリル層

5 mL 分取

← ② 抽出後添加 混合標準溶液 2ppm 25uL

— 添加 ACN-水(1/1) 5mL

最終検液 (10 mL)

《自動前処理装置》

分取 1 mL (試料 0.05 g 相当)

固相 C18-30 mg : 精製

— 洗液 ACN-水(4/1) 1mL

流出液

— 10%食塩水 20mL

固相 C18-50 mg : 保持

乾燥 (窒素ガス 3分)

連結固相 PSA-30 mg : 精製

— 溶出 アセトン/ヘキサン(15/85) 1mL

溶出液

— 1ppm7イナトリンd + 0.1%PEG(300) 20uL

定容 (1 mL : アセトン/ヘキサン (15/85) で調製)

STQ-GC法 前処理後添加試験

試料 10g

— * 添加 水 (10 - 含水量) mL 全体を湿らせた後30分放置

— アセトニトリル 10mL

ホモジナイズ 1分間

— 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
— MgSO4 (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 (3000rpm 5分間)

アセトニトリル層

1mL 分取

— 添加 ACN-水(1/1) 1mL

定容 (2 mL)

《自動前処理装置》

分取 1 mL (試料 0.05 g 相当)

固相 C18-30 mg : 精製

— 洗液 ACN-水(4/1) 1mL

流出液

— 10%食塩水 20mL

固相 C18-50 mg : 保持

乾燥 (窒素ガス 3分)

連結固相 PSA-30 mg : 精製

— 溶出 アセトン/ヘキサン(15/85) 1mL

溶出液

— 1ppm7Eiナトリウム + 0.1%PEG(300) 20uL

← ③ 前処理後添加 混合標準溶液 0.1ppm 50uL

定容 (1 mL : アセトン/ヘキサン (15/85) で調製)

スタンダードの作成と使用方法 (STQ-GC法)

□ 混合標準溶液

◎ 混合標準溶液 2ppm

<原液が10ppm の場合>

- ・ 10mLのメスフラスコに各原液を2mLずつ注入し、アセトンで10mLにメス調整する。

<原液が20ppm の場合>

- ・ 10mLのメスフラスコに各原液を1mLずつ注入し、アセトンで10mLにメス調整する。

◎ 混合標準溶液 0.1ppm

- ・ 1mLのメス試験管に混合標準溶液 2ppmを50uL注入し、アセトンで1mLにメス調整する。

□ 添加方法 (試料中濃度：0.01ppmの場合)

◎ 前処理前に添加 (添加試験)

- ・ 試料10g (5g, 2g,) に混合標準溶液2ppmを50uL添加する。

◎ 抽出後に添加

- ・ 抽出液5mLに混合標準溶液2ppmを25uL添加する。

◎ 前処理後に添加

- ・ 最終検液に混合標準溶液0.1ppmを50uL添加し、1mLにメス調整する。

□ 各濃度の検量線用混合標準溶液

<5ppb>

- ・ 1mLのメス試験管に混合標準溶液0.1ppmを50uL注入し、アセヘキで1mLにメス調整する。

<2.5ppb>

- ・ 2mLのメス試験管に混合標準溶液0.1ppmを50uL注入し、アセヘキで1mLにメス調整する。

<7.5ppb>

- ・ 1mLのメス試験管に混合標準溶液0.1ppmを75uL注入し、アセヘキで1mLにメス調整する。

<10ppb>

- ・ 1mLのメス試験管に混合標準溶液0.1ppmを100uL注入し、アセヘキで1mLにメス調整する。

* 溶媒アセヘキは前処理の最終検液の溶媒と同じにする。