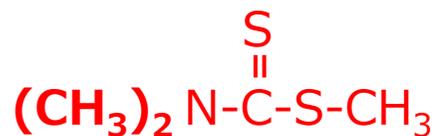


ジチオカルバメート分析

実演

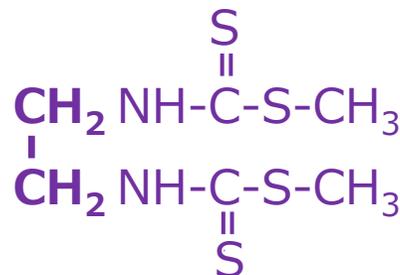
測定物質



ジメチル

ジチオカルバミン酸メチル

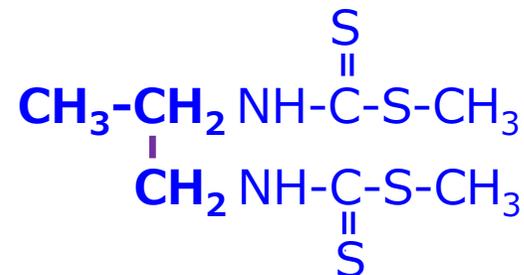
DMDC



エチレン

ビス ジチオカルバミン酸メチル

EBDC



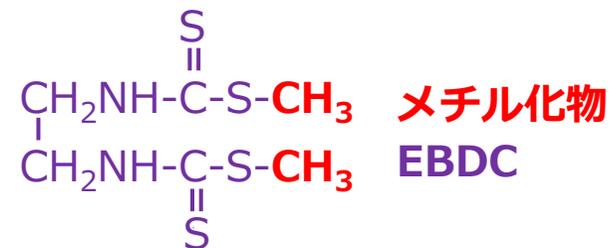
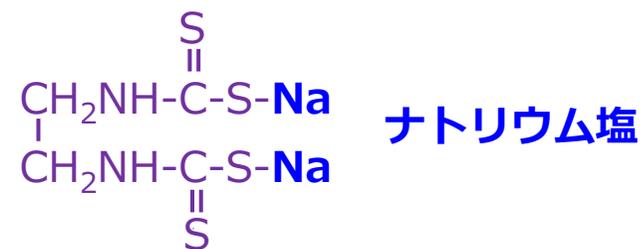
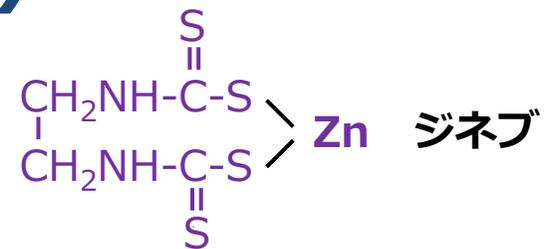
プロピレン

ビス ジチオカルバミン酸メチル

PBDC

抽出誘導体化（ホクレン法）

- 試料 100g
- 添加 **シスチン-EDTA溶液 100g**
- 粉砕・均一化 (5,000 rpm, 30秒)
- 秤量 20g (試料10g 相当)
- 添加 **6mol/L塩酸 600~900μL**
- 添加 **ヨウ化メチル 60μL**
- 振とう 10分間
- 添加 アセトニトリル 10mL
- 振とう 5分間
- 塩化ナトリウム
- 無水硫酸マグネシウム
- 激しく振とう 1分間
- 遠心分離 (3500rpm 5分間)
- アセトニトリル層を分取



検討中フロー

秤量

凍結粉碎試料10g + シス테인-EDTA溶液10g

— 添加 6mol/L塩酸 700 μ L + xxx μ L
pH調整 (pH6.5)

メチル化

— 添加 ヨウ化メチル 60 μ L

手で激しく振とう

添加しただけだとヨウ化メチルが分離
これが均一になってから振とう10分間

振とう 10分間

— 添加 アセトニトリル 10mL

振とう 5分間

— 塩化ナトリウム 4g

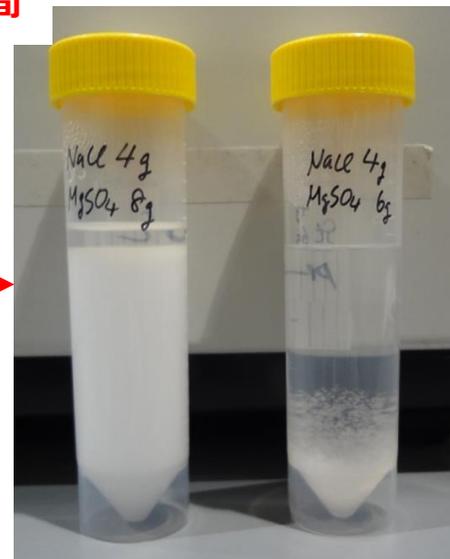
激しく振とう 0.5分間

— 無水硫酸マグネシウム 6g

激しく振とう 1分間

遠心分離 (3,500rpm 5分間)

アセトニトリル層を分取



塩の量による塩析状況の違い

塩化ナトリウム 4g
無水硫酸マグネシウム 8g

4g
6g

ST-L400精製工程と検討

4mLバイアルにアセトニトリル抽出液

自動処理

分取・負荷[通液] 抽出液0.5mL

Smart-SPE C18-50 mg : 精製

無極性夾雑除去

通液 **アセトニトリル-水 (4/1)** 0.4mL

流出液

混合・通液 **10%塩化ナトリウム水溶液**

Smart-SPE C18-50 mg : 保持

極性夾雑物除去

窒素ガスで乾燥 : 3分間

連結 Smart-SPE GCK-20/PSA-30 : 精製

脂肪酸類除去

フラボノイド類除去

溶出 **アセトン・ヘキサン (3/7)** 1mL

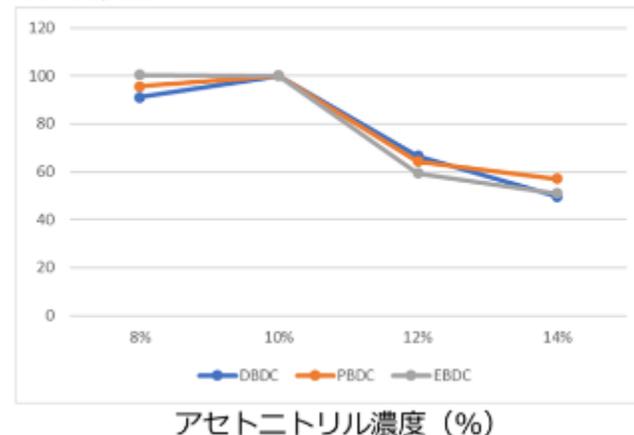
添加 0.1% PEG200 + 1ppmフェナントレン-d体 /アセトン 20μL

定容 (1 mL, アセトン/ヘキサンで調製)

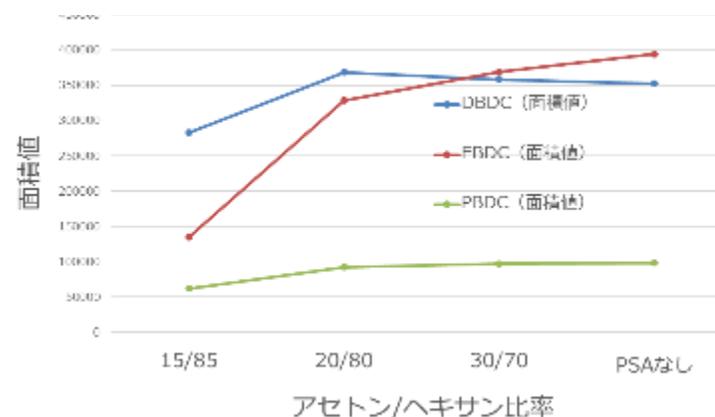
GC-MS/MS測定 (2μL大量注入) or GC-MS測定 (25μL大量注入)

■ 検討1 C18ミニカラムによる保持工程

10%のピーク面積値を
100とした面積比



■ 検討2 GCK/PSAミニカラムによる精製工程



LシスEDTA溶液

	500mL	250mL	200mL
Lシス	25g	12.5g	10g
EDTA(プラの薬さじ)	25g	12.5g	10g
NaOH	14g	7g	5.6g
水(目安)	400mL	200mL	160mL

- ①先にLシスを水に溶かす
- ②EDTAを入れる。このままではEDTAは溶けない
- ③NaOHを入れる。ここで水温が上がり始める
- ④EDTAが溶けたら12MNaOHでpH調整を開始
- ⑤最終9.6にするが9.4くらいまでまず調整する。ここで温度が室温より高いようだと9.4にしたあと冷めるのを待つ。
水温が高いとpHが安定しないので室温に戻ってから9.6に調整する。温度下がりにくいときは水で冷やす。
- ⑥室温になったら12Mで9.6に調整する。
- ⑦メスシリンダーに戻して規定量に水でメスアップする。

溶液

12mol/L 水酸化ナトリウム

	10mL	20mL	50mL
水酸化ナトリウム	4.8g	9.6g	24g

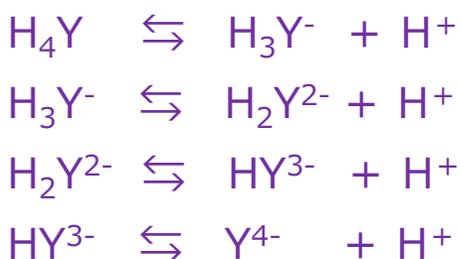
6mol/L 塩酸

35%塩酸と水を1:1で希釈

EDTA (エチレンジアミン四酢酸)



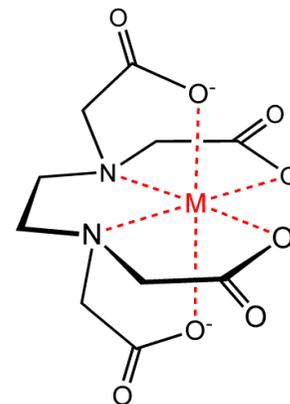
EDTAは4塩基性の弱酸で白色粉末で、水、アルコールに溶けにくい。



EDTAのpK値

pK ₁	2.0
pK ₂	2.67
pK ₃	6.16
pK ₄	10.26

EDTAはアルカリ金属を除く多くの金属イオンと非常に安定な錯塩をつくる性質がある。
そのEDTA錯塩は水によく溶ける。



●エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物

EDTA/2Na/2H/2H₂Oは白色粉末で、非潮解性、水に溶けやすい。

