

知っておきたい 固相抽出の基礎

昭和電工株式会社

<http://www.autoprep.jp>

(1) 固相抽出とは

(2) 固相の選び方

(3) 保持のメカニズム (逆相でのシミュレーション)

(4) 溶出のメカニズム (逆相でのシミュレーション)

(5) コンディショニング、脱水 (逆相でのシミュレーション)

(6) 測定前のクリーンアップ

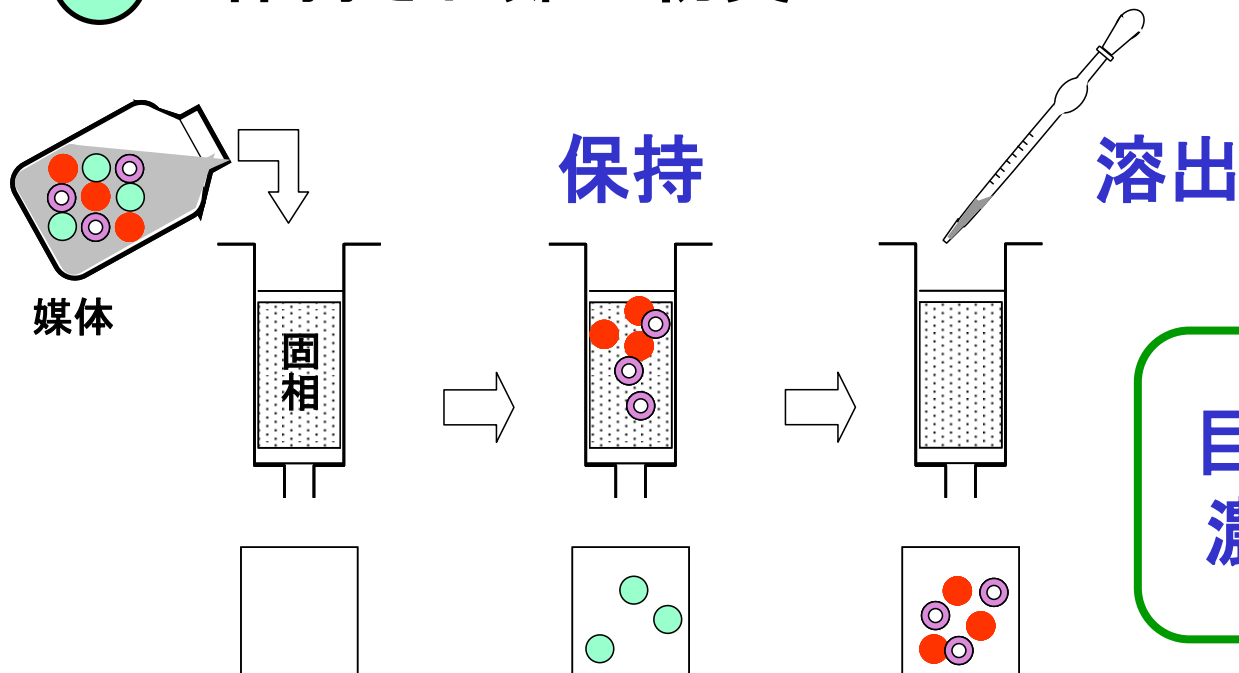
(7) 応用例

水質用、大気用

(1) 固相抽出とは

固相抽出とは、固相（充填材）、媒体、物質の性質の違いを利用した抽出方法です。

- : 強く保持される物質
- : 中程度に保持される物質
- : 保持され難い物質



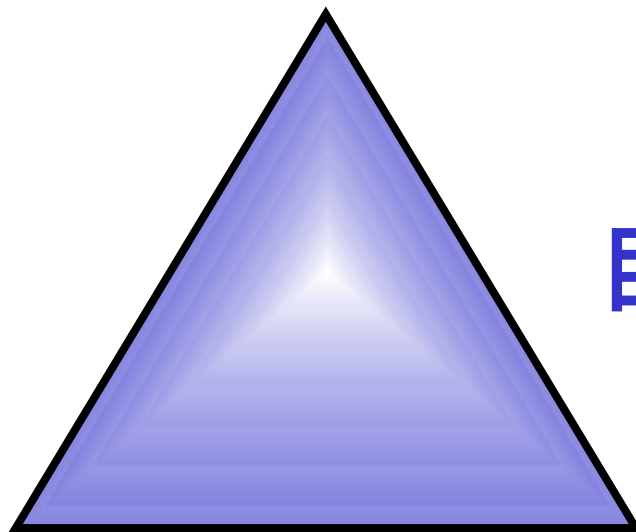
(2) 固相の選び方

固相の種類	目的物質の溶けている媒体の種類		
	水溶液 バッファー	親水性溶媒 (メタノール等)	非極性溶媒 (ヘキサン等)
逆相系 C18, PS、活性炭等	○	○	不可
順相系 シリカ、アルミナ、フロリジル、 NH ₂ 、ジオール等	不可	○	○
陽陰イオン交換 陰イオン交換	○	△	不可
アフィニティ	○	△	不可
モレキュラーインプリント (センサーとしての可能性)	○	○	○

固相抽出と機器分析には 違うモード(充填材)を選ぶ方がよい。
例: ODSでのLC/MS測定の場合、前処理にはPS系固相を選ぶ

➤ 逆相系でのシミュレーション

固相 (逆相系)



媒体
(水系)

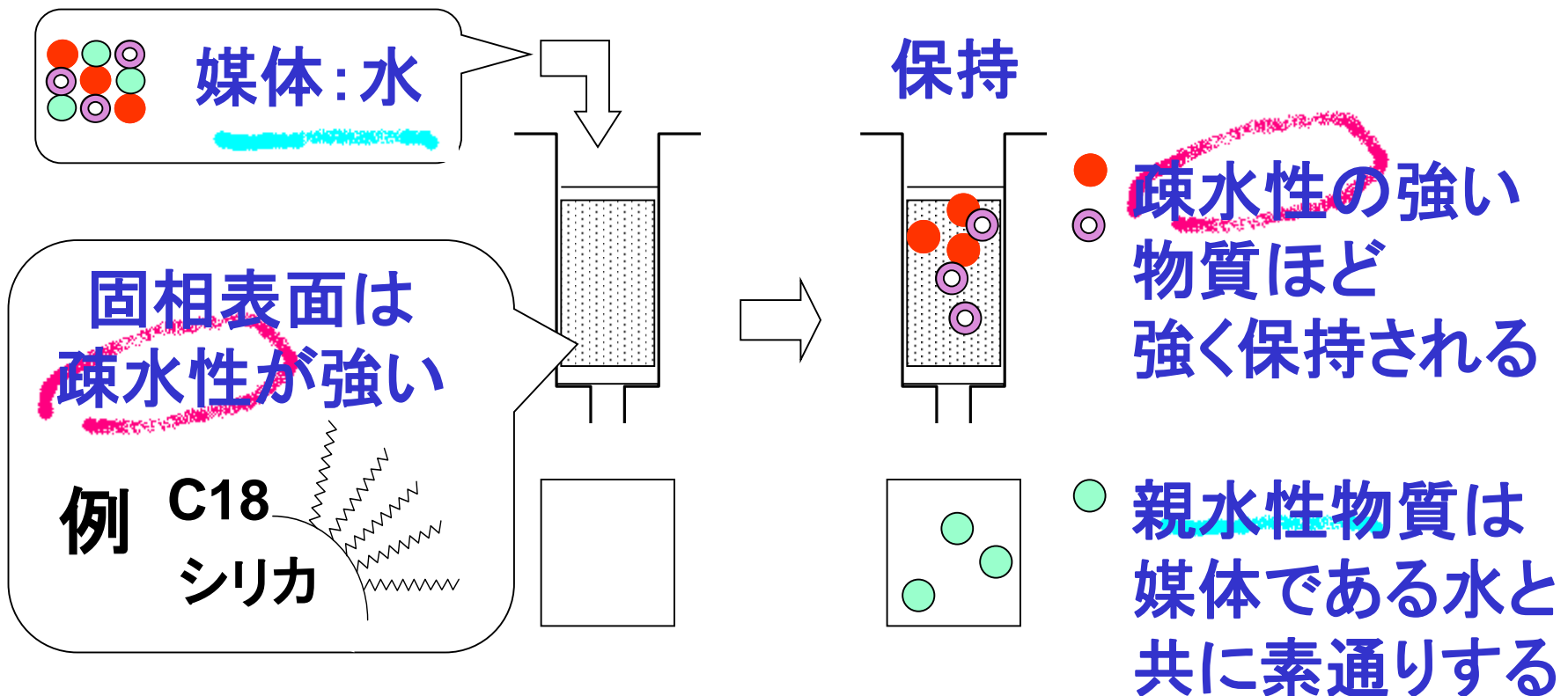
目的物質

- 非極性物質 (疎水性)
- 中極性物質
- 極性物質 (親水性)

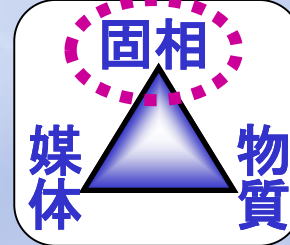
- (1) 固相抽出とは
- (2) 固相の選び方
- (3) 保持のメカニズム (逆相でのシミュレーション)**
- (4) 溶出のメカニズム (逆相でのシミュレーション)
- (5) コンディショニング、脱水 (逆相でのシミュレーション)
- (6) 測定前のクリーンアップ
- (7) 応用例
 - 水質用、大気用

(3) 保持のメカニズム

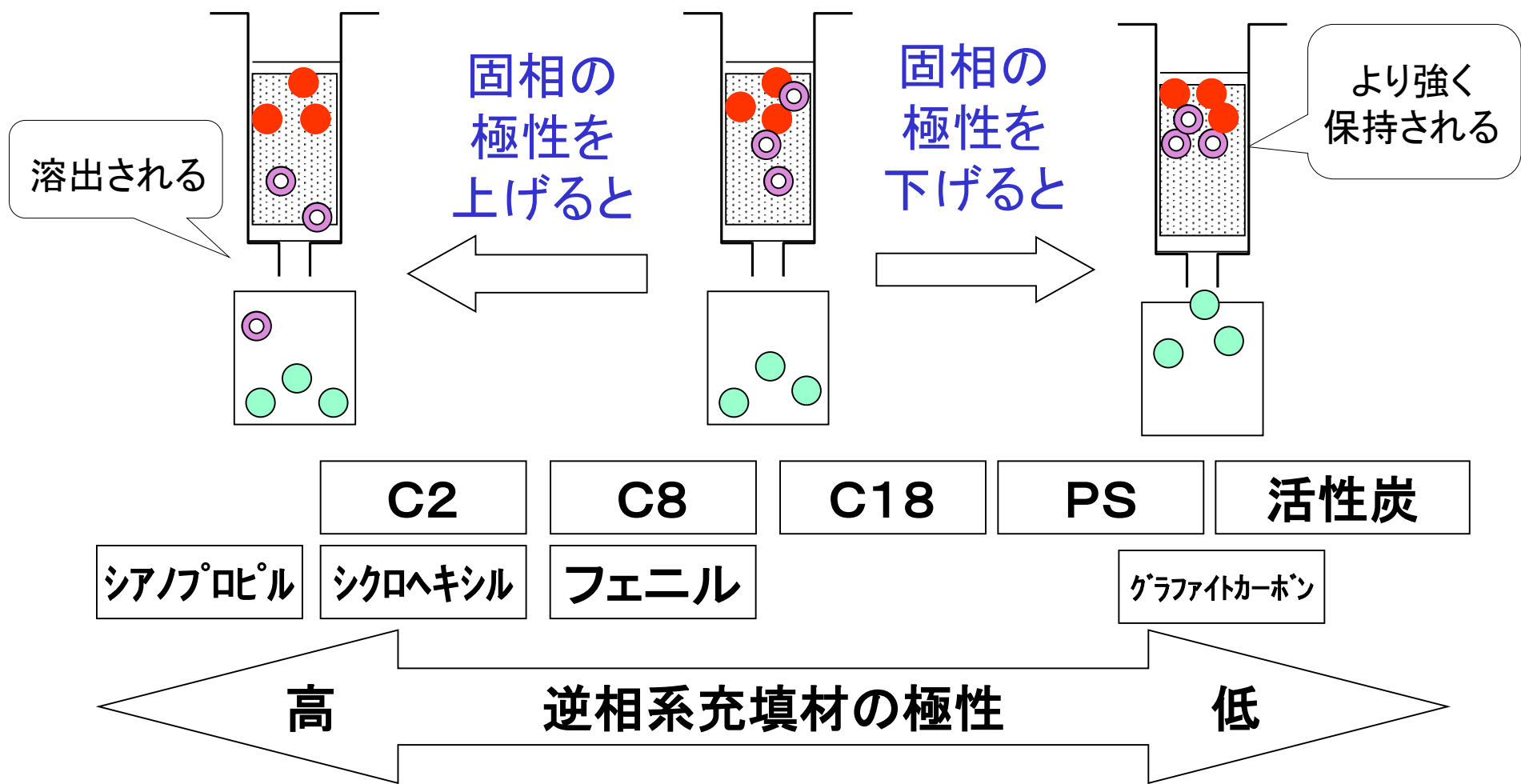
各物質は、固相と媒体(水)との間で分配される。
つまり、似たもの同士が強く引かれ合う。



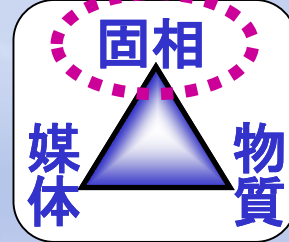
(3) 保持のメカニズム



① 固相の極性を換える場合



(3) 保持のメカニズム

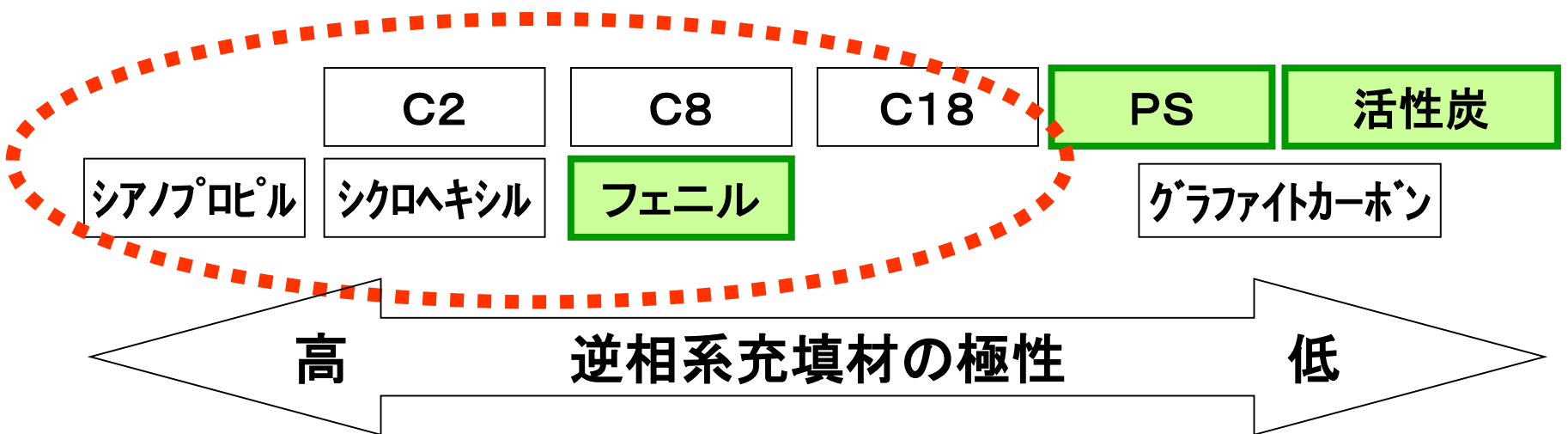


固相骨格の特長

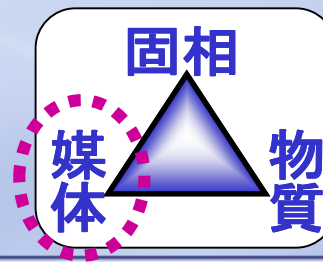
 : 固相骨格にベンゼン環があるため芳香族物質の保持力が強い。

 : シリカ骨格のシラノール基によるイオン相互作用が働く。

プラス(+)の電荷をもつ物質には、イオン交換作用
マイナス(-)の電荷を持つ物質には、イオン排除作用

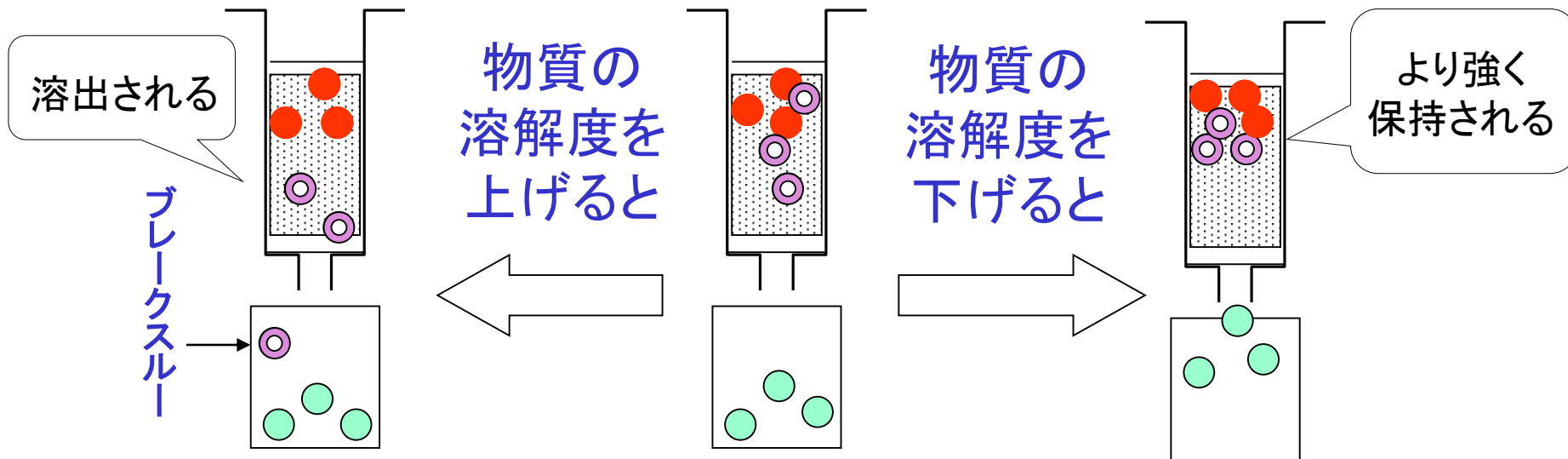


(3) 保持のメカニズム



Autoprep®

② 媒体(水)中の物質の溶解度を変える場合



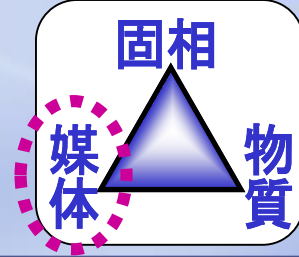
【注意】

媒体(水)に標品を添加する際、有機溶媒量に注意！

【溶解度を下げる例】

- 塩を加えて塩析効果
- イオン性物質の場合解離を抑える

(3) 保持のメカニズム

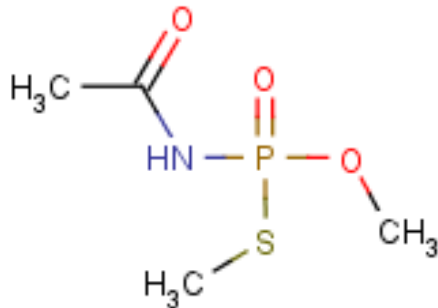


Autoprep®

②-1 標品を添加する際の有機溶媒量が回収率に影響する場合がある

(例) 固相: C18
媒体: 水 1000 mL
物質: アセフェート

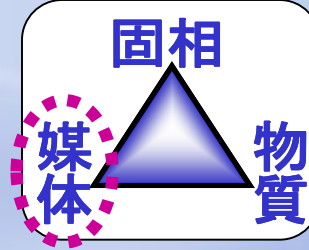
20 μ L 添加の場合	回収率OK
200 μ L 添加の場合	回収率下がった



アセフェート CAS# 30560-19-1
Log Kow = -0.85

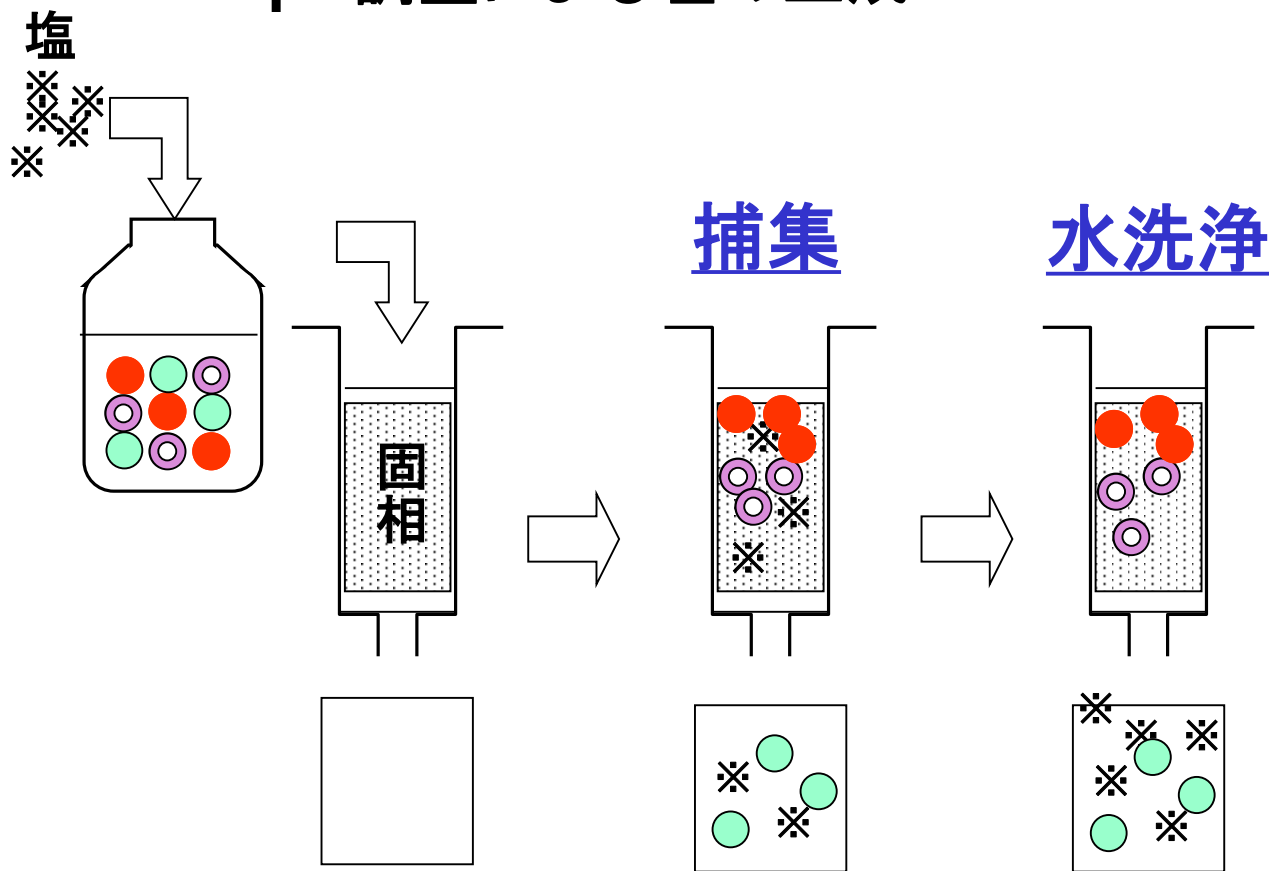
出典: EPIsuite
<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>

(3) 保持のメカニズム



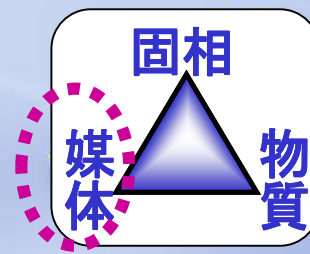
②-2 塩析効果で、保持力アップ

- 食塩の添加
- pH調整による塩の生成



水洗浄工程で脱塩可能。

(3) 保持のメカニズム



Autoprep®

②-3 イオン性物質の解離を抑えて、保持力アップ

•酸性物質の場合

(カルボキシル基やフェノール性OH基を有する物質)

検液を pH2程度に調整する

•塩基性物質の場合

検液を pH9~10に調整する

または

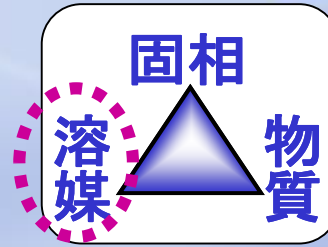
より強く解離する物質を添加する

1級アミン < 2級アミン < 3級アミン < 第4級アンモニウム塩

•イオンペア剤の添加

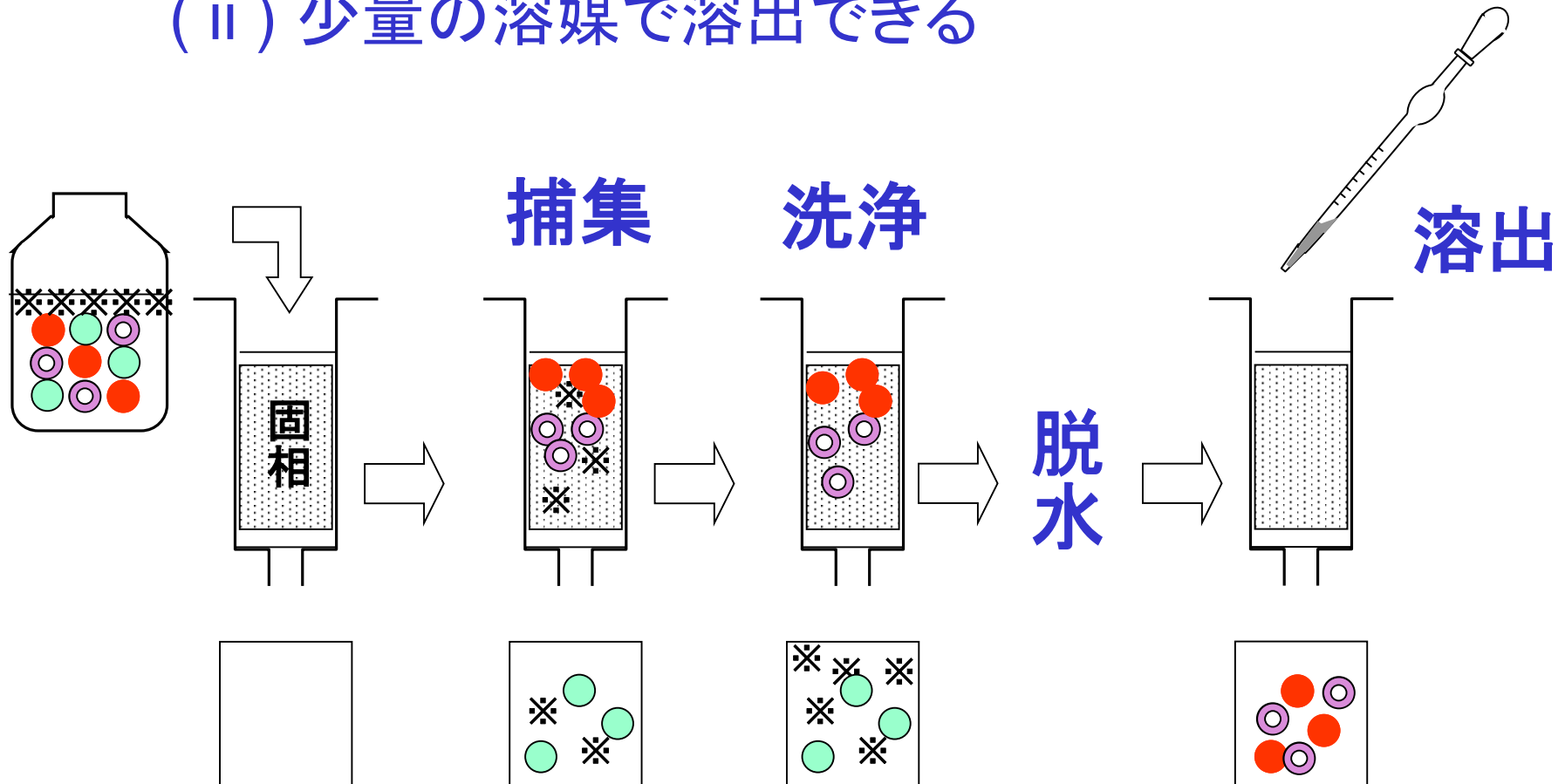
- (1) 固相抽出とは
- (2) 固相の選び方
- (3) 保持のメカニズム (逆相でのシミュレーション)
- (4) 溶出のメカニズム (逆相でのシミュレーション)**
- (5) コンディショニング、脱水 (逆相でのシミュレーション)
- (6) 測定前のクリーンアップ
- (7) 応用例
 - 水質用、大気用

(4) 溶出のメカニズム

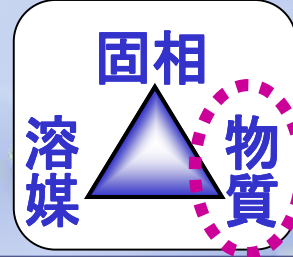


理想的な溶出とは、

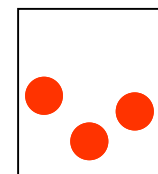
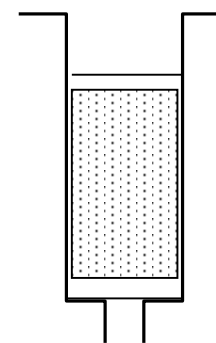
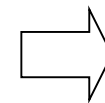
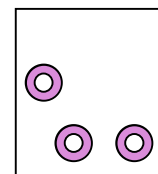
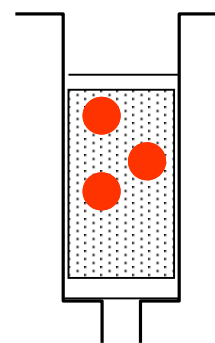
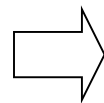
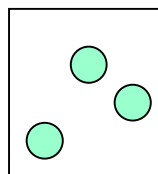
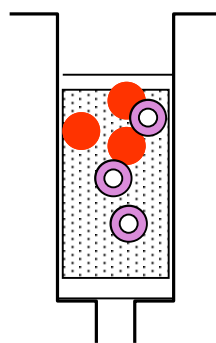
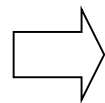
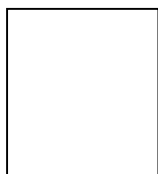
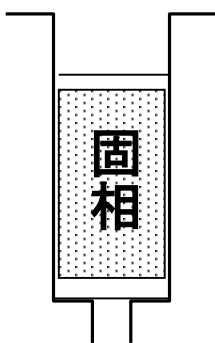
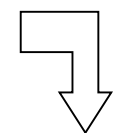
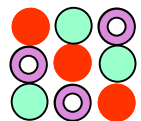
- (i) 洗浄工程でクリーンアップが可能
- (ii) 少量の溶媒で溶出できる



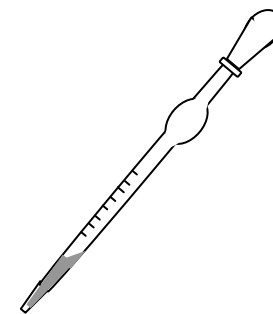
(4) 溶出のメカニズム



- ① 物質の極性の違いを利用して
洗浄工程でのクリーンアップを実現



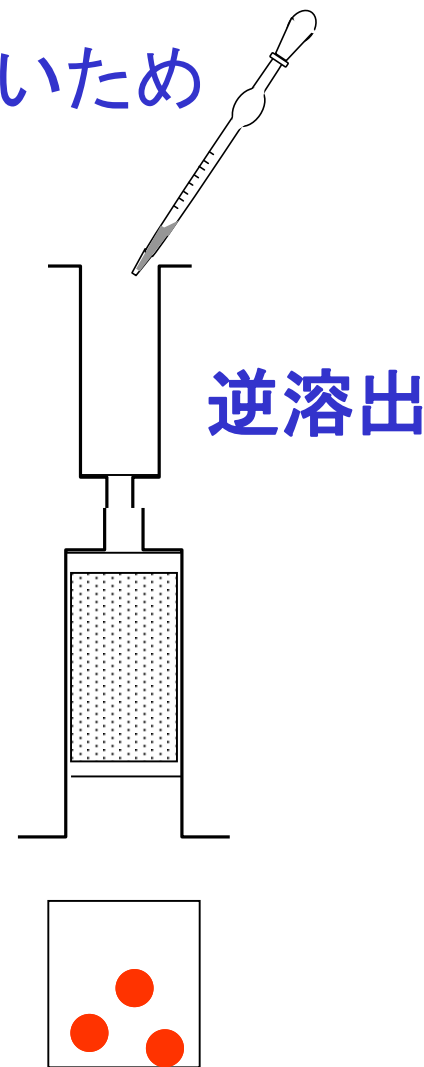
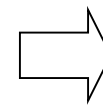
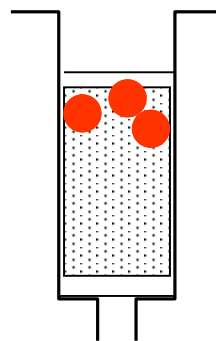
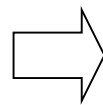
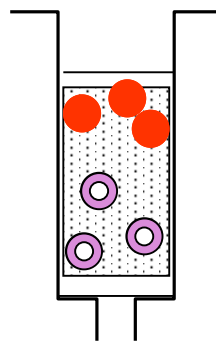
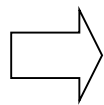
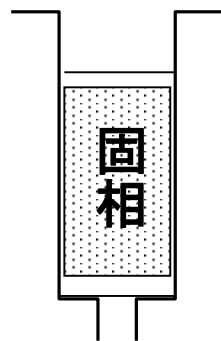
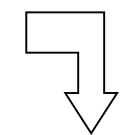
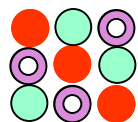
洗浄工程での
クリーンアップ



(4) 溶出のメカニズム

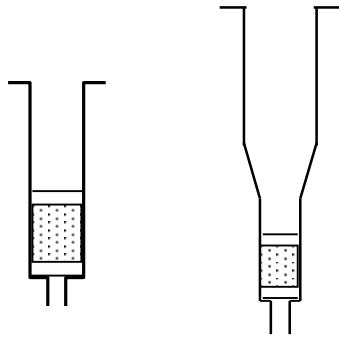


② 固相に強く保持される物質は
カートリッジ入り口に留まる可能性が高いため
少量の溶媒で、逆溶出が可能。

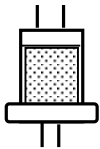


(4) 溶出のメカニズム～逆溶出部品～Autoprep®

シリンジ型カートリッジ

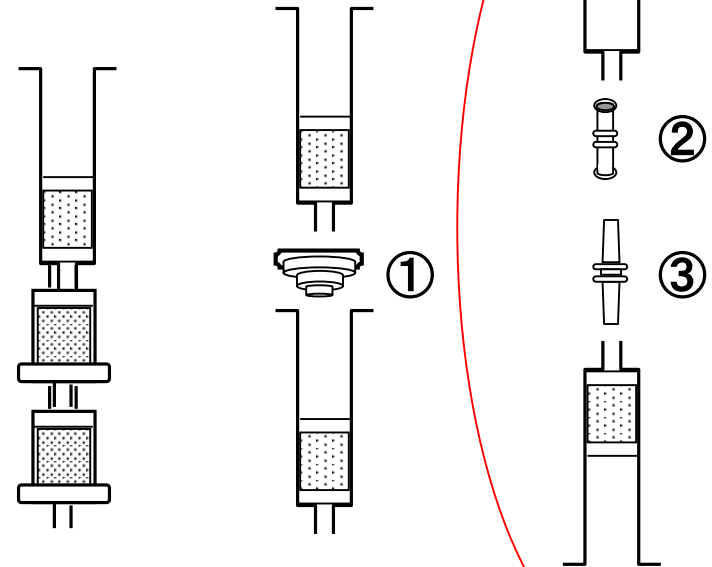


連結型



市販カートリッジの接続部は
ルアー規格

連結方法

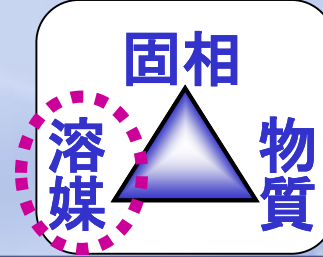


①アダプター

②ルアーフィッティング(メス-メス)

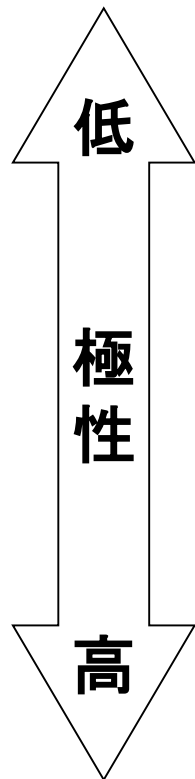
③ルアーフィッティング(オス-オス)

(4) 溶出のメカニズム



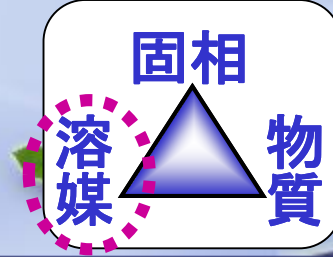
③-1 溶出溶媒

保持されている物質より、低極性の溶媒を選ぶ



n-ヘキサン、ジエチルエーテル
酢酸エチル
アセトン
ジクロロメタン
アセトニトリル
メタノール
水

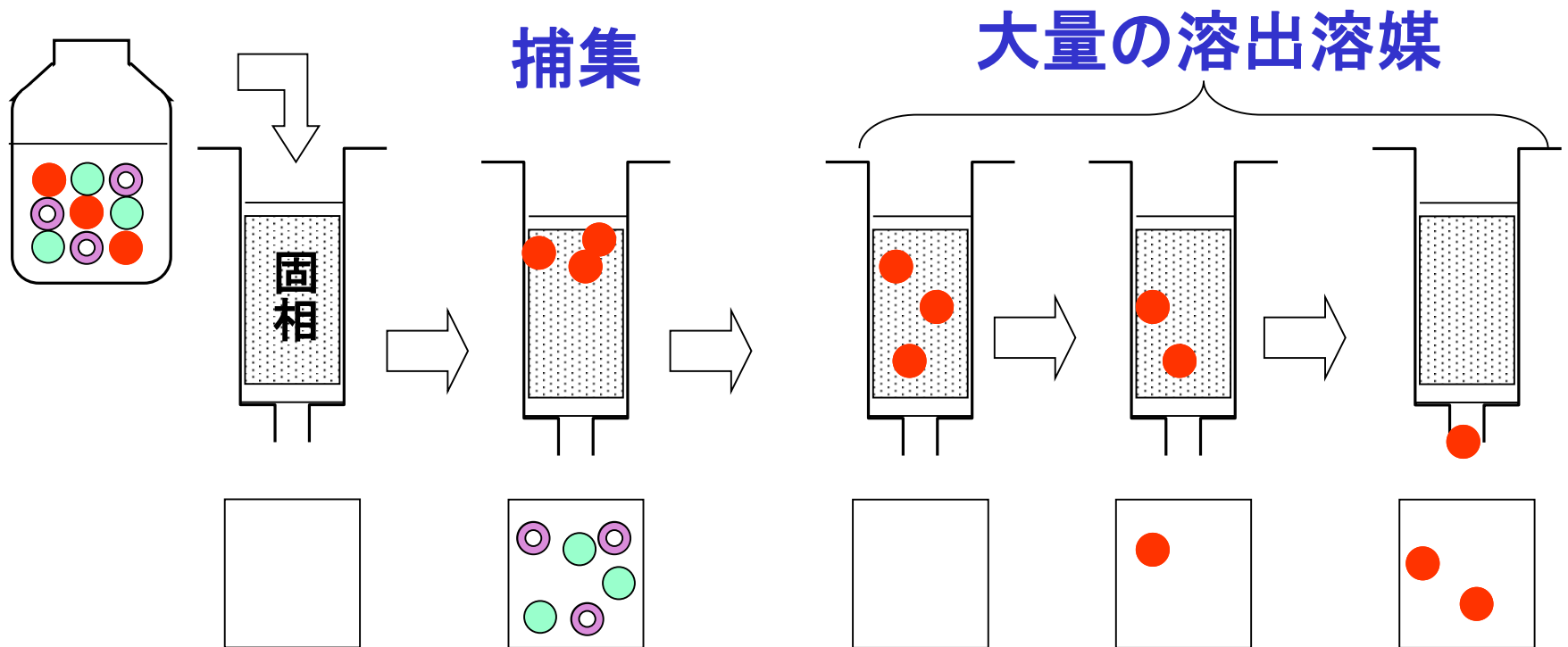
(4) 溶出のメカニズム



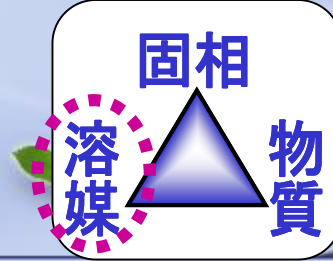
③-2 溶出力が不足すると

目的物質： 非極性物質

溶出溶媒： 親水性溶媒 (例：メタノール)



(4) 溶出のメカニズム

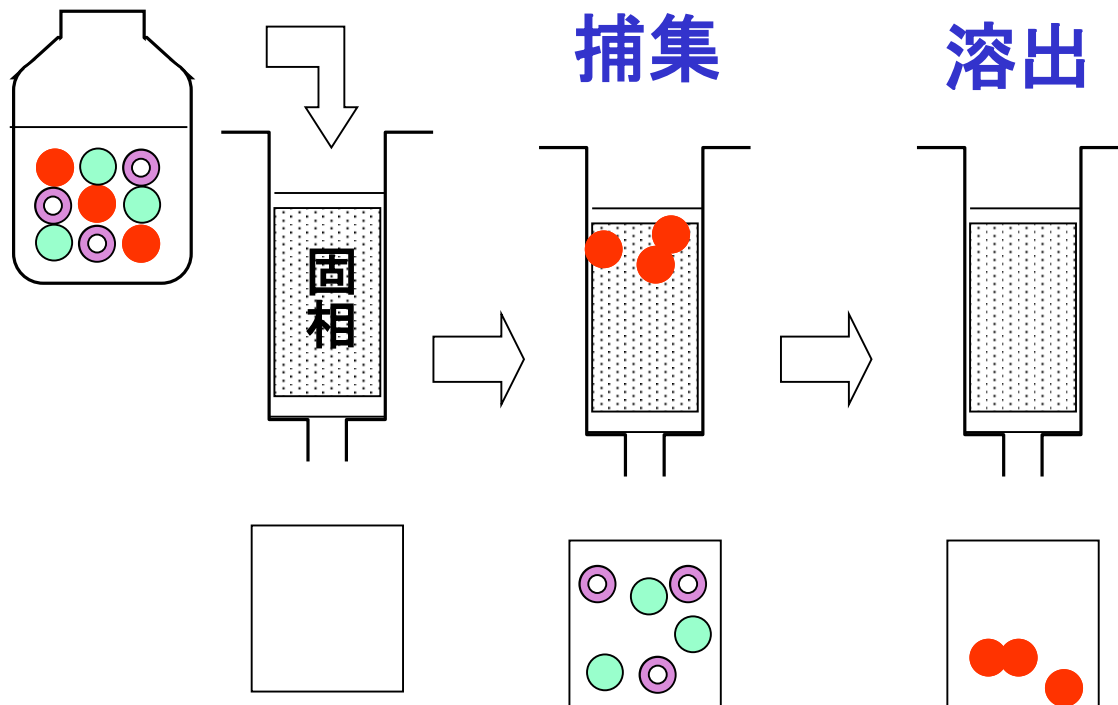


Autoprep®

③-3 適切な溶出溶媒の場合

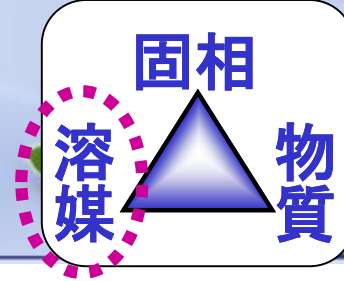
目的物質： 非極性物質

溶出溶媒： 非極性溶媒(例：酢エチル)



少量の溶媒で
溶出可能

(4) 溶出のメカニズム



Autoprep®

④ 酸性物質の溶出には、解離をコントロールする
(カルボキシル基やフェノール性OH基を有する物質)

・酸性物質の解離を促す場合

塩基性の溶出溶媒を使う

例：アンモニア水を加えたメタノール

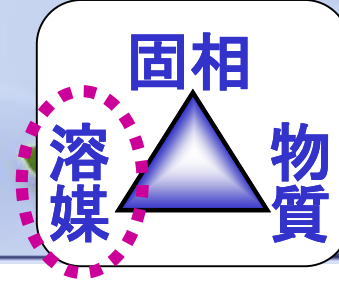
トリメチルアミンを添加した極性溶媒

・酸性物質の解離を抑える場合

酸性の非極性溶媒を用いる

例：劣化した酢酸エチル(酢酸酸性になっている)

(4) 溶出のメカニズム



Autoprep®

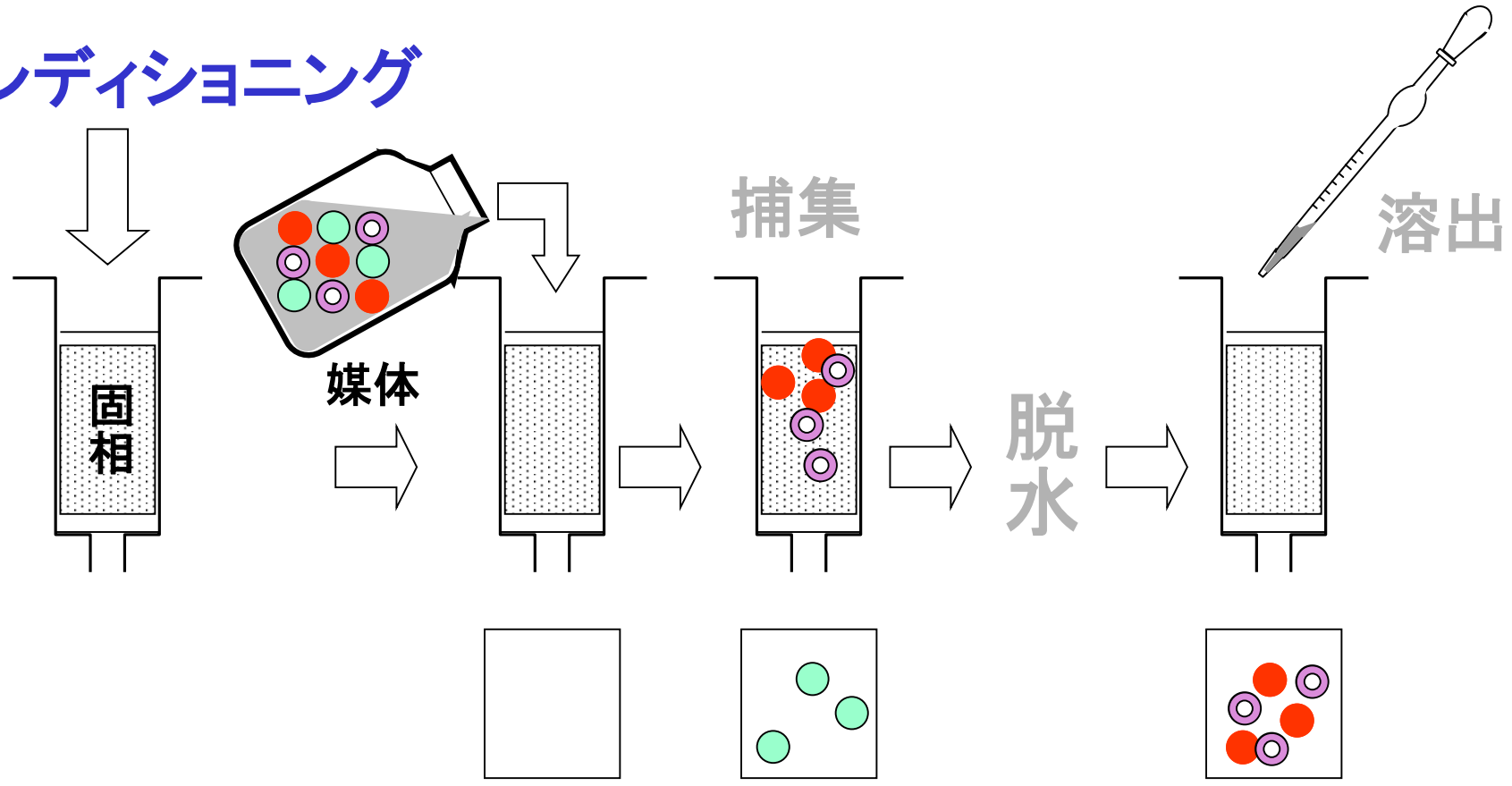
⑤ 塩基性物質の溶出には、解離をコントロールする
(アミン類)

- 塩基性物質の解離を促す場合
酸性の溶出溶媒を用いる
例： 酢酸酸性のメタノール

- (1) 固相抽出とは
- (2) 固相の選び方
- (3) 保持のメカニズム (逆相でのシミュレーション)
- (4) 溶出のメカニズム (逆相でのシミュレーション)
- (5) コンディショニング、脱水 (逆相でのシミュレーション)**
- (6) 測定前のクリーンアップ
- (7) 応用例
 - 水質用、大気用

(5) コンディショニング、脱水

コンディショニング



(5)コンディショニング、脱水

コンディショニングの目的

例： 固相 C18

媒体 水溶液

コンディショニング メタノール + 水

① 固相表面をメタノールで平衡化する。



その結果

固相が水溶液サンプルで濡れ易くなる



水溶液中の目的物質が、固相に保持される。

(5)コンディショニング、脱水

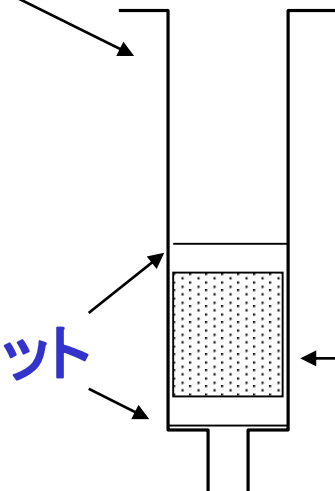
コンディショニングの目的

② カートリッジの洗浄

ハウジング

フリット

充填材



固相抽出カートリッジ 構成部品

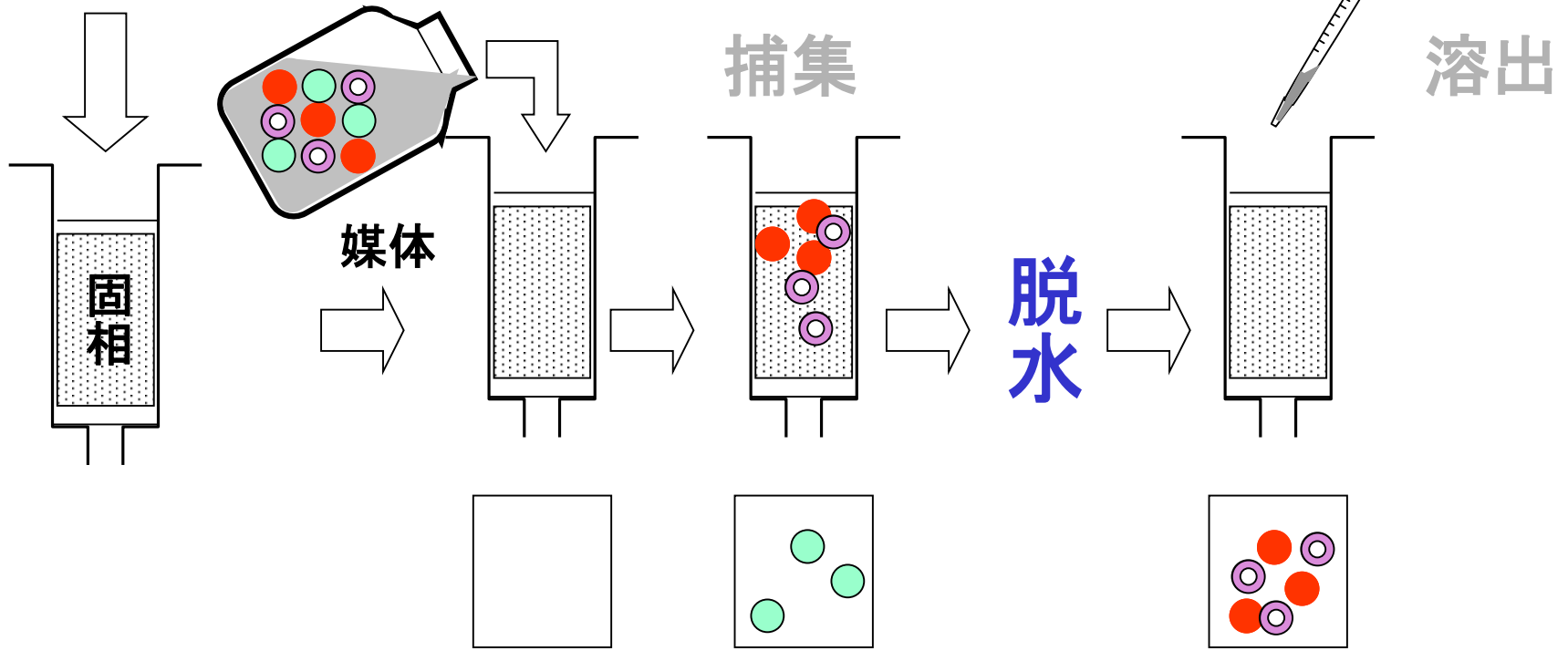
	ハウジング 材質	フリット	
		材質	目開き
溶出物 少 多	ガラス	ステンレス	10 μm
		ガラスろ紙	
		PTFE	20
	PP(ポリプロピレン)	PP	大きい
	PE(ポリエチレン)	PE	10、20

ろ紙各種

■ : 多くの市販品で使用されている材質

(5)コンディショニング、脱水

コンディショニング



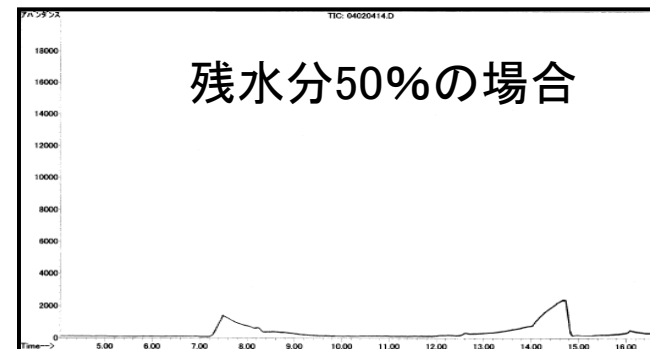
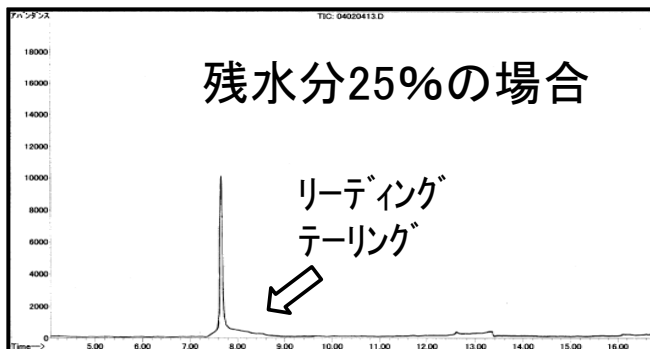
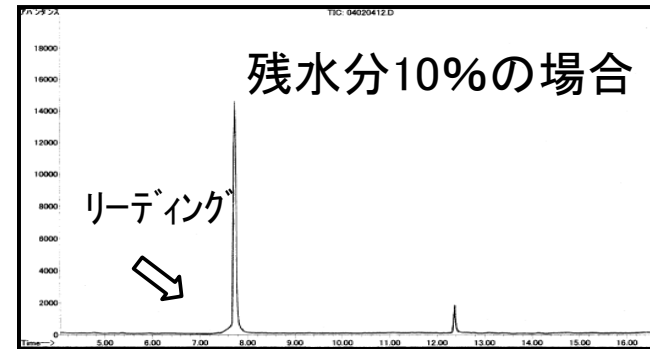
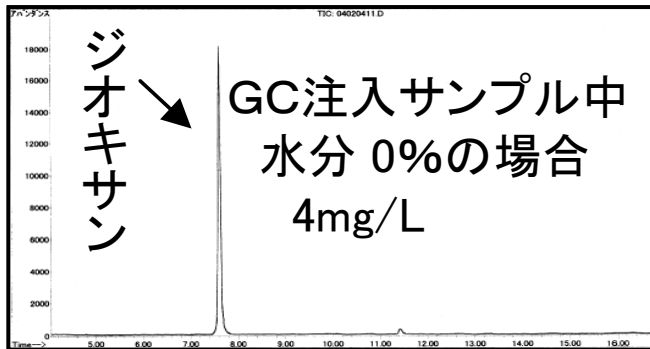
(5)コンディショニング、脱水

脱水の目的

① 残存水分のGC/MSへの影響

Injection 4 μ L pulsed splitless
Column J&W DB-WAX 0.5 μ m
(0.32mm * 30m)
Flow rate 1.5mL/min (constant flow)
Mode SIM (fragment: 96)
Temp. 35°C(3min) \rightarrow (5°C/min) \rightarrow 90°C
 \rightarrow (40°C/min) \rightarrow 200°C

残水分の影響



脱水のポイント

- ② 蒸気圧の高い物質を捕集した場合、窒素吹きつけによる脱水は、ブレイクスルーの原因となる。

対策： 遠心脱水(メイン) + 窒素吹きつけ(補助)

固相： 活性炭

物質： 1,4-ジオキサン

- ③ 非極性溶媒による溶出の場合、残存水分は、非極性溶媒の通液を阻止するため回収率が下がる

脱水のポイント

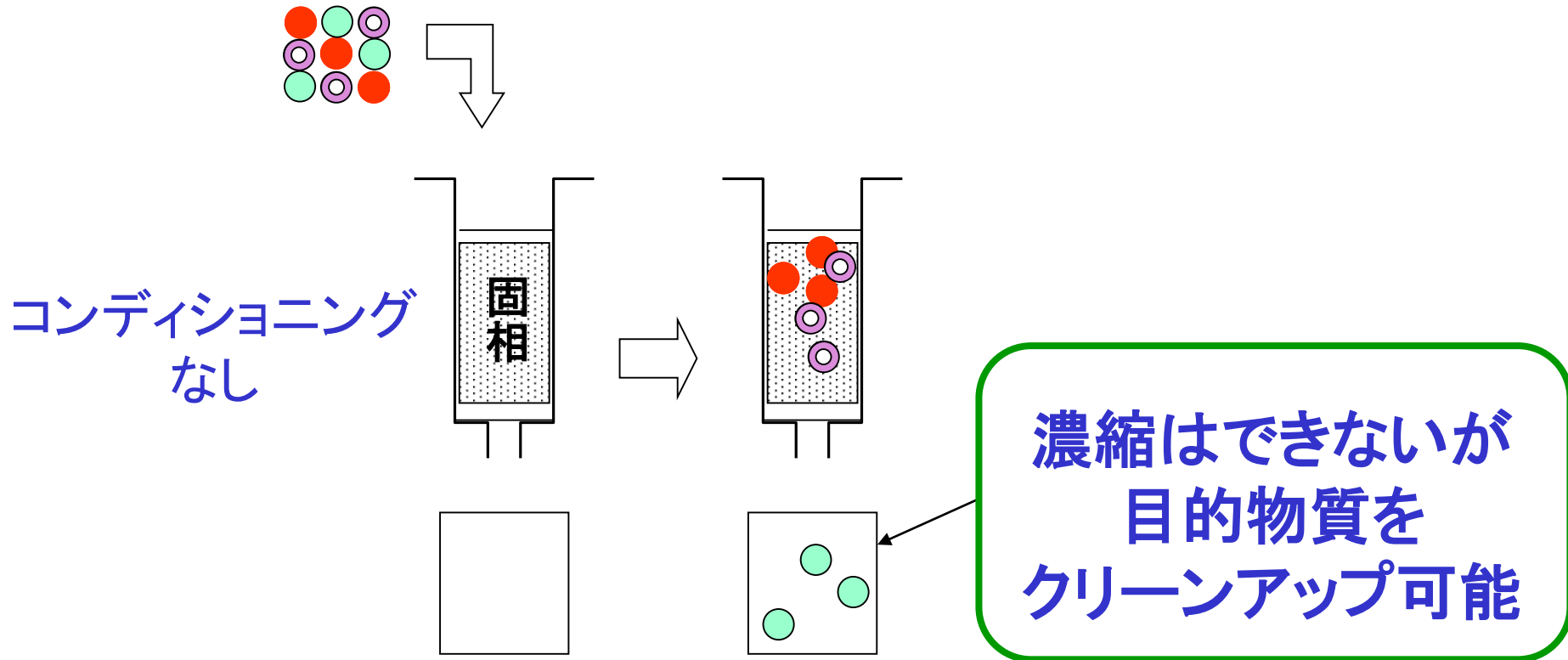
- ④ マニホールドを用いた複数固相の脱水の場合、脱水状態がムラになる可能性が高いので注意！

例： 水分残存量 数%～30%程度

- (1) 固相抽出とは
- (2) 固相の選び方
- (3) 保持のメカニズム (逆相でのシミュレーション)
- (4) 溶出のメカニズム (逆相でのシミュレーション)
- (5) コンディショニング、脱水 (逆相でのシミュレーション)
- (6) 測定前のクリーンアップ**
- (7) 応用例
 - 水質用、大気用

(6) 測定前のクリーンアップ

コンディショニングしないため、
固相通液前後で、目的物質の濃度が変わらない



Autoprep[®] MF-1・・・チウラム分析時の妨害ピーク除去

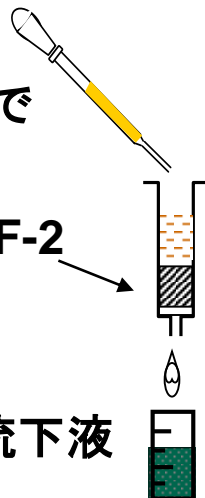
Autoprep[®] MF-2・・・シマジン・チオベンカルブ分析時の色素除去

Autoprep[®] MF-1、MF-2はチウラム、シマジン・チオベンカルブ分析時のクリーンアップ用に開発された多機能カートリッジである。土壌や河川水などのマトリクス由来の測定妨害成分はカートリッジに保持されるが、チウラムやシマジン・チオベンカルブは通過するように充填材組成が最適化されている。大変シンプルな操作方法なので、操作誤差を低減できる。

<操作方法>

処理は最大1 mLまで

Autoprep[®] MF-1、MF-2



クリーンアップ後の流下液

参考資料:

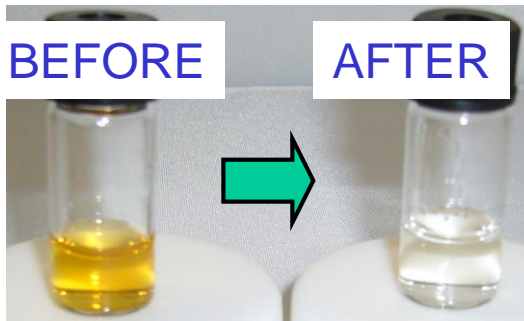
- ・環境と測定技術 Vol.33 No.11 21-23 (2006)
- ・環境と測定技術 Vol.33 No.12 33-35 (2006)
- ・Autoprepニュースレター No.3

<クリーンアップの効果>

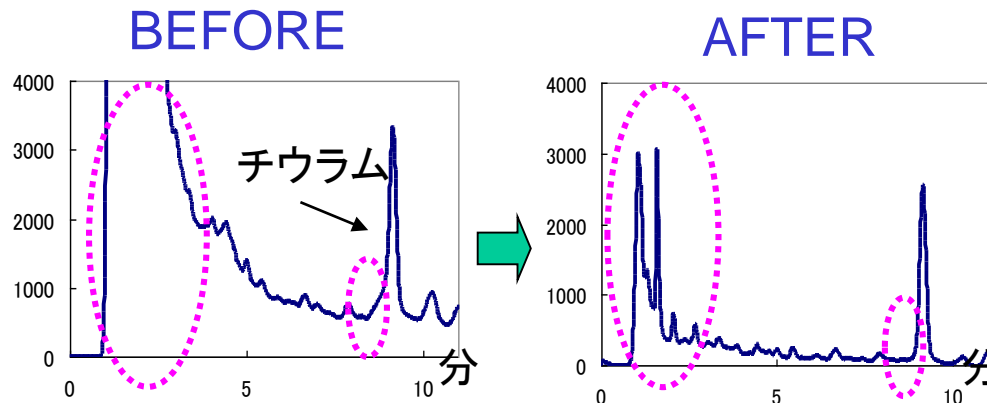
- ① 公定分析法通りにHPLC測定溶液または GC、GC/MS測定溶液を調製
- ② MF-1または MF-2に①を自然流下 (コンディショニングなし)
- ③ 流下液をHPLC測定または GC、GC/MS測定

注) ①に水分が30%残存した場合でも、回収率はOK (次ページ 最下段の表をご参照ください)

MF-1, MF-2



測定例： 土壌溶出液
の色素除去 (MF-2)



測定例： 土壌溶出液のHPLC測定 (MF-1)
チウラムの添加濃度： 0.0018 mg/L

<回収率に対する水分残存の影響>

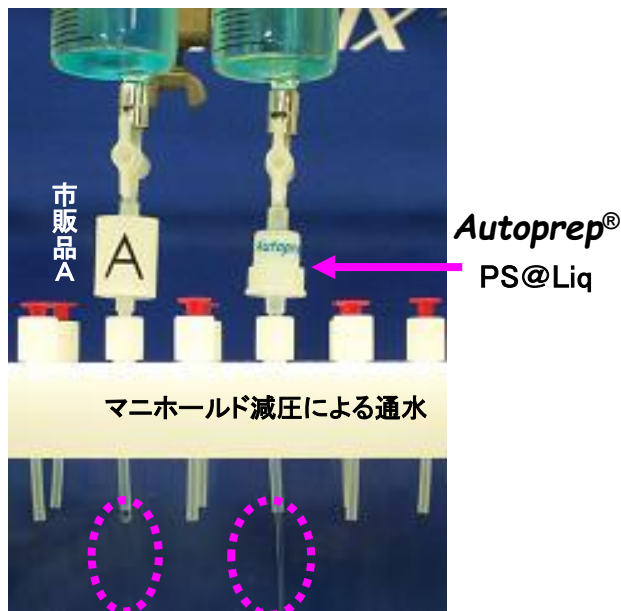
環境基準値の3/10量を 処理 (各1mLずつ)	カート リッジ	回収率に対する水分残存の影響			
		0%	10%	20%	30%
チウラム (アセトニリル溶液)	MF-1	99%	100%	101%	100%
シマジン (アセトン溶液)	MF-2	98%	99%	102%	100%
チオベンカルブ (アセトン溶液)		98%	101%	104%	101%

- (1) 固相抽出とは
- (2) 固相の選び方
- (3) 保持のメカニズム (逆相でのシミュレーション)
- (4) 溶出のメカニズム (逆相でのシミュレーション)
- (5) コンディショニング、脱水 (逆相でのシミュレーション)
- (6) 測定前のクリーンアップ
- (7) 応用例**
 - 水質用、大気用**

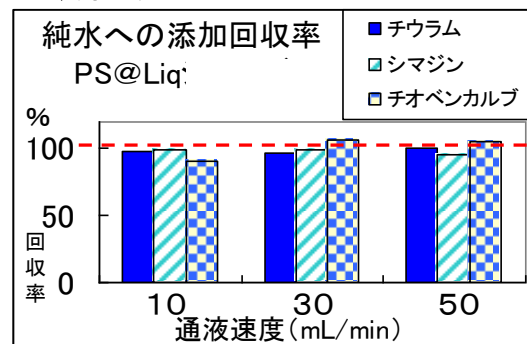
Autoprep[®] PS@Liq・・・有機物(農薬、界面活性剤)の迅速捕集

Autoprep[®] PS@Liq は、目詰まりトラブルを大幅に低減した固相抽出カートリッジである。PS系充填材の細孔分布を最適化し、高速通液での捕集を可能にした。河川水や土壌中のチウラム、シマジン、チオベンカルブだけでなく、改正水道法農薬の捕集にもご使用いただける。

参考資料: Autoprepマニュアル No.1



<3農薬の添加回収率>



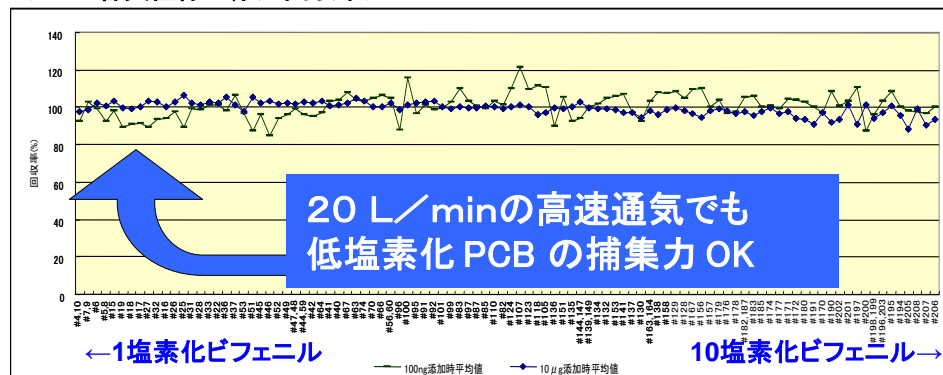
- * 操作方法 : 昭和46年環境庁告示第59号に準拠
ただし、検水にEDTAを添加
- * 3農薬の添加量 : 環境基準値の3/10

流通性の違いに
注目!

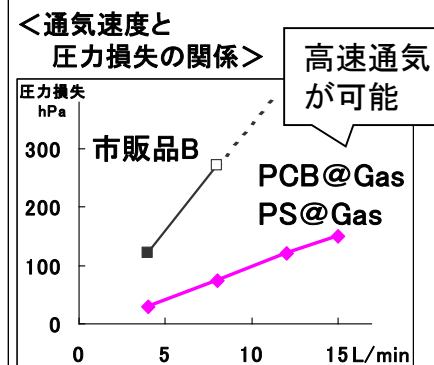
Autoprep[®] PCB@Gas・・・大気中PCBの高感度測定に

Autoprep[®] PCB@Gasにはブランク低減のため、高精製PS充填材を採用している。
20 L/minでの高速通気でも、PCB各異性体の捕集力はほぼ100% (CV 8.7 %)を示した。

<PCB各異性体の添加回収率>



出典：石川紫ら、第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集 1169-1171 (2005)



各充填材：PS

Autoprep[®] PS@Gas・・・大気中有機物の迅速捕集に クロロピリホス等の室内空気中農薬の迅速捕集が可能。

参考資料：小柴真樹ら、第14回環境化学討論会講演要旨集 646-647 (2005) , Autoprepニュースレター-No.2

Autoprep® MF-1



Autoprep® MF-2



Autoprep® PS@Liq



Autoprep® PCB@Gas



Shinoちゃんの分析SOS

http://www.autoprep.jp/kensa_kit/sos/index.html



Autoprep satisfies all your needs for separation and purification.

技術情報

Shinoちゃんの分析SOS

Autoprepニューズレター、Shodexニューズレターに掲載した”分析に関するトラブルの対応策”をご紹介します。前処理、液クロ(HPLC)を中心に、皆様も経験したことのあるトラブルの解決方法を満載しています。分析実験をするShinoちゃんたちの会話の中にヒントがいっぱいです。

[前処理](#) | [カラム](#) | [分析対象](#) | [ノウハウ](#)

前処理

内容別	題名	Autoprep No.
食品	GPCクリーンアップ操作のポイント	4
大気	大気中の有機物の迅速分析	2
食品・水質	クリーンアップ多機能カートリッジについて	3
水質	チウラム、シマジム、チオベンカルブの捕集について	1
食品	アフラトキシンのスクリーニング法 <small>NEW</small>	5

カラム

お問い合わせ

全文検索

検索

- TOPICS
- 製品情報
 - 製品一覧
 - 個別製品案内
- 技術情報
 - Shinoちゃんの分析SOS
 - Dr. カマチのELISA入門
 - よくあるご質問
- アプリケーション
 - 大気分野
 - 水質分野
 - 食品分野
- 購入について
- 関連サイトへのリンク集
- お問い合わせ
- サイトマップ
- HOME

個人情報の取り扱い
サイトご利用にあたって

昭和電工株式会社
SHOWA DENKO



各種応用データ

Autoprep®

前処理の 各種応用データ

<http://www.autoprep.jp>

The screenshot shows the Autoprep website homepage. The header features the Autoprep logo and the tagline "Autoprep satisfies all your needs for separation and purification." Below this, there is a main content area with a large image of a forest and the text "深呼吸をしたくなる空気". To the right, there is a navigation menu with categories like "TOPICS", "製品情報", "技術情報", and "アプリケーション". At the bottom, there are several application-specific icons for "大気分析・その他", "水質・土壌分析", and "食品分析".

HPLC分析の 各種応用データ

<http://www.shodex.com>

The screenshot shows the Shodex website homepage. The header features the Shodex logo and the tagline "Shodex® Capture the Essence". Below this, there is a main content area with a large image of hands writing on a document and the text "Shodex® HPLC出張無料レッスン". To the right, there is a navigation menu with categories like "HOME", "製品", "テクニカルレポート", "販売店", and "サポート". At the bottom, there are several application-specific icons for "製品名から探す", "製品カテゴリから探す", and "カラムについての一般情報".

* 改良のため仕様を予告無く変更することがあります。

* 本資料中の数字は分析の一例(または、測定値)であって、保証値ではありません。