

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6513191号
(P6513191)

(45) 発行日 令和1年5月15日 (2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月19日 (2019.4.19)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 20/282 (2006.01)
B O 1 J 20/281 (2006.01)
G O 1 N 30/60 (2006.01)
G O 1 N 30/50 (2006.01)
G O 1 N 30/26 (2006.01)

B O 1 J 20/282 J
 B O 1 J 20/281 X
 G O 1 N 30/60 B
 B O 1 J 20/281 Y
 G O 1 N 30/50

請求項の数 1 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-516454 (P2017-516454)
 (86) (22) 出願日 平成26年9月25日 (2014.9.25)
 (65) 公表番号 特表2017-528726 (P2017-528726A)
 (43) 公表日 平成29年9月28日 (2017.9.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2014/087391
 (87) 国際公開番号 W02016/045032
 (87) 国際公開日 平成28年3月31日 (2016.3.31)
 審査請求日 平成29年9月25日 (2017.9.25)

(73) 特許権者 516193748
 カーボン ナノ エンジニアリング シス
 テムズ コーポレイション
 中華人民共和国 518000 シンセン
 コアンミン ディストリクト, コアン
 ミン テックパーク, コアンコアン
 ロード 3009, スイート エー3.
 シー501
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固相抽出カラム、その製造方法及び固相抽出カラムによる化学サンプルの前処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固相抽出カラムの製造方法であって、

グラフェン、又は、アミノ化グラフェン、カルボキシル化グラフェン、シアノ化グラフェン、ニトロ化グラフェン、ホウ酸化グラフェン、リン酸化グラフェン、ヒドロキシ化グラフェン、メルカプト化グラフェン、メチル化グラフェン、アリル化グラフェン、トリフルオロメチル化グラフェン、ドデシル化グラフェン、オクタデシル化グラフェン、フッ化グラフェン、臭化グラフェン、塩化グラフェン及びヨウ化グラフェンから選択される少なくとも1種である修飾されたグラフェンである、いくつかの選択対象の固相抽出剤から1種を選択するステップと、

選択された固相抽出剤を分離カラムに装填し、前記固相抽出剤が装填された分離カラムをシェーカーに置いて3分間振動させて、前記固相抽出剤を圧密させ、前記固相抽出カラムを得るステップと、を含み、

前記のいくつかの選択対象の固相抽出剤から1種を選択する方法は、具体的には、

いくつかの選択対象の固相抽出剤をそれぞれ、いくつかの固相抽出剤の分散液となるように調製し、

測定対象のサンプル中の検出しようとする目的組成の純品を、いくつかの目的組成の分散液となるように調製して、

いくつかの固相抽出剤の分散液のそれぞれと、いくつかの目的組成の分散液のそれぞれとを混合し、いくつかの混合物を得て、

前記混合物の各々を超音波分散させ、

前記混合物の沈殿を待ってから、沈殿の程度が最も低い混合物中の固相抽出剤を選択する、というものであり、

前記いくつかの選択対象の固相抽出剤が、グラフェン又は修飾されたグラフェンであり、前記修飾されたグラフェンが、アミノ化グラフェン、カルボキシル化グラフェン、シアノ化グラフェン、ニトロ化グラフェン、ホウ酸化グラフェン、リン酸化グラフェン、ヒドロキシ化グラフェン、メルカプト化グラフェン、メチル化グラフェン、アリル化グラフェン、トリフルオロメチル化グラフェン、ドデシル化グラフェン、オクタデシル化グラフェン、フッ化グラフェン、臭化グラフェン、塩化グラフェン及びヨウ化グラフェン並びにアミノ化グラフェン、カルボキシル化グラフェン、シアノ化グラフェン、ニトロ化グラフェン、ホウ酸化グラフェン、リン酸化グラフェン、ヒドロキシ化グラフェン、メルカプト化グラフェン、メチル化グラフェン、アリル化グラフェン、トリフルオロメチル化グラフェン、ドデシル化グラフェン、オクタデシル化グラフェン、フッ化グラフェン、臭化グラフェン、塩化グラフェン及びヨウ化グラフェンから選択される少なくとも1種であることを特徴とする、固相抽出カラムの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固相抽出の技術分野に関し、特に、固相抽出カラム、その製造方法及び固相抽出カラムによる化学サンプルの前処理方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

化学サンプル、特に自然サンプルの検査分析作業において最もよく見られる問題には、サンプルの組成が複雑すぎる場合が多いので、クロマトグラフィーで直接分析できないことや、或いは直接分析した場合の効果が良くないことが挙げられる。そのため、被測定物の分離が実現されるように化学サンプルを前処理してからクロマトグラフィー分析を行う必要がある。現在、最もよく使用されている化学サンプルの前処理技術は、組成における特定成分と固相抽出剤との親和力によって吸着抽出を実現することで特定成分の分離を達成する固相抽出（SPE）技術であるので、固相抽出剤の選択が極めて重要なことは明らかである。固相抽出剤の極性、固相抽出剤の具備する特定官能基、固相抽出剤表面の孔径分布と比表面積等の特性は、SPEの過程全体の抽出効率や選択性を直接決するものである。

30

【0003】

従来的に、固相抽出剤としては、一般的に炭素数18、すなわち長鎖アルキル基で修飾されたシリカゲル、黒鉛化カーボンブラック、ポリスチレンマイクロスフェアなどの有機及び無機の材料が選ばれている。

【0004】

従来型の固相抽出剤には、いずれも充填密度が高い、使用量が多い、分析過程における無駄使いが多い、コストが高いなどの欠点がある。最大の問題は、従来型の固相抽出剤の使用量が多いことで、固相抽出剤におけるサンプル中の微量成分の吸着程度が大きくなって後の検査で検出できなくなったり、真実値の測定が不可能になったりするので、データの歪みがあることである。

40

【発明の概要】

【0005】

これらのことに鑑み、後の検査において目的組成の測定不能又は真実値の測定不能により発生するデータ歪みという問題を避けるため、化学サンプルを前処理する固相抽出カラムを提供する必要がある。

【0006】

固相抽出カラムは、分離カラム及び前記分離カラムに充填する固相抽出剤を含み、前記

50

固相抽出剤がグラフェン又は修飾されたグラフェンであり、前記グラフェンが単層グラフェン又は複層グラフェンであり、前記修飾されたグラフェンが、アミノ化グラフェン、カルボキシル化グラフェン、シアノ化グラフェン、ニトロ化グラフェン、ホウ酸化グラフェン、リン酸化グラフェン、ヒドロキシ化グラフェン、メルカプト化グラフェン、メチル化グラフェン、アリル化グラフェン、トリフルオロメチル化グラフェン、ドデシル化グラフェン、オクタデシル化グラフェン、フッ化グラフェン、臭化グラフェン、塩化グラフェン及びヨウ化グラフェンから選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

【0007】

その1つの実施例において、前記分離カラムは、中空のポリプロピレンプラスチック柱及び前記ポリプロピレンプラスチック柱の内部に着脱可能に設けられる2個の多孔性アルミナ篩板を含み、前記固相抽出剤が前記2個の多孔性アルミナ篩板の間に充填される。

10

【0008】

固相抽出カラムの製造方法は、

単層グラフェン又は複層グラフェンであるグラフェン、又は、アミノ化グラフェン、カルボキシル化グラフェン、シアノ化グラフェン、ニトロ化グラフェン、ホウ酸化グラフェン、リン酸化グラフェン、ヒドロキシ化グラフェン、メルカプト化グラフェン、メチル化グラフェン、アリル化グラフェン、トリフルオロメチル化グラフェン、ドデシル化グラフェン、オクタデシル化グラフェン、フッ化グラフェン、臭化グラフェン、塩化グラフェン及びヨウ化グラフェンから選択される少なくとも1種である、修飾されたグラフェンである、いくつかの選択対象の固相抽出剤から1種を選択するステップと、

20

選択された固相抽出剤を分離カラムに装填し、前記固相抽出剤が装填された分離カラムをシェーカーに置いて3分間振動させて、前記固相抽出剤を圧密させ、前記固相抽出カラムを得るステップとを含む。

【0009】

製造方法の1つの実施例において、前記のいくつかの選択対象の固相抽出剤から1種を選択する方法は、具体的には、

いくつかの選択対象の固相抽出剤をそれぞれ、いくつかの固相抽出剤の分散液となるように調製し、測定対象のサンプル中の検出しようとする目的組成の純品を、いくつかの目的組成の分散液となるように調製して、いくつかの固相抽出剤の分散液のそれぞれと、いくつかの目的組成の分散液のそれぞれとを混合し、いくつかの混合物を得て、前記混合物の各々を超音波分散させ、前記混合物の沈殿を待ってから、沈殿の程度が最も低い混合物中の固相抽出剤を選択するというものであり、

30

前記いくつかの選択対象の固相抽出剤は、グラフェン又は修飾されたグラフェンであり、前記グラフェンは単層グラフェン又は複層グラフェンであり、前記修飾されたグラフェンは、アミノ化グラフェン、カルボキシル化グラフェン、シアノ化グラフェン、ニトロ化グラフェン、ホウ酸化グラフェン、リン酸化グラフェン、ヒドロキシ化グラフェン、メルカプト化グラフェン、メチル化グラフェン、アリル化グラフェン、トリフルオロメチル化グラフェン、ドデシル化グラフェン、オクタデシル化グラフェン、フッ化グラフェン、臭化グラフェン、塩化グラフェン及びヨウ化グラフェン並びにアミノ化グラフェン、カルボキシル化グラフェン、シアノ化グラフェン、ニトロ化グラフェン、ホウ酸化グラフェン、リン酸化グラフェン、ヒドロキシ化グラフェン、メルカプト化グラフェン、メチル化グラフェン、アリル化グラフェン、トリフルオロメチル化グラフェン、ドデシル化グラフェン、オクタデシル化グラフェン、フッ化グラフェン、臭化グラフェン、塩化グラフェン及びヨウ化グラフェンから選択される少なくとも1種である。

40

【0010】

固相抽出による化学サンプルの前処理方法は、

上記固相抽出カラムを活性化させるステップと、

前処理対象の化学サンプルを、活性化された前記固相抽出カラムに注入するステップと

、

リンス剤で前記固相抽出カラムにリンスを行うステップと、

50

溶出剤で前記固相抽出カラムに溶出を行って溶出液を得るステップとを、含む。

【0011】

前処理方法の1つの実施例において、上記固相抽出カラムを活性化させる操作は、具体的には、活性化剤の体積が前記分離カラムの容積の1/8倍～1倍となるように前記活性化剤を前記固相抽出カラムに加えるというものであり、前記活性化剤は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、酢酸エチル、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジエチルエーテル、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、石油エーテル、ヘキサン、ペンタン、質量分率37%の塩酸及び質量分率40%の水酸化ナトリウム水溶液から選択される少なくとも1種である。

【0012】

前処理方法の1つの実施例において、前処理対象の化学サンプルの体積は、前記分離カラムの容積の1/8倍～1倍である。

【0013】

前処理方法の1つの実施例において、前記リンス剤の体積は、前記分離カラムの容積の1/8倍～1倍であり、前記リンス剤は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、酢酸エチル、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジエチルエーテル、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、石油エーテル、ヘキサン、ペンタン、質量分率37%の塩酸及び質量分率40%の水酸化ナトリウム水溶液から選択される少なくとも1種である。

【0014】

前処理方法の1つの実施例において、前記溶出剤の体積は、前記分離カラムの容積の1/8倍～1/2倍であり、前記溶出剤は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、酢酸エチル、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジエチルエーテル、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、石油エーテル、ヘキサン及びペンタンから選択される少なくとも1種である。

【0015】

前処理方法の1つの実施例には、具体的には、窒素ガスを吹きかけて前記溶出液を乾燥させて乾燥物を得てから、前記乾燥物を前記溶出剤で定容する、前記溶出液を処理するステップがさらに含まれる。

【0016】

上記固相抽出カラムは、グラフェン又は修飾されたグラフェンを固相抽出剤とするものであり、グラフェンと、修飾されたグラフェンすなわち官能基化されたグラフェンの選択吸着特性をよく利用している。グラフェン及びそれぞれ別様に官能基化されたグラフェン材料は、それぞれ異なる元素、極性及び構造に対してそれぞれ異なる選択性を有している。当該固相抽出カラムを使用して化学サンプルを前処理すると、測定対象の系における各組成が有効に固定され、各組成とグラフェン又は修飾されたグラフェンの親和程度によって段階的に解離されることで、高効率の分離効果が実現され、後の検査において目的組成の測定不能又は真実値の測定不能により発生するデータ歪みという問題を避けられる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】一実施形態における固相抽出カラムの構造概略図。

【図2】一実施形態における固相抽出による化学サンプルの前処理方法のフロー図。

【図3】実施例1における液相クロマトグラフィー図。

【図4】実施例2における液相クロマトグラフィー図。

【図5】実施例3における液相クロマトグラフィー図。

【図6】実施例4における液相クロマトグラフィー図。

【図7】実施例5における液相クロマトグラフィー図。

【図8】実施例6における液相クロマトグラフィー図。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の上記の目的、特徴及び利点をより明らかにして分かりやすくするために、以下、図面と関連付けて本発明の具体的な実施形態について詳細に説明する。以下の説明では、本発明の十分な理解のために多くの具体的な詳細を述べているが、本発明は、ここで説明されているものとは異なる他の多くの形態によって実施することもでき、当業者には、本発明の内容に反しない事情の下において類似の改良をすることが可能であるので、本発明は、以下に開示する具体的な実施に限定されるものではない。

【0019】

図1を参照すると、一実施形態における固相抽出カラムには、分離カラム10及び分離カラム10に充填される固相抽出剤20が含まれている。

【0020】

分離カラム10には、中空の柱体101、及び中空の柱体101の内部に着脱可能に設けられる2つの多孔性篩板102（図1に多孔性篩板102の孔は図示しない）が含まれている。固相抽出剤20は2つの多孔性篩板102の間に充填される。

【0021】

本実施形態において、中空の柱体101はポリプロピレンプラスチックの柱体であり、多孔性篩板102は多孔性アルミナ篩板である。

【0022】

他の実施形態において、中空の柱体101は、ポリプロピレンプラスチックの柱体に限定されず、ポリプロピレンの柱体のような他の材料の柱体であってもよいと理解できる。多孔性篩板102も多孔性アルミナ篩板に限定されず、多孔性ポリプロピレン篩板、多孔性ガラス繊維篩板などのような他の材料の多孔性篩板であってもよい。

【0023】

中空の柱体101の一端に柱頭103が設けられる。柱頭103は、両端が開口している円筒状である。柱頭103と多孔性篩板102とが連通する。

【0024】

固相抽出剤20は、グラフェン又は修飾されたグラフェンである。グラフェン又は修飾されたグラフェンは、それ自体が担体と吸着剤であるので、他の担体で担持する必要がなく、又は、架橋剤を使用しなくても分離カラム10に充填できる。こうして、当該固相抽出カラムの製造が簡単になり、製造コストも低くなる。また、単にグラフェン又は修飾されたグラフェンを固相抽出剤として使用することで目的組成を有効に捕捉できるので、長鎖アルキル基で修飾されたシリカゲル、黒鉛化カーボンプラック、ポリスチレンマイクロスフェアなどのような他のタイプの固相抽出剤を併用する必要がなく、長鎖アルキル基で修飾されたシリカゲル、黒鉛化カーボンプラック、ポリスチレンマイクロスフェアなどの従来型の固相抽出剤の使用量過多によってサンプル中の微量成分を吸着する程度が大きくなることで引き起こされる、データ歪みの問題を有効に避けることができる。

【0025】

グラフェンは、密度が極めて低く、比表面積が大きく、化学的特定が安定しているので、グラフェンを使用すると、シリカゲルベースの固相抽出剤のような従来型の固相抽出剤と比べて、抽出剤の使用量を大きく減少することができる上、サンプルのpH値に影響されにくくなって、その応用範囲が有効に拡大され、極めて優れた分離効果を実現することができる。また、グラフェンは、非極性分子に対して良好な吸着性能を有し、特に芳香環を有する分子に対して、 π - π 相互作用によって他の非極性分子との分離をさらに行うことができる。

【0026】

グラフェンは、単層グラフェン又は複層グラフェンである。

【0027】

グラフェンは、ある程度改質されると、異なる選択がさらに多く得られ、それぞれ異なる化学サンプルを前処理することに使用することができる。修飾されたグラフェンは、アミノ化グラフェン、カルボキシル化グラフェン、シアノ化グラフェン、ニトロ化グラフェン、ホウ酸化グラフェン、リン酸化グラフェン、ヒドロキシ化グラフェン、メルカプト化

10

20

30

40

50

グラフェン、メチル化グラフェン、アリル化グラフェン、トリフルオロメチル化グラフェン、ドデシル化グラフェン、オクタデシル化グラフェン、フッ化グラフェン、臭化グラフェン、塩化グラフェン及びヨウ化グラフェンから選択される少なくとも1種である。

【0028】

上記の修飾されたグラフェンとは、官能基化されたグラフェンをいう。例えば、アミノ化グラフェンとは、アミノ基をグラフェンに導入するもの、カルボキシル化グラフェンとは、カルボキシル基をグラフェンに導入するもの、フッ化グラフェンとは、フッ素原子をグラフェンに導入するものをいう。

【0029】

官能基化されたグラフェンは、選択吸着特性を有し、それぞれ別様に官能基化されたグラフェン材料は、それぞれ異なる元素、極性及び構造に対してそれぞれ異なる選択性を有するので、それぞれ異なる目的分子に対してそれぞれ別様に官能基化されたグラフェンを吸着剤として使用すると、良い分離効果を得ることができる。例えば、アミノ化グラフェンは、強い水素結合を提供できることで、プロトン含有極性分子を水素結合によって吸着させるが、非極性分子の吸着程度が弱い。

【0030】

1つのサンプルに1種の目的組成しかない場合、修飾されたグラフェンを固相抽出剤として選択する。1つのサンプルに少なくとも2種の目的組成がある場合、2種の目的組成の性質に応じて、少なくとも2種の修飾されたグラフェンを固相抽出剤として選択してよい。少なくとも2種の目的組成がある場合、2種の組成の極性の大きさと基の構造に応じて、対応する異なるグラフェン材料を選択してもよい。

【0031】

上記固相抽出カラムは、グラフェン又は修飾されたグラフェンを固相抽出剤として使用し、グラフェン又は修飾されたグラフェンと検査対象の目的組成との間の強い吸着作用によって、特定の検査対象の目的組成に対して固定能力を有するが、目的ではない検査組成に対しては吸着能力がないことで、サンプルにおける痕跡量又は少量の検査対象の目的組成を有効に捕捉するとともに、後のクロマトグラフィー分析で目的組成の具体的な含有量を測定できるので、後の検査で目的組成の測定不能又は真実値の測定不能により発生するデータ歪みという問題を避けることができる。

【0032】

また、グラフェン又は修飾されたグラフェンの密度は低いので、固相抽出カラムにおけるグラフェン又は修飾されたグラフェンの使用量を有効に減少させることができ、測定対象の系における微量組成が検出されるだけでなく、同時に固相抽出剤の無駄使いも減少し、コストの節約にも役立つ。

【0033】

一実施形態における固相抽出カラムの製造方法は、上記固相抽出カラムの製造に用いられる。当該固相抽出カラムの製造方法には、次のようなステップ110～ステップ120が含まれる。

【0034】

ステップ110：いくつかの選択対象の固相抽出剤から1種を選択する。

【0035】

選択対象の固相抽出剤は、グラフェン又は修飾されたグラフェンである。この場合のグラフェンは、単層グラフェン又は複層グラフェンである。修飾されたグラフェンは、アミノ化グラフェン、カルボキシル化グラフェン、シアノ化グラフェン、ニトロ化グラフェン、ホウ酸化グラフェン、リン酸化グラフェン、ヒドロキシ化グラフェン、メルカプト化グラフェン、メチル化グラフェン、アリル化グラフェン、トリフルオロメチル化グラフェン、ドデシル化グラフェン、オクタデシル化グラフェン、フッ化グラフェン、臭化グラフェン、塩化グラフェン及びヨウ化グラフェンから選択される少なくとも1種である。

【0036】

検査対象の目的組成の純品がある場合、適切な固相抽出剤を選択するために沈殿実験を

行う。

【0037】

沈殿実験には次のようなステップが含まれる。

いくつかの選択対象の固相抽出剤をそれぞれ、いくつかの固相抽出剤の分散液となるように調製し、測定対象のサンプル中の検出しようとする目的組成の純品を、いくつかの目的組成の分散液となるように調製して、いくつかの固相抽出剤の分散液のそれぞれと、いくつかの目的組成のそれぞれとを混合し、いくつかの混合物を得て、各混合物を超音波分散させ、混合物の沈殿を待ってから、沈殿の程度が最も低い混合物中の固相抽出剤を選択する。

【0038】

沈殿の程度が最も低い混合物中のグラフェン又は修飾されたグラフェンは目的組成に対する吸着性能が良いので、沈殿の程度が最も低い混合物中の固相抽出剤を選択する。

【0039】

固相抽出剤の分散液と目的組成の分散液の溶剤は、いずれも脱イオン水であることが好ましい。目的組成の脱イオン水中の溶解度が良くない場合、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、酢酸エチル、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジエチルエーテル、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、石油エーテル、ヘキサン、ペンタン、質量百分率濃度37%の塩酸及び質量百分率濃度40%の水酸化ナトリウム水溶液のうち少なくとも1種を分散液の溶剤として選択する。

【0040】

修飾されたグラフェンは、それ自体の水中での溶解度が良いので、修飾されたグラフェンの目的組成に対する吸着状況を真正に反映するため、好ましくは、いくつかの選択対象の固相抽出剤のそれぞれと上記溶剤とを、濃度が0.1mg/mL~0.5mg/mLのいくつかの固相抽出剤の分散液となるように調製し、さらに、測定対象のサンプル中の検査しようとする目的組成の純品も上記溶剤とともに、勾配が0.5mg/mLになるように濃度0.5mg/mL~5mg/mLの一連の目的組成の分散液に調製する。いくつかの固相抽出剤の分散液のそれぞれと、一連の目的組成の分散液のそれぞれとを体積比が1:1の割合となるように混合すると、いくつかの混合物が得られる。各混合物を1mL~5mL取って超音波分散を行い、当該混合物の沈殿を待ってから、沈殿の程度が最も低い混合物中の固相抽出剤を選択する。

【0041】

好ましくは、混合物の沈殿方法は、30分間~60分間の静置沈殿、又は3000r/分~4000r/分の回転数での0.5分間~2分間の遠心沈殿である。

【0042】

検査対象の目的組成の純品における上記のグラフェン又は修飾されたグラフェンの沈殿状況、すなわち分散程度の検証によって、グラフェン又は修飾されたグラフェンと検査対象の目的組成との間の吸着強度が特定され、選択されるグラフェン又は修飾されたグラフェンと検査対象の目的組成との相互関係を迅速かつ簡単に判断することができて、目的組成の選択的吸着をしやすくなり、後のクロマトグラフィー分析におけるデータの真空信頼性が向上する。

【0043】

検査対象の目的組成の純品がない場合には、検査しようとする目的組成のおおよその極性に基づいてグラフェン又は修飾されたグラフェンを選択する。極性が大きい分子ほど、選択されるグラフェン又は修飾されたグラフェン是对応して大きい極性を有することとなり、このため、目的組成に対して強い吸着効果を発揮する。

【0044】

ステップ120：固相抽出剤を分離カラム10に装填して、固相抽出剤が装填された分離カラム10をシェーカーに置いて3分間振動させ、固相抽出剤を圧密させ、固相抽出カラムを得る。

【0045】

固相抽出剤を分離カラム 10 にゆるく装填する。好ましくは、固相抽出剤の体積が分離カラム 10 の容積の $1/5 \sim 1/8$ を占めるようにする。具体的には、1つの多孔性篩板 102 を分離カラム 10 に入れて、分離カラム 10 の一端を閉じ、その後、固相抽出剤を装填して、さらに、もう1つの多孔性篩板 102 を分離カラム 10 に圧入して分離カラム 10 の他端を閉じ、その後、固相抽出剤が装填された分離カラム 10 をシェーカーに置いて3分間振動させてから、固相抽出剤を圧密させるように多孔性篩板 102 を軽く圧下して、固相抽出カラムを得る。

【0046】

上記固相抽出カラムの製造方法は、簡単かつ製造に便利である。

【0047】

図2を参照すると、一実施形態における固相抽出による化学サンプルの前処理方法には、次のようなステップ210～ステップ240が含まれる。

【0048】

ステップ210：上記固相抽出カラムを活性化させる。

【0049】

活性化の操作は、具体的には、活性化剤を固相抽出カラムに加えることである。活性化は、目的組成をよく吸着するように固相抽出剤を湿らせることを目的とする。

【0050】

好ましくは、活性化剤の体積は、分離カラム 10 の容積の $1/8$ 倍～1倍である。活性化剤の流速は、 $0.5 \text{ mL/分} \sim 2 \text{ mL/分}$ である。

【0051】

好ましくは、活性化剤は、脱イオン水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、酢酸エチル、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジエチルエーテル、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、石油エーテル、ヘキサン、ペンタン、質量分率37%の塩酸及び質量分率40%の水酸化ナトリウム水溶液から選択される少なくとも1種である。さらに好ましくは、活性化剤は、メタノール、酢酸エチル、エタノール、アセトニトリル、クロロホルム、塩化メチレン、石油エーテル、質量分率37%の塩酸及び質量分率40%の水酸化ナトリウムの水溶液から選択される少なくとも1種である。

【0052】

上記固相抽出剤には、グラフェン又は修飾されたグラフェンを固相抽出剤として採用する。グラフェン又は修飾されたグラフェンは、pH値に影響されにくいので、上記活性化剤は、pHが0～14の範囲内であればいずれも適用される。

【0053】

ステップ220：前処理対象の化学サンプルを、活性化された固相抽出カラムに注入する。

【0054】

前処理対象の化学サンプルには目的組成が含まれる。処理対象の化学サンプルが溶液である場合、直接サンプルローディングする。処理対象の化学サンプルが固体である場合、まず溶液を調製してからサンプルローディングする。溶剤には、目的組成を溶解可能な溶剤を選択する。

【0055】

処理対象の化学サンプルを分離カラム 10 に送入し、処理対象の化学サンプルをゆっくり固相抽出剤に流通させると、サンプルローディングが完了する。好ましくは、処理対象の化学サンプルの体積は、分離カラム 10 の容積の $1/8$ 倍～1倍である。処理対象の化学サンプルの流速は、 $0.1 \text{ mL/分} \sim 1 \text{ mL/分}$ である。

【0056】

ステップ230：リンス剤で固相抽出カラムにリンスを行う。

【0057】

サンプルローディング後に固相抽出剤が目的組成を吸着する。固相抽出剤に吸着されない不純物を除去するようにリンス剤で固相抽出カラムにリンスを行う。リンス後、リンス

10

20

30

40

50

で生じる流出液を捨てる。

【0058】

好ましくは、リンス剤の体積は、分離カラム10の容積の1/8倍～1倍である。リンス剤の流速は、0.1 mL/分～1 mL/分である。

【0059】

リンス剤の極性と前処理対象の化学サンプルの溶剤の極性は逆である。好ましくは、リンス剤は、脱イオン水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、酢酸エチル、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジエチルエーテル、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、石油エーテル、ヘキサン、ペンタン、質量分率10%炭酸ナトリウムの水溶液、質量分率37%の塩酸及び質量分率40%の水酸化ナトリウム水溶液から選択される少なくとも1種である。

10

【0060】

さらに好ましくは、リンス剤は、脱イオン水、質量分率10%の炭酸ナトリウム水溶液、メタノール、酢酸エチル、エタノール、アセトニトリル、クロロホルム、塩化メチレン、石油エーテル、質量分率37%の塩酸及び質量分率40%の水酸化ナトリウム水溶液から選択される少なくとも1種である。

【0061】

ステップ240：溶出剤で固相抽出カラムに溶出を行って溶出液を得る。

【0062】

固相抽出カラムに吸着される目的組成を分離するように溶出剤で固相抽出カラムに溶出を行う。

20

【0063】

溶出剤を分離カラム10に注入して溶出剤をゆっくり固相抽出剤に流入させることで、目的組成の脱着を実現して溶出液を得る。得られた溶出液は、そのままクロマトグラフィー分析に使用してもよい。

【0064】

好ましくは、溶出剤の体積は、分離カラム10の容積の1/8倍～1/2倍である。溶出剤の流速は、0.1 mL/分～1 mL/分である。

【0065】

上記分離カラム10の容積とは、中空の柱体101の容積をいう。

30

【0066】

好ましくは、溶出液が得られた後、さらに窒素ガスを吹きかけて溶出液を乾燥させてから、乾燥して得られた乾燥物を1 mL～10 mLの溶剤で定容し、定容後に当該溶液を液体クロマトグラフィー等のような後の検査設備に送入して分析を行う。

【0067】

上記溶剤は、脱イオン水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、酢酸エチル、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジエチルエーテル、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、石油エーテル、ヘキサン及びペンタンから選択される少なくとも1種である。好ましくは、上記有機溶剤は、メタノール、酢酸エチル、エタノール、アセトニトリル、クロロホルム、塩化メチレン及び石油エーテルから選択される少なくとも1種である。

40

【0068】

上記固相抽出による化学サンプルの前処理方法では、グラフェン又は修飾されたグラフェンと目的組成との間の強い吸着作用によって、特定の目的組成に対して固定能力を有するが、目的ではない組成に対しては吸着能力がないことで、サンプルにおける痕跡量又は微量の目的組成を有効に捕捉するとともに、後のクロマトグラフィー分析で具体的な含有量を測定できるので、目的組成の真実値の測定不能により発生するデータ歪みという問題を避けることができる。

【0069】

また、上記固相抽出による化学サンプルの前処理方法において、グラフェン又は修飾さ

50

れたグラフェンを固相抽出剤として使用することで、固相抽出剤の使用量が有効に減少し、分析過程における無駄使いが減少してコストも低減する。

【0070】

上記の修飾されたグラフェンは、主に L o m e d a J R, D o y l e C D, K o s y n k i n D V, H w a n g W F, T o u r J M. J. A m. C h e m. S o c., 2008, 130:16201-16206 で述べられているジアゾニウム塩方法を用いて官能基化の修飾を行うものである。

【0071】

例えば、ドデシル化グラフェンは、p-ドデシルフェニルジアゾニウム塩をアルキル基化試薬として用いてグラフェンを修飾してなるものであり、カルボキシル化グラフェンは、ジアゾエステル反応後に加水分解でカルボキシル化することによってグラフェンを修飾してなるものである。

10

【0072】

アミノ化グラフェンは、K r a b b e n b o r g S, N a b e r W J M, V e l d e r s A H, R e i n h o u d t D N, W i e l W G. C h e m - E u r J., 2009, 15:8235-8240 で述べられているアジ化-還元を別に用いてアミノ化を行うことでグラフェンを修飾してなるものであり、ヒドロキシ化グラフェンは、水素化ホウ素ナトリウムでグラフェンを選択的に還元酸化する方法を用いてヒドロキシ化を行うことでグラフェンを修飾してなるものである。

20

【0073】

以下、具体的な実施例である。

【0074】

実施例 1

1. 組成極性に応じて複層グラフェンを固相抽出剤として選択する。固相抽出剤の体積がポリプロピレンプラスチック柱体の容積の $1/5$ を占めるように、一端が多孔性アルミナ篩板で閉じられたポリプロピレンプラスチック柱体に複層グラフェンをゆるく装填してから、もう 1 つの多孔性アルミナ篩板でポリプロピレンプラスチック柱体を閉じて、複層グラフェンが装填されたポリプロピレンプラスチック柱体をシェーカーに置いて 3 分間振動させ、さらに、固相抽出剤が圧密されるように多孔性アルミナ篩板を軽く圧下すると、固相抽出カラムが得られる。

30

【0075】

2. α -ニトロナフタレン、フェノール、ペンタエリトリール、安息香酸及びナフタレンの作業液をそれぞれ調製するが、溶剤はいずれも塩化メチレンであり、濃度はいずれも $100 \mu\text{g/L}$ である。さらに、濃度が 1 mg/L となるようにメチルレッドを不純物組成として加える。

【0076】

3. メタノールを固相抽出カラムに加えて固相抽出カラムを活性化させる。メタノールの流速は 1 mL/分 であり、メタノールの体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の $1/8$ 倍である。

【0077】

40

4. 上記作業液をそれぞれ 100 mL 取って、活性化された上記固相抽出カラムに注入し、サンプルローディングする。上記作業液の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の $1/8$ 倍であり、流速は 1 mL/分 である。

【0078】

5. エタノールで上記固相抽出剤にリンスを行う。エタノールの体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の $1/8$ 倍であり、流速は 1 mL/分 である。

【0079】

6. さらに、アセトニトリルと石油エーテルを $1:1$ の体積比で混合した混合溶液 0.5 mL で溶出を行うと、溶出液が得られる。混合溶液の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の $1/8$ 倍であり、混合溶液の流速は 0.5 mL/分 である。

50

【0080】

7. 窒素ガスを吹きかけて上記溶出液を乾燥させて乾燥物を得、さらに1 mLのエタノールで定容し、20 μ Lを取ってサンプリングして、液体クロマトグラフィー分析（アジレント1100高速液体クロマトグラフィーワークステーションを使用するが、移動相はアセトニトリルと水を1：1の体積比で混合した混合溶剤であり、流速は0.5 mL/分である）を行って得られたクロマトグラムは、図3のように示される。

【0081】

図3から看取されるように、上記の複層グラフェンを固相抽出剤として使用する固相抽出カラムは、上記の各目的組成を選択的によく捕捉し解離することができ、不純物であるメチルレッドをよく除去することができる。

10

【0082】

実施例2

1. 組成極性に応じてヒドロキシ化グラフェンを固相抽出剤として選択する。固相抽出剤の体積がポリプロピレンプラスチック柱体の容積の1/8を占めるように、一端が多孔性アルミナ篩板で閉じられたポリプロピレンプラスチック柱体にヒドロキシ化グラフェンをゆるく装填してから、もう1つの多孔性アルミナ篩板でポリプロピレンプラスチック柱体を閉じて、ヒドロキシ化グラフェンが装填されたポリプロピレンプラスチック柱体をシェーカーに置いて3分間振動させ、さらに、固相抽出剤が圧密されるように多孔性アルミナ篩板を軽く圧下すると、固相抽出カラムが得られる。

20

【0083】

2. クロロプロペン、アクリルアミド、アクリル酸及びアリルアルコールの作業液をそれぞれ調製するが、溶剤はいずれもメタノールであり、濃度はいずれも100 μ g/Lである。さらに、濃度が1 mg/LとなるようにヤヌスグリーンBを不純物組成として加える。

【0084】

3. 酢酸エチルとエタノールを1：1の体積比で混合した混合溶剤を固相抽出カラムに加えて固相抽出カラムを活性化させる。混合溶剤の流速は1.5 mL/分であり、混合溶剤の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の1/8倍である。

【0085】

4. 上記作業液をそれぞれ100 mL取って、活性化された上記固相抽出カラムに注入し、サンプルローディングする。上記作業液の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の1倍であり、流速は1 mL/分である。

30

【0086】

5. イソプロパノールで上記固相抽出剤にリンスを行う。イソプロパノールの体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の1倍であり、流速は0.5 mL/分である。

【0087】

6. さらに、酢酸エチルと塩化メチレンの体積比が2：1である混合溶液0.5 mLで溶出を行うと、溶出液が得られる。混合溶液の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の1/8倍であり、混合溶液の流速は1 mL/分である。

【0088】

40

7. 窒素ガスを吹きかけて上記溶出液を乾燥させて乾燥物を得、さらに1 mLのアセトニトリルで定容し、20 μ Lを取ってサンプリングして、液体クロマトグラフィー分析（アジレント1100高速液体クロマトグラフィーワークステーションを使用するが、移動相はメタノールと水を4：1の体積比で混合した混合溶剤であり、流速は0.5 mL/分である）を行って得られたクロマトグラムは、図4のように示される。

【0089】

図4から看取されるように、上記のヒドロキシ化グラフェンを固相抽出剤として使用する固相抽出カラムは、上記の各目的組成を選択的によく捕捉し解離することができ、不純物であるヤヌスグリーンBをよく除去することができる。

【0090】

50

実施例 3

1. いくつかの選択対象の固相抽出剤をそれぞれエタノールに加えて、濃度が 0.1 mg/mL のいくつかの固相抽出剤の分散液となるように調製し、さらに、測定対象のサンプル中の検出しようとする目的組成の純品も上記溶剤とともに、勾配が 0.5 mg/mL になるように濃度 $0.5 \text{ mg/mL} \sim 5 \text{ mg/mL}$ の一連の目的組成の分散液に調製する。この場合の目的組成の純品は、それぞれ、ナフタレン酢酸、インドール酪酸、サリチル酸及びベンゼンスルホン酸である。固相抽出剤の分散液と目的組成の分散液とをそれぞれ体積比が $1:1$ の割合となるように混合して複数の混合物を得る。混合物ごとに 1 mL を取って超音波分散を行い、当該混合物を 30 分間静止沈殿させると、アミノ化グラフェン含有混合物の沈殿の程度が最も低くなったため、アミノ化グラフェンを固相抽出剤として選択する。

10

【0091】

2. アミノ化グラフェンを固相抽出剤として選択し、使用する。固相抽出剤の体積がポリプロピレンプラスチック柱体の容積の $1/6$ を占めるように、一端が多孔性アルミナ篩板で閉じられたポリプロピレンプラスチック柱体にアミノ化グラフェンをゆるく装填してから、もう1つの多孔性アルミナ篩板でポリプロピレンプラスチック柱体を閉じて、アミノ化グラフェンが装填されたポリプロピレンプラスチック柱体をシェーカーに置いて 3 分間振動させ、さらに、固相抽出剤が圧密されるように多孔性アルミナ篩板を軽く圧下すると、固相抽出カラムが得られる。

20

【0092】

3. ナフタレン酢酸、インドール酪酸、サリチル酸及びベンゼンスルホン酸の作業液をそれぞれ調製するが、溶剤はいずれもエタノールであり、濃度はいずれも 100 ug/L である。さらに、濃度が 1 mg/L となるようにキシレンシアノールを不純物組成として加える。

【0093】

4. アセトニトリルを固相抽出カラムに加えて固相抽出カラムを活性化させる。アセトニトリルの流速は 1 mL/分 であり、アセトニトリルの体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の 1 倍である。

【0094】

5. 上記作業液をそれぞれ 100 mL 取って、活性化された上記固相抽出カラムに注入し、サンプルローディングする。上記作業液の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の 1 倍であり、流速は 0.1 mL/分 である。

30

【0095】

6. イソプロパノールで上記固相抽出剤にリンスを行う。イソプロパノールの体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の 1 倍であり、流速は 0.8 mL/分 である。

【0096】

7. さらに、アセトニトリルと水が体積比で $1:1$ である混合溶液 0.5 mL で溶出を行うと、溶出液が得られる。混合溶液の体積はポリプロピレンプラスチック柱の容積の $1/2$ 倍であり、混合溶液の流速は 0.1 mL/分 である。

【0097】

40

8. 窒素ガスを吹きかけて上記溶出液を乾燥させて乾燥物を得、さらに 1 mL の酢酸エチルで定容し、 20 uL を取ってサンプリングして、液体クロマトグラフィー分析（アジレント 1100 高速液体クロマトグラフィーワークステーションを使用するが、移動相はアセトニトリルと水を $1:1$ の体積比で混合した混合溶剤であり、流速は 0.5 mL/分 である）を行って得られたクロマトグラムは、図5のように示される。

【0098】

図5から看取されるように、上記のアミノ化グラフェンを固相抽出剤として使用する固相抽出カラムは、上記の各目的組成を選択的によく捕捉し解離することができ、キシレンシアノールをよく除去することができる。

【0099】

50

実施例 4

1. いくつかの選択対象の固相抽出剤をそれぞれ塩化メチレンに加えて、濃度が 0.5 mg/mL のいくつかの固相抽出剤の分散液となるように調製し、さらに、測定対象のサンプル中の検出しようとする目的組成の純品も上記溶剤とともに、勾配が 0.5 mg/mL になるように濃度 $0.5 \text{ mg/mL} \sim 5 \text{ mg/mL}$ の一連の目的組成の分散液に調製する。この場合の目的組成の純品は、それぞれ、ルテイン、クロロフィル b、クロロフィル a 及びリモネンである。固相抽出剤の分散液と目的組成の分散液とをそれぞれ体積比が 1 : 1 の割合となるように混合して複数の混合物を得る。混合物ごとに 5 mL を取って超音波分散を行い、当該混合物を 60 分間静止沈殿させると、ドデシル化グラフェン含有混合物の沈殿の程度が最も低くなったため、ドデシル化グラフェンを固相抽出剤として選択する。

10

【0100】

2. ドデシル化グラフェンを固相抽出剤として選択し、使用する。固相抽出剤の体積がポリプロピレンプラスチック柱体の容積の $1/6$ を占めるように、一端が多孔性アルミナ篩板で閉じられたポリプロピレンプラスチック柱体にドデシル化グラフェンをゆるく装填してから、もう 1 つの多孔性アルミナ篩板でポリプロピレンプラスチック柱体を閉じて、ドデシル化グラフェンが装填されたポリプロピレンプラスチック柱体をシェーカーに置いて 3 分間振動させ、さらに、固相抽出剤が圧密されるように多孔性アルミナ篩板を軽く圧下すると、固相抽出カラムが得られる。

20

【0101】

3. ルテイン、クロロフィル b、クロロフィル a 及びリモネンの作業液をそれぞれ調製するが、溶剤はいずれも酢酸エチルであり、濃度はいずれも 100 ug/L である。さらに、濃度が 1 mg/L となるようにコンゴーレッドを不純物組成として加える。

【0102】

4. 塩化メチレンと石油エーテルを 1 : 2 の体積比で混合した混合溶剤を固相抽出カラムに加えて固相抽出カラムを活性化させる。混合溶剤の流速は 2 mL/分 であり、混合溶剤の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の 1 倍である。

【0103】

5. 上記作業液をそれぞれ 100 mL 取って、活性化された上記固相抽出カラムに注入し、サンプルローディングする。上記作業液の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の 1 倍であり、流速は 0.5 mL/分 である。

30

【0104】

6. クロロホルムと塩化メチレンを 1 : 2 の体積比で混合した混合溶剤で上記固相抽出剤にリンスを行う。混合溶剤の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の 1 倍であり、流速は 0.1 mL/分 である。

【0105】

7. さらに、酢酸エチルと石油エーテルを 2 : 1 の体積比で混合した混合溶液 0.5 mL で溶出を行うと、溶出液が得られる。混合溶液の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の $1/4$ 倍であり、混合溶液の流速は 0.8 mL/分 である。

【0106】

40

8. 窒素ガスを吹きかけて上記溶出液を乾燥させて乾燥物を得、さらに 1 mL のクロロホルムで定容し、 20 uL を取ってサンプリングして、液体クロマトグラフィー分析（アジレント 1100 高速液体クロマトグラフィーワークステーションを使用するが、移動相はメタノールと水を 4 : 1 の体積比で混合した混合溶剤であり、流速は 0.5 mL/分 である）を行って得られたクロマトグラムは、図 6 のように示される。

【0107】

図 6 から看取されるように、上記のドデシル化グラフェンを固相抽出剤として使用する固相抽出カラムは、上記の各目的組成を選択的によく捕捉し解離することができ、コンゴーレッドをよく除去することができる。

【0108】

50

実施例 5

1. いくつかの選択対象の固相抽出剤をそれぞれ塩化メチレンに加えて、濃度が 0.5 mg/mL のいくつかの固相抽出剤の分散液となるように調製し、さらに、測定対象のサンプル中の検出しようとする目的組成の純品も上記溶剤とともに、勾配が 0.5 mg/mL になるように濃度 0.5 mg/mL ~ 5 mg/mL の一連の目的組成の分散液に調製する。この場合の目的組成の純品は、 α -ヘキサクロロシクロヘキサンである。固相抽出剤の分散液と目的組成の分散液とをそれぞれ体積比が 1 : 1 の割合となるように混合して複数の混合物を得る。混合物ごとに 5 mL を取って超音波分散を行い、当該混合物を 60 分間静止沈殿させると、ドデシル化グラフェン含有混合物の沈殿の程度が最も低くなったため、ドデシル化グラフェンを固相抽出剤として選択する。

10

【0109】

2. ドデシル化グラフェンを固相抽出剤として選択し、使用する。固相抽出剤の体積がポリプロピレンプラスチック柱体の容積の 1/6 を占めるように、一端が多孔性アルミナ篩板で閉じられたポリプロピレンプラスチック柱体にドデシル化グラフェンをゆるく装填してから、もう 1 つの多孔性アルミナ篩板でポリプロピレンプラスチック柱体を閉じて、ドデシル化グラフェンが装填されたポリプロピレンプラスチック柱体をシェーカーに置いて 3 分間振動させ、さらに、固相抽出剤が圧密されるように多孔性アルミナ篩板を軽く圧下すると、固相抽出カラムが得られる。

【0110】

3. α -ヘキサクロロシクロヘキサンに汚染された茶葉サンプルを粉碎してから 50 メッシュの篩を通過させて茶葉粉を得る。茶葉粉 2.5 g を取って 20 mL の n -ヘキサン-アセトン (n -ヘキサンとアセトンの体積比が 97.5 : 2.5) の混合液に加えて抽出して、45 °C のシェーカーに置いて 40 分間振動抽出し、抽出液を得る。

20

【0111】

4. 質量分率 37 % の塩酸を固相抽出カラムに加えて固相抽出カラムを活性化させる。塩酸の流速は 0.5 mL/分であり、混合溶剤の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の 1 倍である。

【0112】

5. 上記抽出液 5 mL を、活性化された上記固相抽出カラムに注入し、サンプルローディングする。上記抽出液の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の 1/8 倍であり、流速は 1 mL/分である。

30

【0113】

6. アセトニトリルで上記固相抽出剤にリンスを行う。アセトニトリルの体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の 1 倍であり、流速は 1 mL/分である。

【0114】

7. さらに、酢酸エチルと石油エーテルを 1 : 9 の体積比で混合した混合溶液 25 mL で溶出を行うと、溶出液が得られる。溶出液には茶葉中の色素が残留しているが、農薬残留や茶葉中の他の成分は除去されている。この場合の混合溶液の体積はポリプロピレンプラスチック柱の容積の 1/4 倍であり、混合溶液の流速は 1 mL/分である。

【0115】

40

8. 窒素ガスを吹きかけて上記溶出液を乾燥させてから、 n -ヘキサン 1 mL で定容する。定容後の溶液を 20 μ L 取ってサンプリングして、液体クロマトグラフィー分析 (アジレント 1100 高速液体クロマトグラフィーワークステーションを使用するが、移動相はアセトニトリルと水を 1 : 1 の体積比で混合した混合溶剤であり、流速は 0.5 mL/分である) を行う。また別に、 α -ヘキサクロロシクロヘキサンを取って 100 ng/mL の農薬サンプル溶液を調製する。サンプル溶液を 20 μ L 取ってサンプリングし、茶葉サンプルにおける α -ヘキサクロロシクロヘキサンのキャリブレーションに使用する。最後に、キャリブレーションが完了したクロマトグラムは、図 7 のようになる。色素不純物ピークによる妨害がなく、 α -ヘキサクロロシクロヘキサンが有効に溶出されており、グラフェン固相抽出カラムは、不純物の色素を除去する機能も有効に果たしたことが証明さ

50

れている。

【0116】

実施例6

1. いくつかの選択対象の固相抽出剤をそれぞれ塩化メチレンに加えて、濃度が0.5 mg/mLのいくつかの固相抽出剤の分散液となるように調製し、さらに、測定対象のサンプル中の検出しようとする目的組成の純品も上記溶剤とともに、勾配が0.5 mg/mLになるように濃度0.5 mg/mL～5 mg/mLの一連の目的組成の分散液に調製する。この場合の目的組成の純品は、それぞれ、ルテイン、クロロフィルb、クロロフィルa及びリモネンである。固相抽出剤の分散液と目的組成の分散液とをそれぞれ体積比が1:1の割合となるように混合して複数の混合物を得る。混合物ごとに5 mLを取って超音波分散を行い、当該混合物を60分間静止沈殿させると、ドデシル化グラフェン含有混合物の沈殿の程度が最も低くなったため、ドデシル化グラフェンを固相抽出剤として選択する。

10

【0117】

2. ドデシル化グラフェンを固相抽出剤として選択し、使用する。固相抽出剤の体積がポリプロピレンプラスチック柱体の容積の1/6を占めるように、一端が多孔性アルミナ篩板で閉じられたポリプロピレンプラスチック柱体にドデシル化グラフェンをゆるく装填してから、もう1つの多孔性アルミナ篩板でポリプロピレンプラスチック柱体を閉じて、ドデシル化グラフェンが装填されたポリプロピレンプラスチック柱体をシェーカーに置いて3分間振動させ、さらに、固相抽出剤が圧密されるように多孔性アルミナ篩板を軽く圧下すると、固相抽出カラムが得られる。

20

【0118】

3. トマトサンプルを塊状に切ってから、均一なスラリーとなるように粉碎機に送入して粉碎する。トマトスラリー0.5 gを取ってアセトン10 mLに加えて120 Wの超音波で抽出し、10分後にトマト残渣を濾過して抽出液を得る。

【0119】

4. 塩化メチレンとクロロホルムを1:2の体積比で混合した混合溶剤を固相抽出カラムに加えて固相抽出カラムを活性化させる。混合溶剤の流速は0.8 mL/分であり、混合溶剤の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の1倍である。

【0120】

5. 上記抽出液2 mLを、活性化された上記固相抽出カラムに注入し、サンプルローディングする。上記抽出液の体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の1/9倍であり、流速は1 mL/分である。

30

【0121】

6. さらに、5 mLの10%炭酸ナトリウム溶液でリンスを行ってから、5 mLの37%塩酸でリンスを行う。リンス後に不純物を含有する廃液は捨てる。この場合の炭酸ナトリウム溶液と塩酸の合計体積はポリプロピレンプラスチック柱体の容積の1倍であり、炭酸ナトリウム溶液の流速は0.5 mL/分であり、塩酸の流速は0.5 mL/分である。

【0122】

7. 最後に、n-ヘキサン15 mLで色素の溶出を行うと、溶出液が得られる。n-ヘキサンの体積はポリプロピレンプラスチック柱の容積の1/6倍であり、n-ヘキサンの流速は0.3 mL/分である。

40

【0123】

8. 窒素ガスを吹きかけて上記溶出液を乾燥させてから、n-ヘキサン1 mLで定容する。定容後の溶液を20 µL取ってサンプリングして、液体クロマトグラフィー分析（アジレント1100高速液体クロマトグラフィーワークステーションを使用するが、移動相はアセトニトリルと水を1:1の体積比で混合した混合溶剤であり、流速は0.5 mL/分である）を行う。得られたクロマトグラムは、図8のようになる。グラフェン固相抽出カラムには、トマト中のカロチンとβ-リコピンとが有効に残留するとともに、トマト果実中の有機酸がリンスによって有効に溶出されることで後のクロマトグラフィーを妨げな

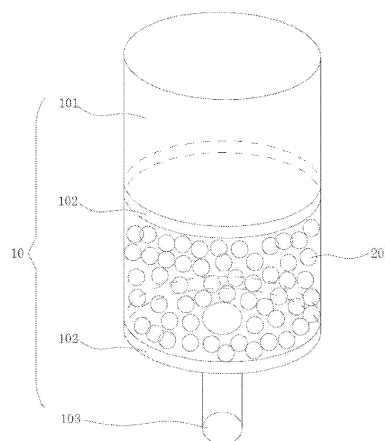
50

いことが証明されている。

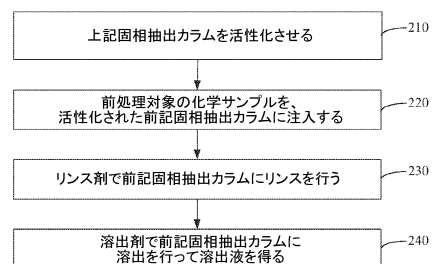
【0124】

以上、前記実施例は、本発明のいくつかの実施形態を示したものにすぎず、その説明は具体的かつ詳細なものであるが、これをもって本発明の特許を受ける範囲が制限されると解してはならないものである。なお、当業者にとっては、本発明の構想から逸脱しない限りにおいて、若干の変形と改良をすることが可能であり、これらもすべて本発明の保護範囲に属するものである。よって、本発明の特許による保護範囲は、添付した請求項に準じるべきものである。

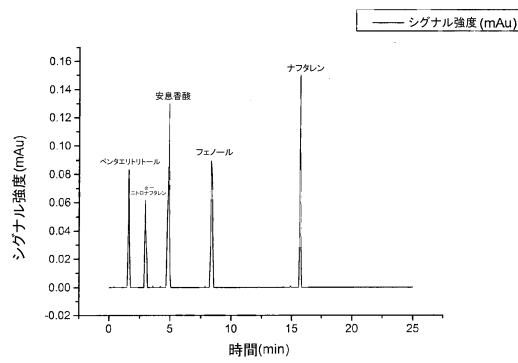
【図1】



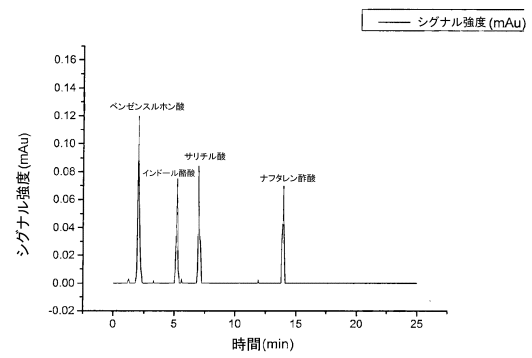
【図2】



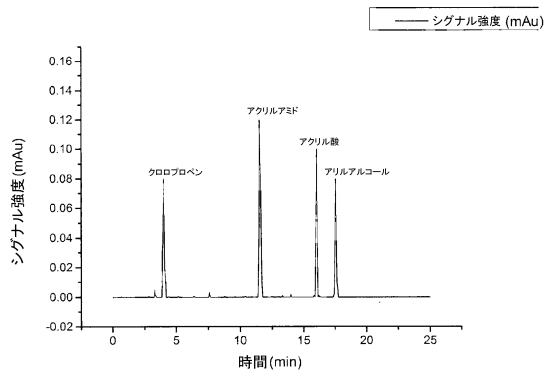
【図 3】



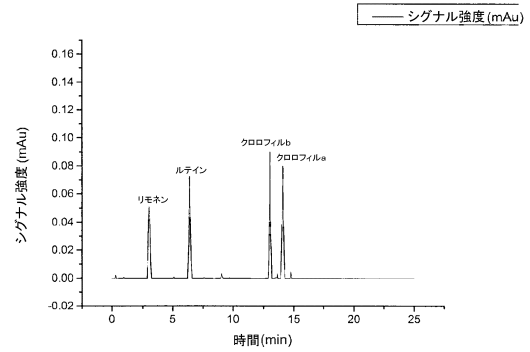
【図 5】



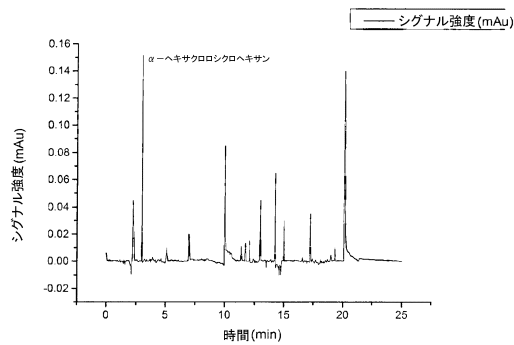
【図 4】



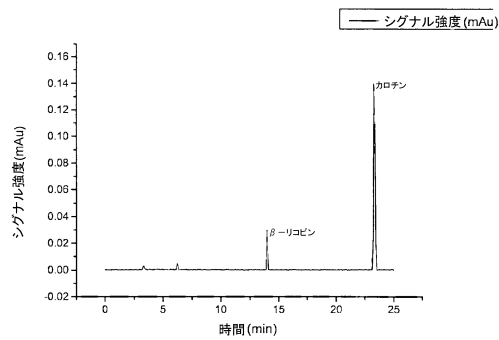
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 1 N 30/00 (2006.01) G 0 1 N 30/26 A
 G 0 1 N 30/00 E

(72)発明者 チャン, ミントン
 中華人民共和国 518107 カントン, シンセン, コアンミン ディストリクト, コア
 ンコアン ロード 3009, チャイナ マーチャンツ コアンミン サイエンス パーク ス
 イート エー3. シー-501

(72)発明者 チャン, リントー
 中華人民共和国 518107 カントン, シンセン, コアンミン ディストリクト, コア
 ンコアン ロード 3009, チャイナ マーチャンツ コアンミン サイエンス パーク ス
 イート エー3. シー-501

審査官 高田 亜希

(56)参考文献 中国特許出願公開第103728394 (CN, A)
 米国特許出願公開第2011/0210056 (US, A1)
 特表2000-502062 (JP, A)
 米国特許出願公開第2014/0154770 (US, A1)
 特開平10-197505 (JP, A)
 実開平03-017561 (JP, U)
 Zonghua Wang et al., Graphene-based solid-phase extraction disk for fast separation and preconcentration of trace polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples: sample preparation, journal of separation science, 2013年, 36巻11号, P1834-1842
 Shi Zhihong et al., Graphene based solid phase extraction combined with ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for carbamate pesticides analysis in environmental water samples, journal of chromatography A, 2014年, 1355巻, P219-227
 Ke-Jing Xiang et al., Spectrofluorimetric determination of glutathione in human plasma by solid-phase extraction using graphene as adsorbent, SPECTROCHIMICA ACTA. PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY, 2011年, vol.79 5, P1860-1865
 Guan Wenbi et al., Amine modified graphene as reversed-dispersive solid phase extraction materials combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry for pesticide multi-residue analysis in oil crops, Journal of chromatography A, 2013年, 1286, P1-8
 Hong Zhang et al., Evaluation of sulfonated graphene sheets as sorbent for micro-solid-phase extraction combined with gas chromatography mass spectrometry, Journal of chromatography A, 2012年, 1233, P16-21
 SPE catalogue, 固相抽出製品カタログ, 日本, シグマ アルドリッチ ジャパン, 2013年 9月 2日, P1-32

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 G 0 1 N 30/00 - 30/96
 B 0 1 J 20/281 - 20/282
 G 0 1 N 1/00 - 1/44
 J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)

