

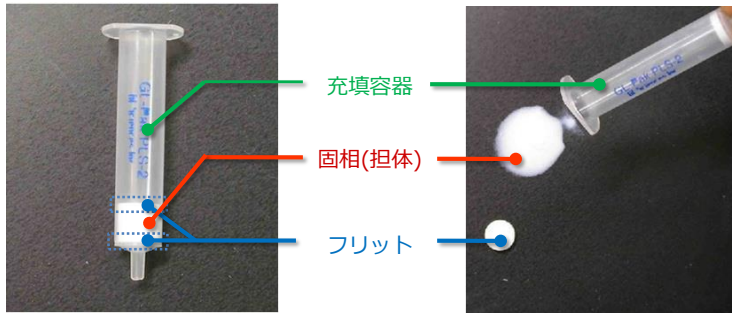
ガスクロマトグラフ分析に活用されている 固相抽出法の基礎

ジーエルサイエンス株式会社
カスタマーサポートセンター CS1課
三浦早紀

固相抽出法の概略と使用方法

固相抽出法の概要

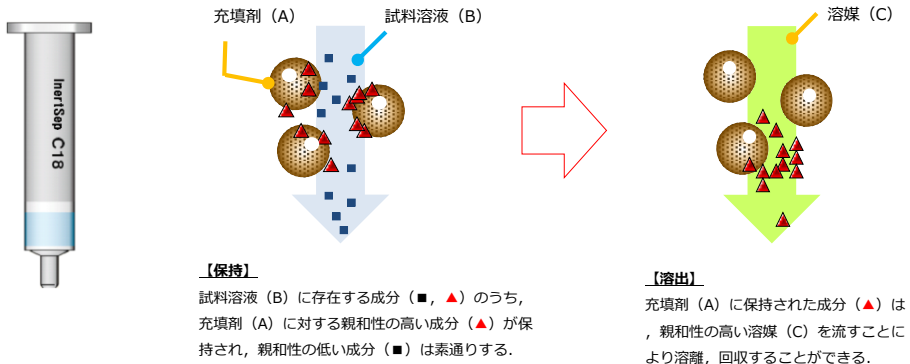
固相抽出(Solid Phase Extraction,SPE)とは、1970年代後半、米国において高速液体クロマトグラフィー（HPLC）の理論展開の過程で考案されたとされる試料前処理方法である。シリカゲル、グラファイトカーボンあるいはポリマー等の担体が充填されたミニカートリッジを使い試料溶液中の目的成分を抽出・精製できる。



3

固相抽出法の概要

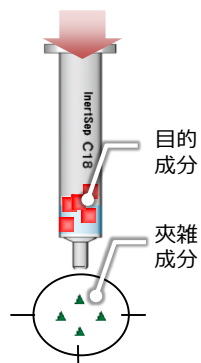
HPLCで、試料成分を溶解している溶媒、例えば水を移動相としたとき、目的成分或いは妨害成分のどちらかがカラムから保持、もしくは、溶出しにくい条件を設計できれば、目的成分の分別、濃縮に適用可能である。



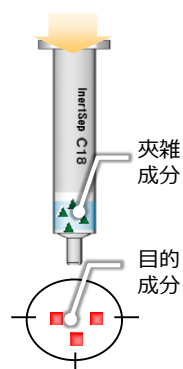
4

固相抽出二つの使い方

目的成分を保持させる方法



分析妨害成分を保持させる方法



5

一般的な固相抽出カラムの使用方法

目的成分を保持させる方法

【分析の目的】

青色色素を測定したい。

【前処理の目的】

青色色素を固相カラムに保持させ、黄色色素を洗浄除去した後、青色色素を溶出・回収する。

【検討固相】

C18-B (無極性相)

【目的】
青色色素の抽出

【妨害成分】
黄色色素

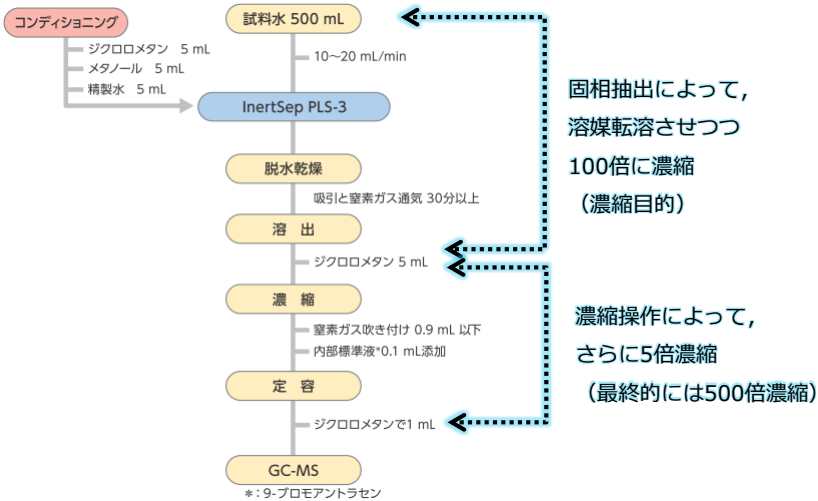
【方法】
青色色素を保持させ、溶出・回収する。
(黄色色素は除去)



6

目的成分を保持させる固相抽出法の事例

水質管理目標設定項目の検査方法別添方法 5 の 2
(固相抽出—ガスクロマトグラフ—質量分析計 による一斉分析法)



7

一般的な固相抽出カラムの使用法

分析妨害成分を保持させる方法

【分析の目的】

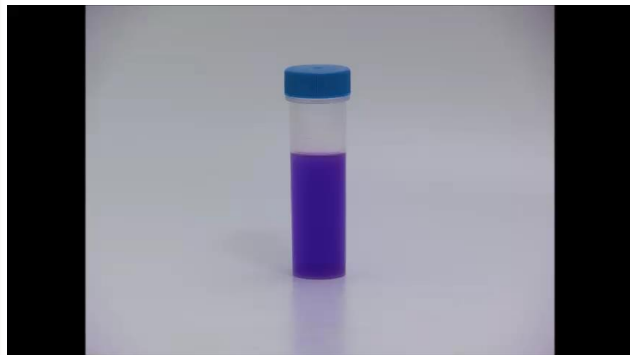
赤色素を測定したい。

【前処理の目的】

青色色素を固相カラムに吸着させ除去したい。

【検討固相】

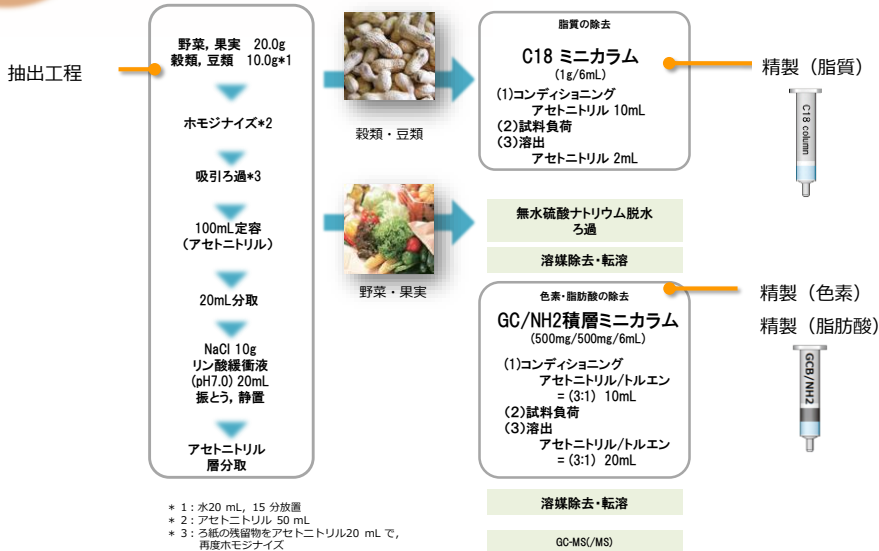
- GC (グラファイトカーボン)
- SAX (陰イオン交換)
- SCX (陽イオン交換)



8

分析妨害成分を保持させる固相抽出法の事例

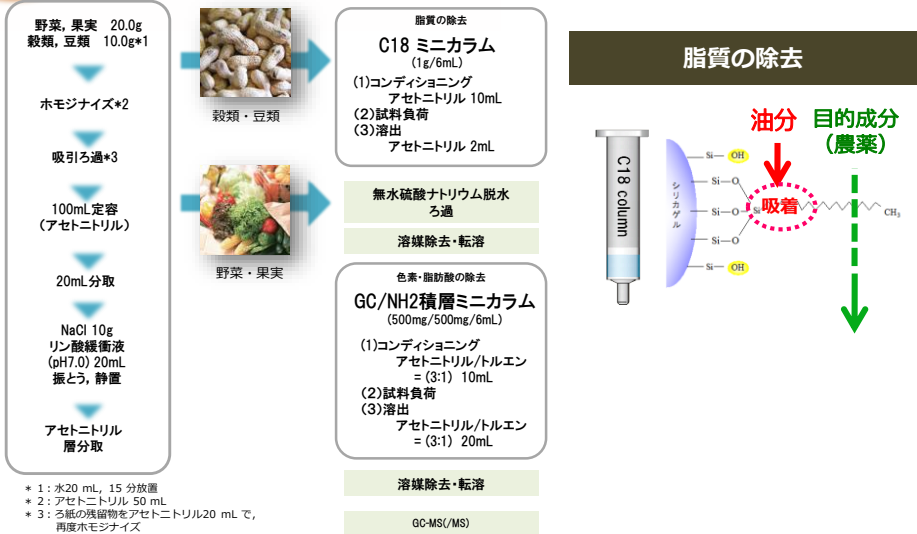
食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法
GC/MSによる農薬等の一斉試験法（農産物）



ガスクロマトグラフィーに用いられている
固相抽出の具体的事例

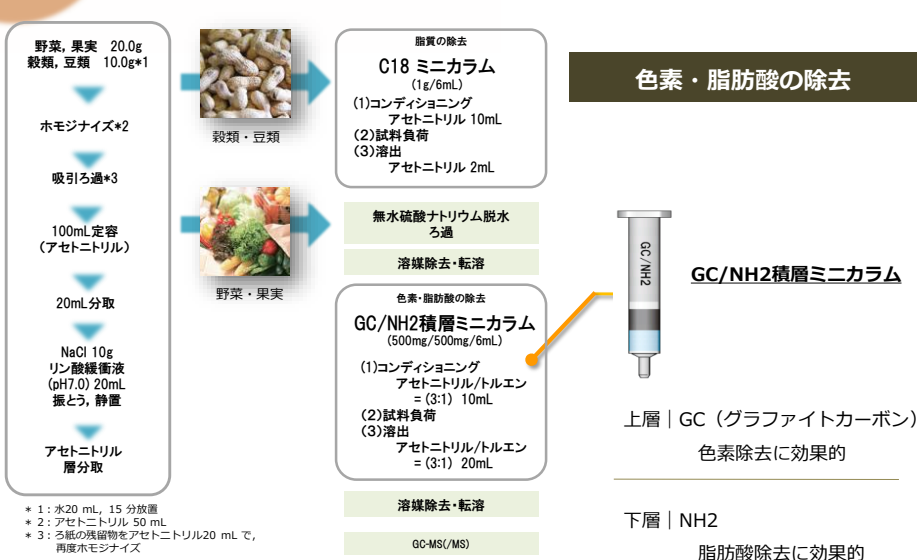
-残留農薬分析に見る固相抽出精製-

GC/MS による農薬等の一斉試験法（農作物）



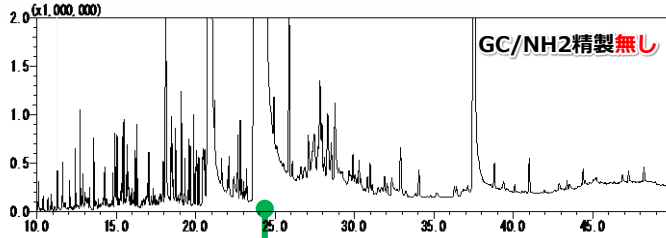
11

GC/MS による農薬等の一斉試験法（農作物）

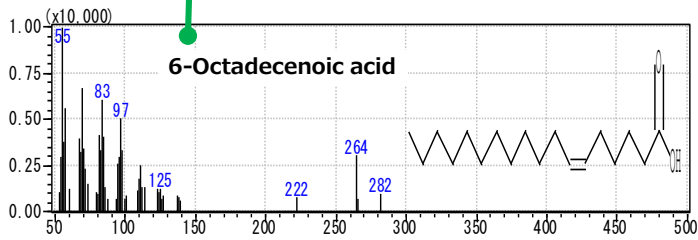


12

GC/NH2ミニカラムによる精製効果 脂肪酸除去効果について

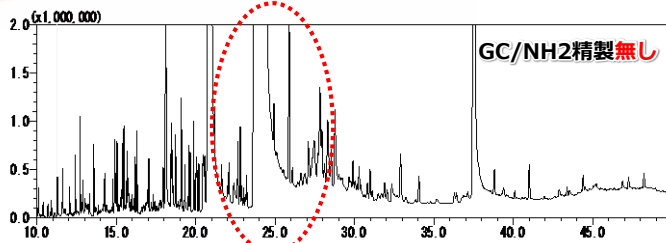


成分名	回収率 (%)	成分名	回収率 (%)
Malathion	870	Pyridaphenthion	135
Chlorpyrifos	232	Iprodion	145
Thiobencarb	191	EPN	175
alpha-Endosulfan	4552	Piperophos	142
Napropamide	427	Anilofos	119
Flutolanil	359	Bifenox	169
Mepronil	149	Pyriproxyfen	146
Thenylchlor	133	Cafenstrol	147
Pyributicarb	149	Ethofenprox	155

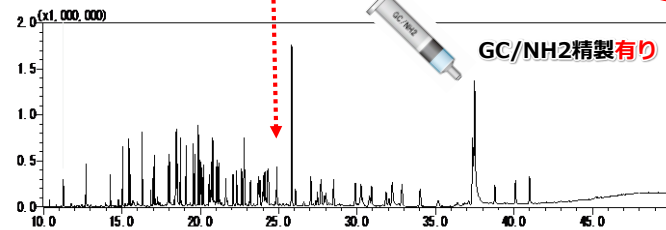


13

GC/NH2ミニカラムによる精製効果 脂肪酸除去効果について



成分名	回収率 (%)	成分名	回収率 (%)
Malathion	870	Pyridaphenthion	135
Chlorpyrifos	232	Iprodion	145
Thiobencarb	191	EPN	175
alpha-Endosulfan	4552	Piperophos	142
Napropamide	427	Anilofos	119
Flutolanil	359	Bifenox	169
Mepronil	149	Pyriproxyfen	146
Thenylchlor	133	Cafenstrol	147
Pyributicarb	149	Ethofenprox	155

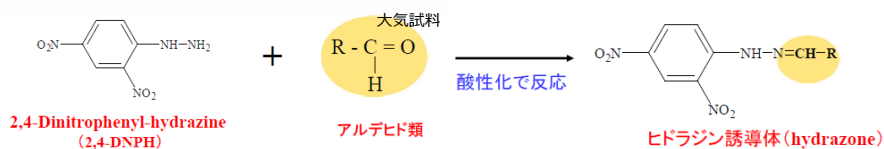


成分名	回収率 (%)	成分名	回収率 (%)
Malathion	106	Pyridaphenthion	112
Chlorpyrifos	100	Iprodion	105
Thiobencarb	102	EPN	108
alpha-Endosulfan	105	Piperophos	108
Napropamide	114	Anilofos	109
Flutolanil	111	Bifenox	108
Mepronil	119	Pyriproxyfen	112
Thenylchlor	115	Cafenstrol	119
Pyributicarb	114	Ethofenprox	112

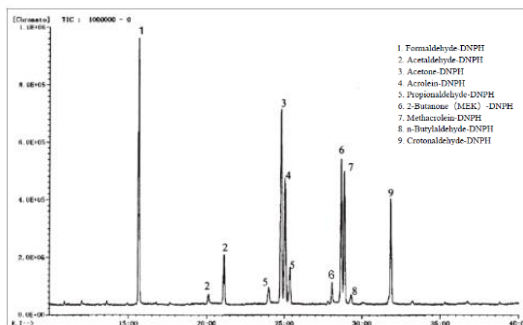
14

ガスクロマトグラフィーに用いられている 固相抽出の具体的事例 -液体試料以外の例-

大気分析前処理で使われる固相抽出カラムの一例 (大気中アルデヒド抽出用DNPH固相カートリッジ)

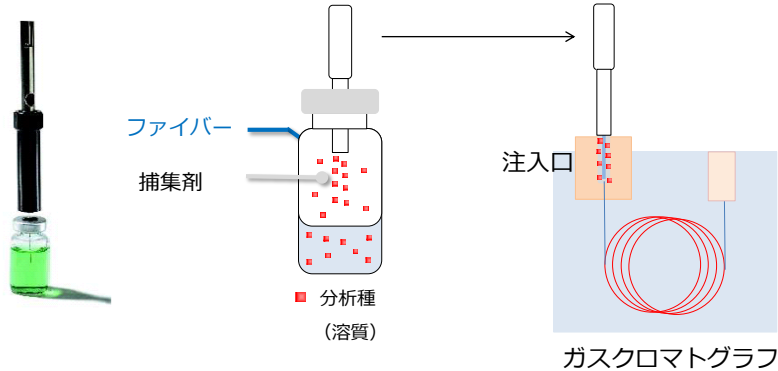


System : GC/MS
 Column : InertCap 1
 Column Temp. : 50°C → 20°C/min → 190°C (13min Hold) → 2°C/min → 250°C
 Carrier Gas : He 70kPa
 Injection : Splitless 1μL
 Injection Temp. : 250°C
 Detection : MS Scan
 Sample : each 3mg/L



固相マイクロ抽出 (SPME) について

固相マイクロ抽出(Solid Phase Micro Extraction,SPME)とは1990年代初めに、カナダのウォータールー大学にて発明された手法である。フーズシリカにポリマーや液相が化学結合またはコーティングされた、ファイバーと呼ばれる捕集剤に分析種を捕集し、ガスクロマトグラフの注入口に導入することで加熱脱着が行われ、分析カラムへと運ばれる。



17

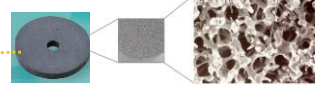
シリカモノリス固相材による香気成分の捕集

-赤ワイン中香気成分の捕集・分析-

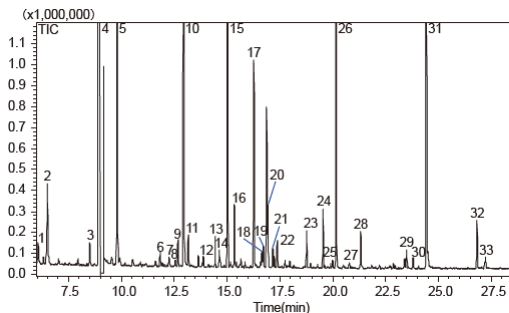
- 国産赤ワイン 40 mL のバイアルに 20 mL を入れる
- 捕集 (HS) MonoTrap DCC18 1 枚 60 °C 30 分間静置
- 溶媒抽出 ジクロロメタン 300 μL 超音波照射 5 分
- GC/MS



捕集イメージ



ヘッドスペースサンプリングにより国産赤ワインの香気成分の簡易濃縮分析を行いました。バナナ様の果実臭（酢酸イソアミル）やバラの香り（フェニルエチルアルコール）などを検出することができました。



1. 2,2,6-Trimethyl-6-vinyltetrahydropyran
2. Isoamyl acetate
3. Limonene
4. 1-Pentanol
5. Ethyl hexanoate
6. Maleic anhydride
7. 3-Methylpentanol
8. 1,1-Dimethoxy-2-propanol
9. Ethyl 2-hexenoate
10. 1-Hexanol
11. *cis*-3-Hexen-1-ol
12. Nonanal
13. *cis*-2-Hexen-1-ol
14. Ethyl 2-hydroxy-3-methylbutanoate
15. Ethyl octanoate
16. Furfural
17. 2-Ethyl-1-hexanol
18. Benzaldehyde
19. 3-Ethyl-4-methylpentanol
20. 2-Bornene
21. *n*-Propyl propionate
22. Ethyl di-2-hydroxycaproate
23. β -Cycloctral
24. Ethyl decanoate
25. α -D-Galactopyranose methyl glycoside
26. Diethyl succinate
27. 3-(Methylthio)-1-propanol
28. 1,5,8-Trimethyl-1,2-dihydronaphthalene
29. Hexanoic acid
30. Benzyl Alcohol
31. Phenylethyl Alcohol
32. Diethyl di-malate
33. Octanoic acid

18

おわりに

分析目的を達成するための前処理手法は数多く存在するが、固相抽出法は非常に汎用性の高い手法の一つである。多くの文献や公示試験法に採用されており、事例に困ることも少ない。知っていて損は無い技術と言える。

固相抽出法が普及した当初と比べると、測定器の感度は大きく改善されている。しかし、前処理の必要性は変わることは無い。固相抽出法は、時代に合わせた要求に合わせて改善・改良を繰り返し、現在も利用され続けている。基本的な概念や理論、操作をしっかりと理解する事で、今後発生すると想定される新しい試料処理の要求事項にも、柔軟に対応できる要素技術であり続けると考えられる。

今後のGC分析分野の進歩に対し、固相抽出という技法がどのような形で変化し、貢献できるのか、技術的な興味は尽きない。

ご清聴ありがとうございました