


第382回 ガスクロマトグラフィー研究懇談会 研究会
試料前処理・導入法の最新技術と基礎を学ぶ



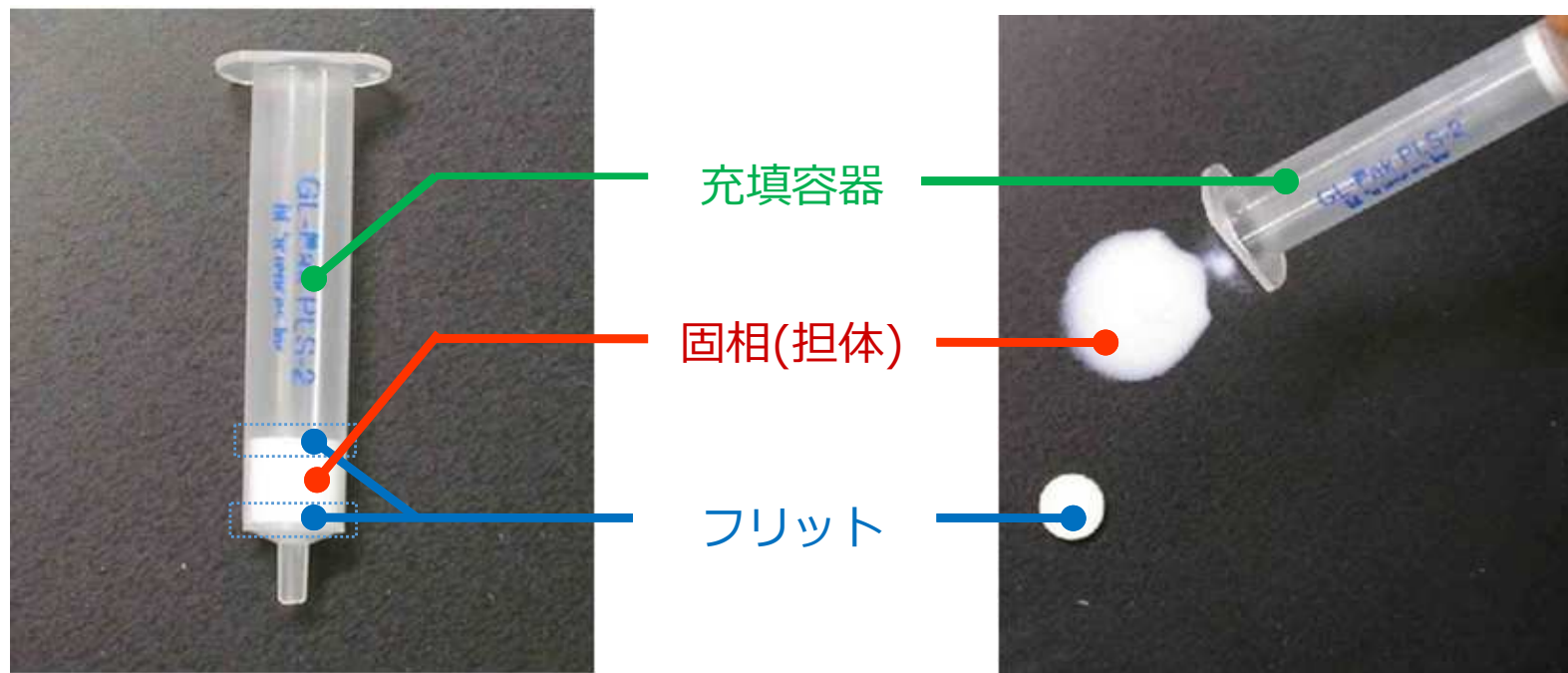
GC分析分野における SPE（固相抽出）法の基礎と事例

ジーエルサイエンス株式会社
総合企画部 営業企画課
高柳 学
(takayanagi@gls.co.jp)

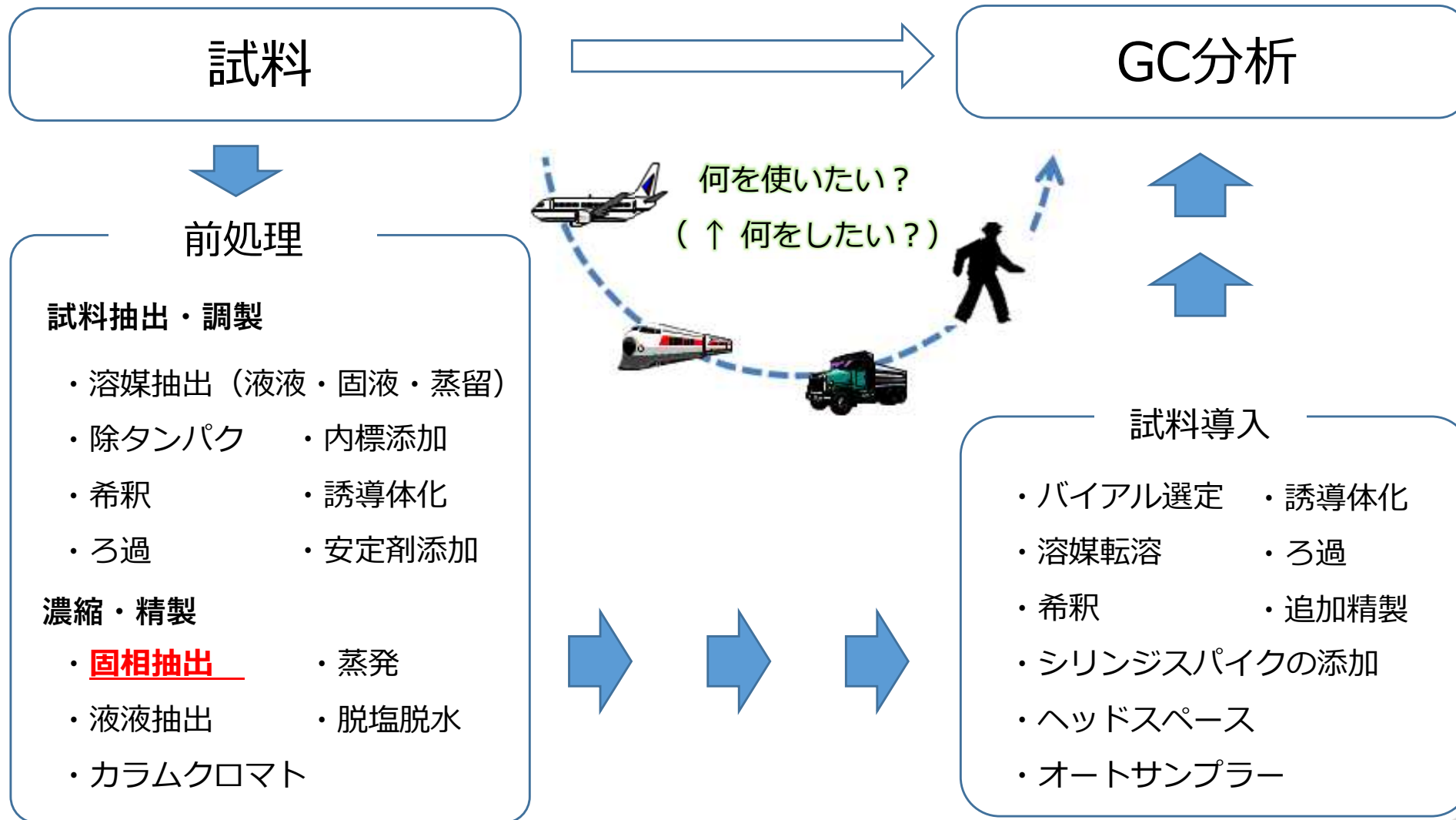
固相抽出法の概略と使用方法

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す。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・精製できます。



試料中の測定対象物質をGCで分析する



「～したい」と「前処理法」の関係

✓ 目的成分を抽出したい。

固液抽出（粉碎・ソックスレイ・ホモジナイズ・超臨界抽出・高速溶媒抽出）

液液抽出（分液漏斗・固相抽出・ケイソウ土カラム）

✓ 分析機器やカラムを保護したい。

ろ過・遠心分離・除タンパク・脱塩・固相抽出

✓ 分析法の迅速化や効率化を図りたい。

分析カラムの変更・自動化・液液抽出から固相抽出法への変更

✓ 濃縮したい。

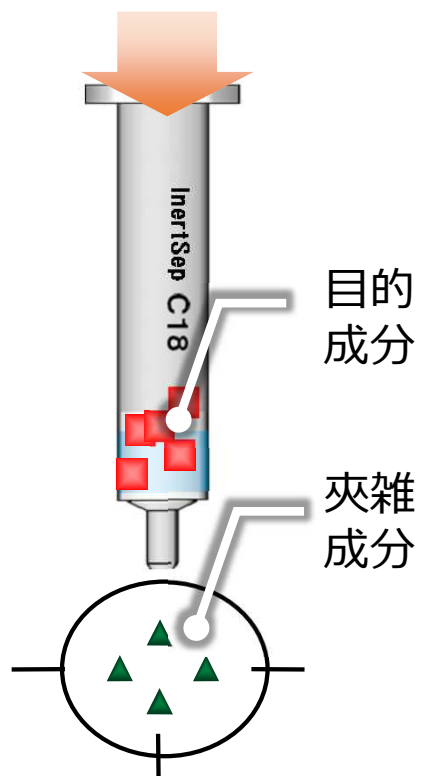
蒸留・蒸発・固相抽出・カラムスイッチング

✓ クリーンアップしたい。

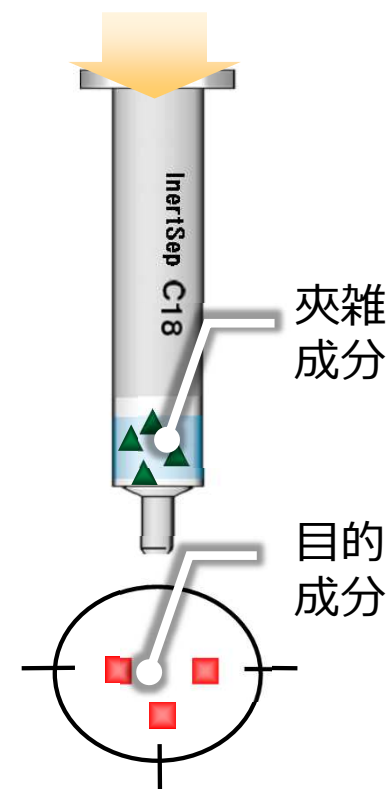
液液抽出・固相抽出・カラムスイッチング・カラムクロマトグラフィー

一般的な固相抽出カラムの使用法

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



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】

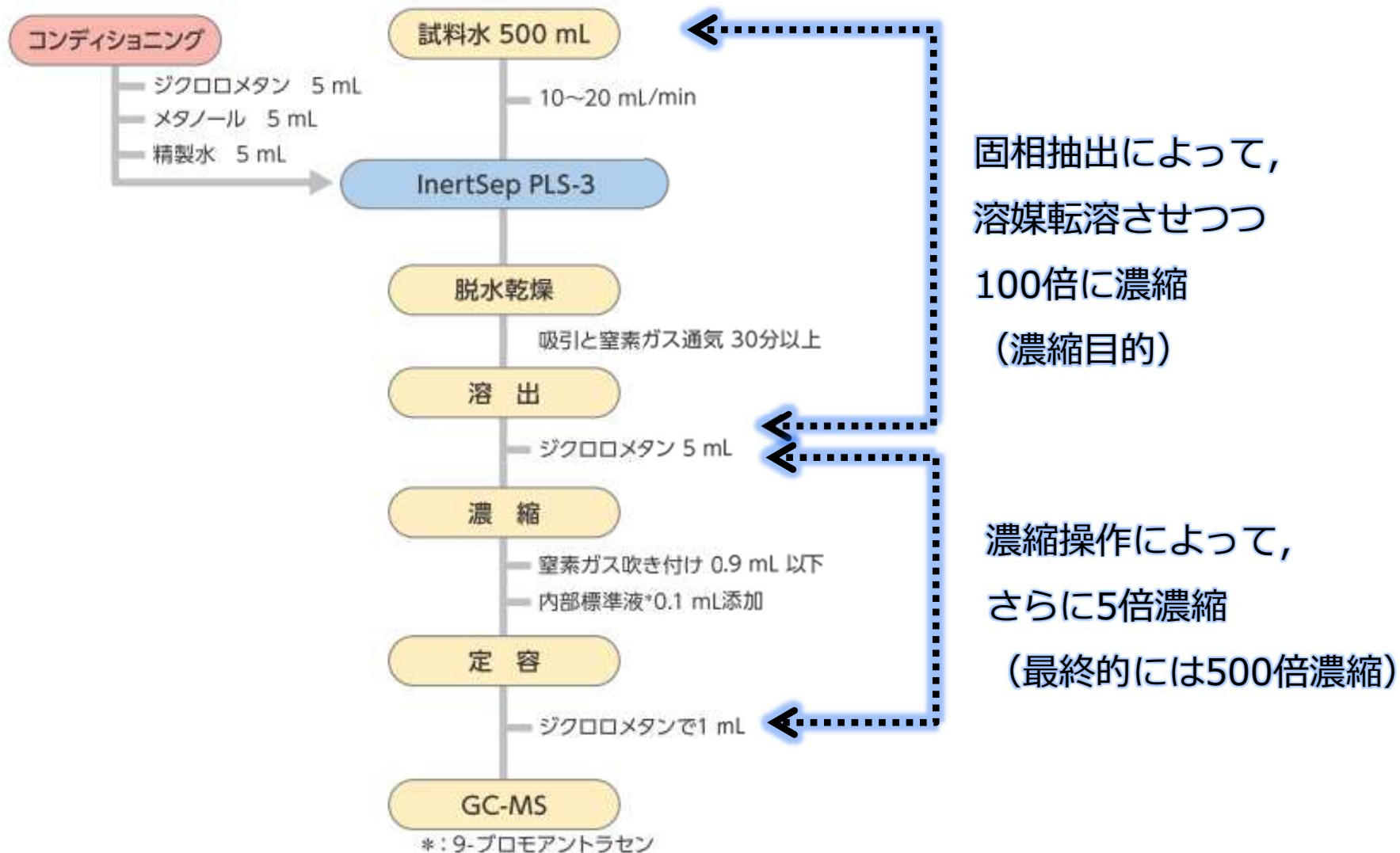
青色色素を保持させ、溶出・回収する。
（黄色色素は除去）



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 による水中GC/MS対象農薬類の一斉分析法)



一般的な固相抽出カラムの使用方法

分析妨害成分を保持させる方法

【分析の目的】

赤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
吸着させ除去したい。

【検討固相】

SCX (陽イオン交換)

SAX (陰イオン交換)

GC (グラファイトカーボン)



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）

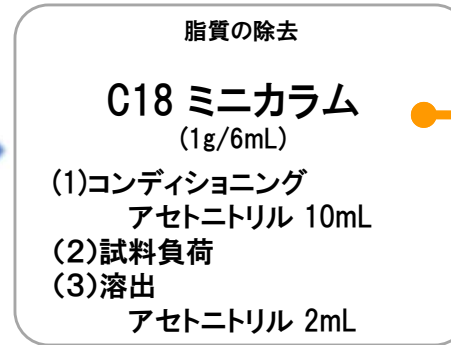
抽出工程



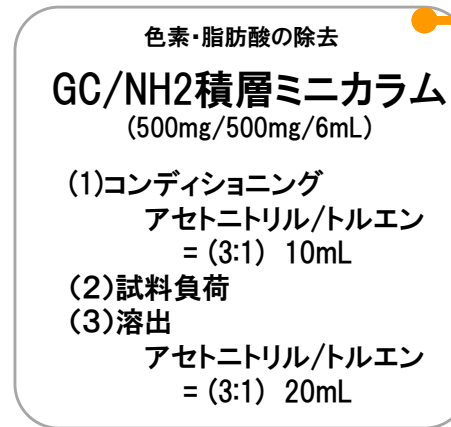
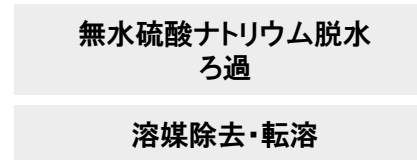
穀類・豆类



野菜・果実

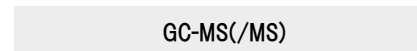


精製（脂質）



精製（色素）

精製（脂肪酸）



- * 1: 水20 mL, 15 分放置
- * 2: アセトニトリル 50 mL
- * 3: ろ紙の残留物をアセトニトリル20 mL で, 再度ホモジナイズ

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）

野菜、果実 20.0g
穀類、豆类 10.0g*1



穀類・豆类

ホモジナイズ*2

吸引ろ過*3

100mL定容
(アセトニトリル)

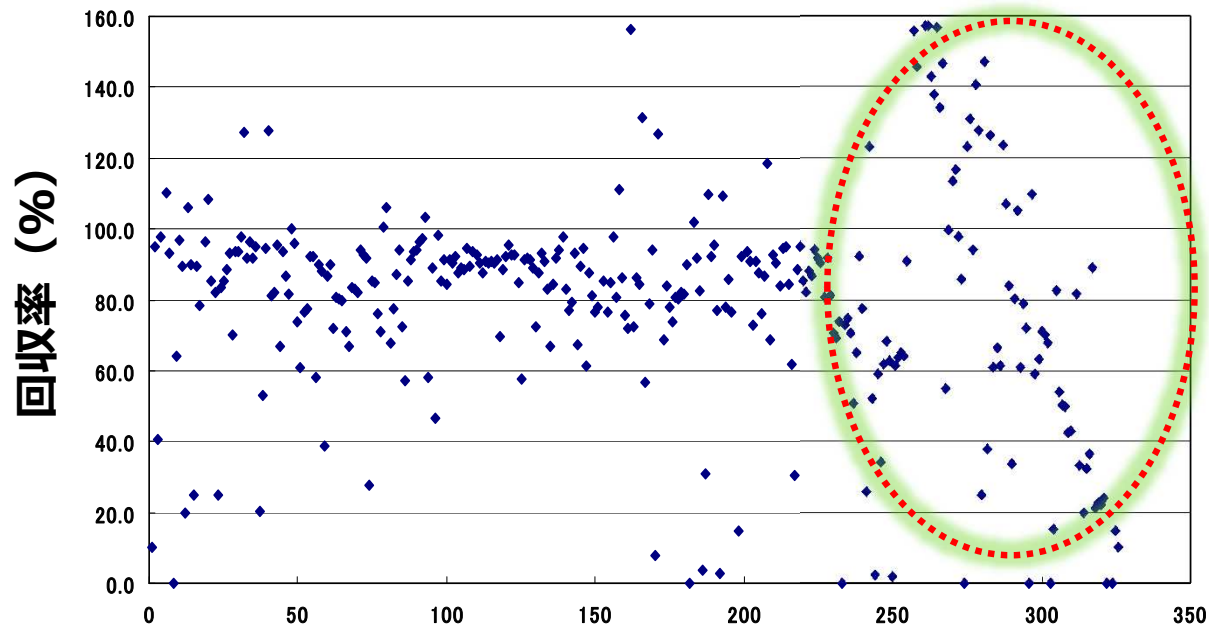
20mL分取

NaCl 10g
リン酸緩衝液
(pH7.0) 20mL
振とう、静置

アセトニトリル
層分取

脱脂をしないで注入すると？

- ✓ 農薬類の異常回収が増増（特に高沸点農薬）
- ✓ 注入口・カラム・検出器にダメージ

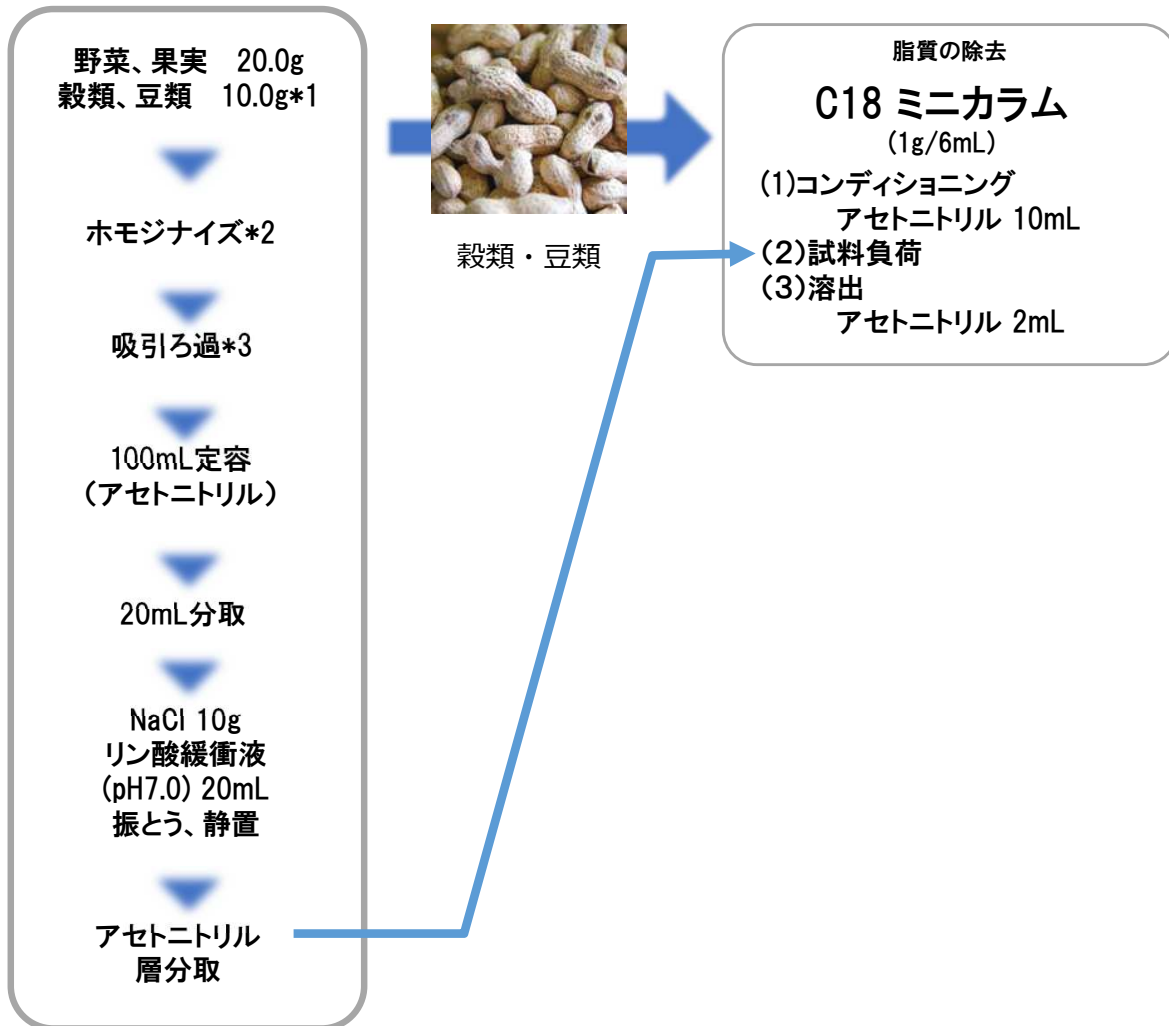


農薬 No. (GC/MS保持時間順)

* 1 : 水20 mL、15 分放置
* 2 : アセトニトリル 50 mL
* 3 : ろ紙の残留物をアセトニトリル20 mL で、再度ホモジナイズ

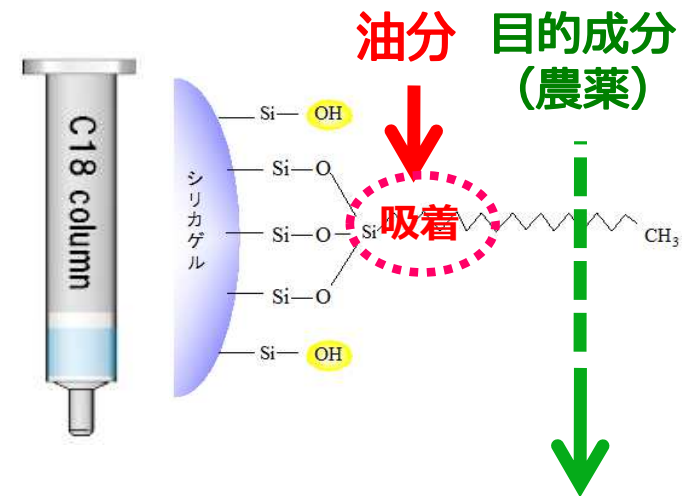
分析妨害成分を保持させる固相抽出法の事例

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）



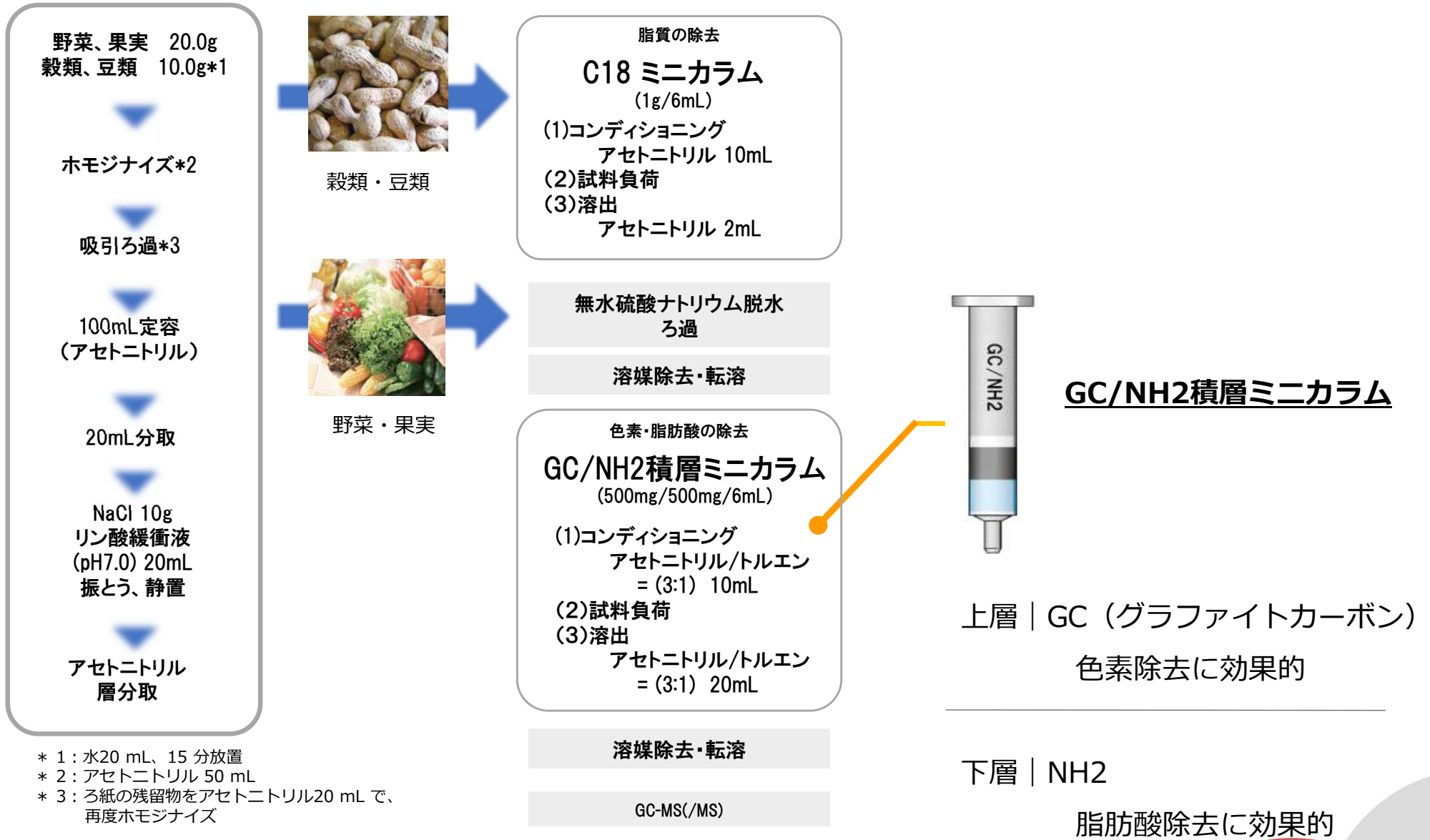
- * 1：水20 mL、15 分放置
- * 2：アセトニトリル 50 mL
- * 3：ろ紙の残留物をアセトニトリル20 mL で、再度ホモジナイズ

脂質の除去



分析妨害成分を保持させる固相抽出法の事例

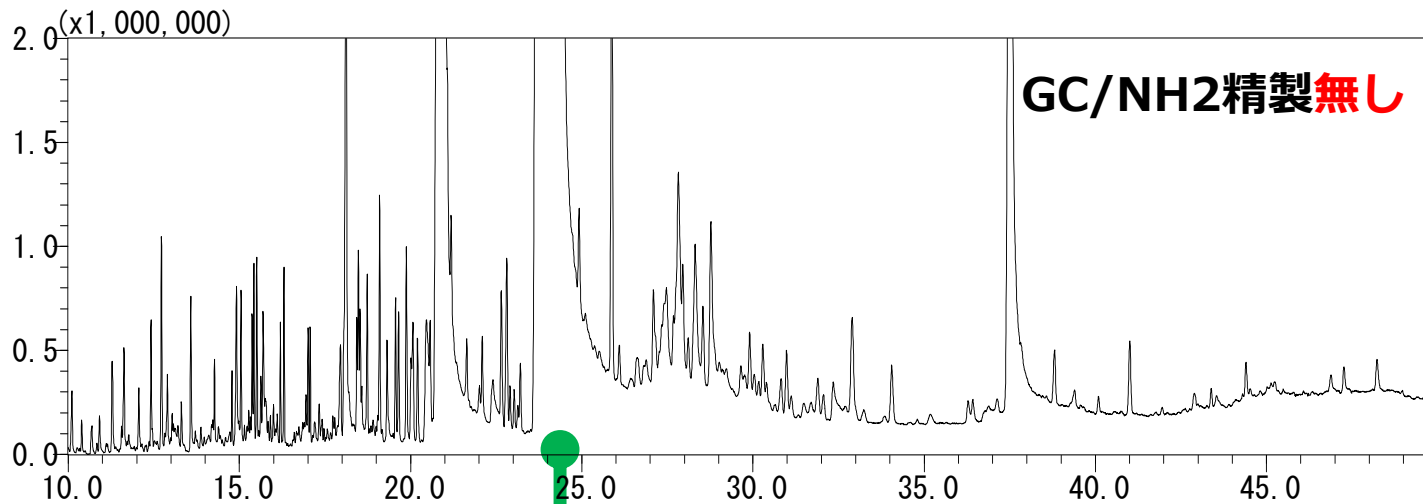
食品に残留する農薬，飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法
GC/MSによる農薬等の一斉試験法（農産物）



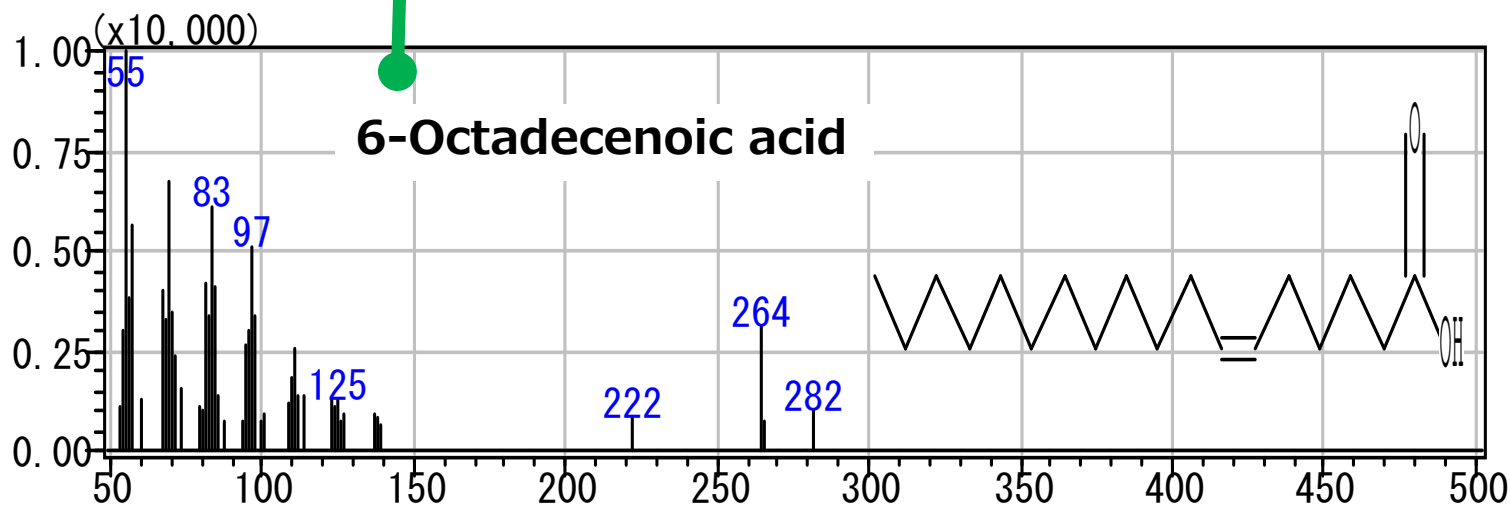
* 1: 水20 mL、15 分放置
* 2: アセトニトリル 50 mL
* 3: ろ紙の残留物をアセトニトリル20 mL で、再度ホモジナイズ

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）

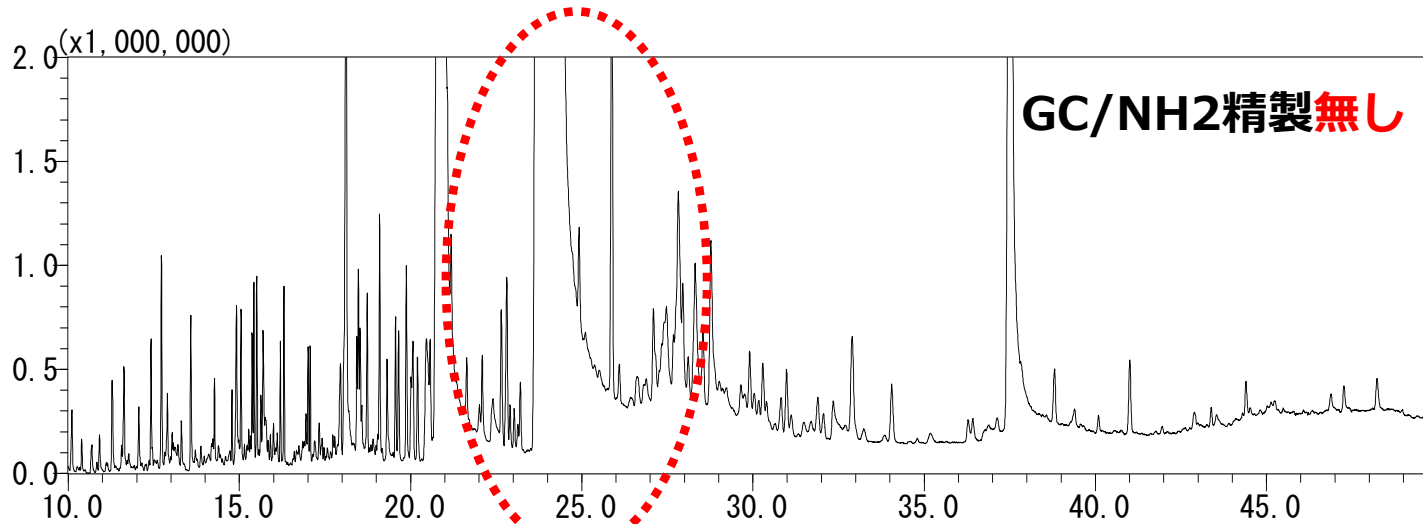


成分名	回収率 (%)	成分名	回収率 (%)
Malathion	870	Pyridaphenthion	135
Chlorpyrifos	232	Iprodion	145
Thiobencarb	191	EPN	175
alpha-Endsulfan	4552	Piperophos	142
Napropamide	427	Anilofos	119
Flutolanil	359	Bifenox	169
Mepronil	149	Pyriproxyfen	146
Thenylchlor	133	Cafenstrole	147
Pyributicarb	149	Ethofenprox	155

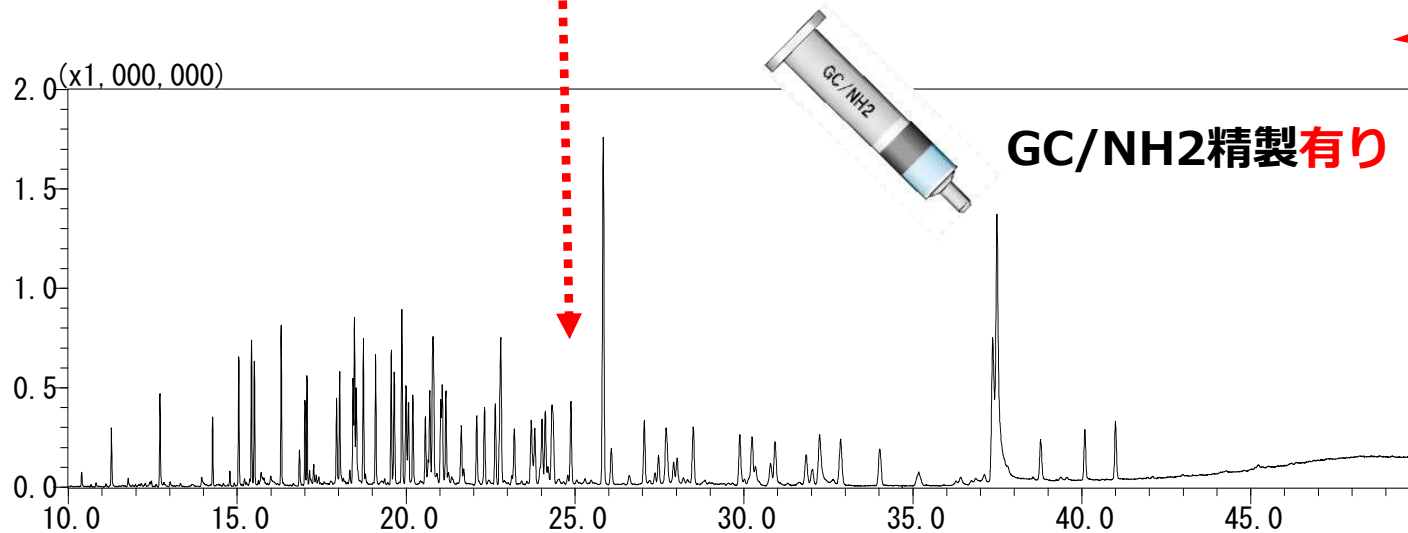


分析妨害成分を保持させる固相抽出法の事例

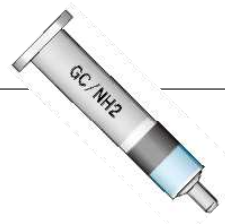
食品に残留する農薬，飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法
GC/MSによる農薬等の一斉試験法（農産物）



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



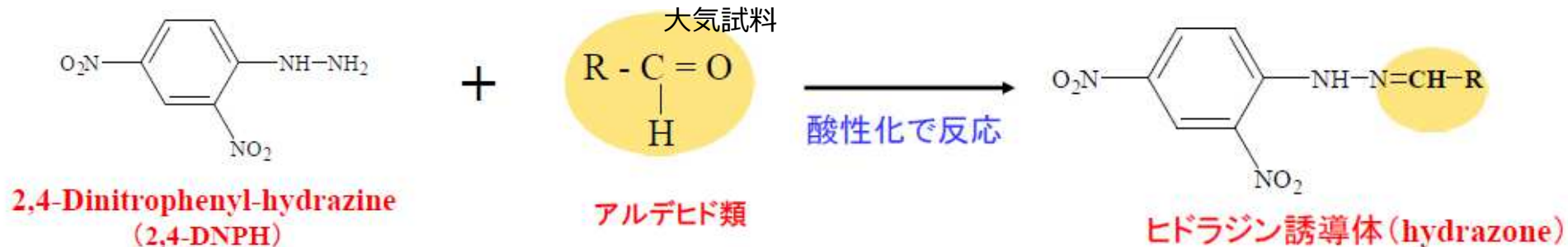
成分名	回収率 (%)	成分名	回収率 (%)
Malathon	106	Pyridaphenthion	112
Chrorpyrifos	100	Iprodion	105
Thiobencarb	102	EPN	108
alpha-Endsulfan	105	Piperophos	108
Napropamide	114	Anilofos	109
Flutolanil	111	Bifenox	108
Mepronil	119	Pyriproxyfen	112
Thenylchlor	115	Cafenstrole	119
Pyributicarb	114	Ethofenprox	112



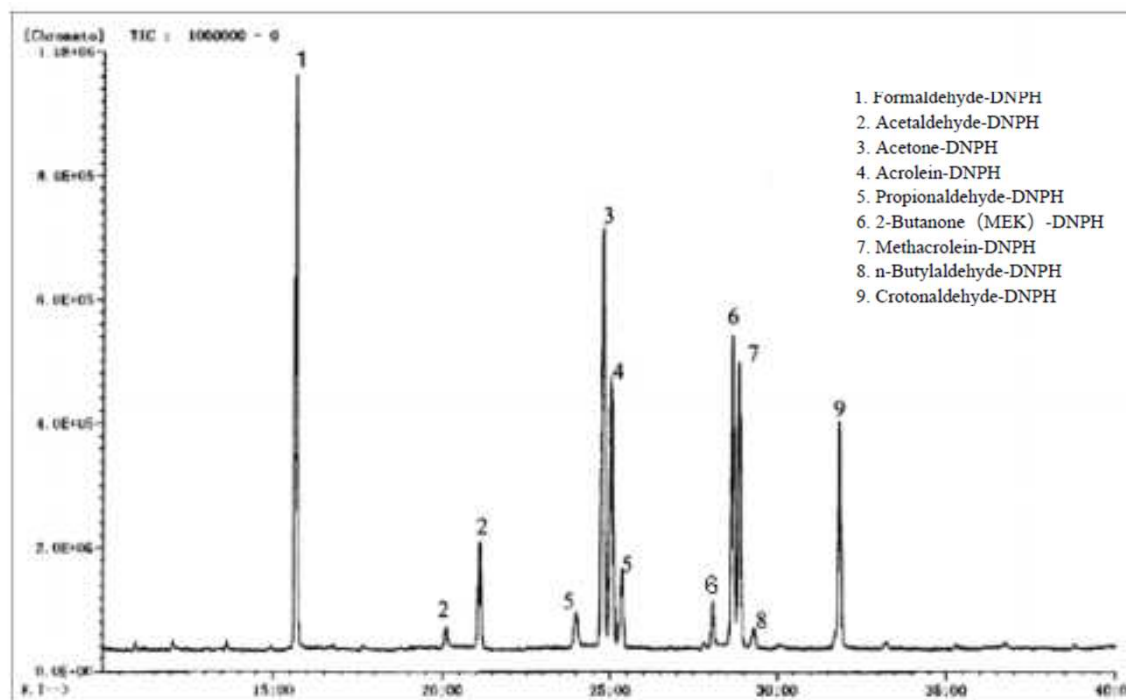
気相中物質の固相抽出事例

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-

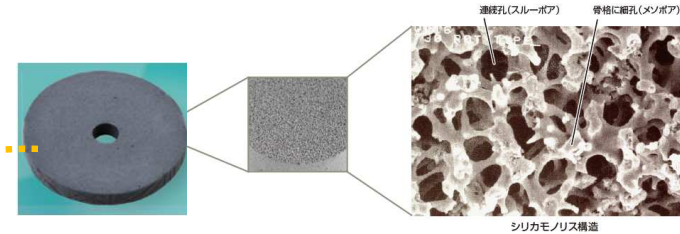


System : GC/MS
 Column : InertCap 1
 0.25mmI.D.×30m df=0.4μm
 Column Temp. : 50℃→20℃/min→190℃ (13min Hold)→3℃/min→250℃
 Carrier Gas : He 70kPa
 Injection : Splitless 1μL
 250℃
 Detection : MS Scan
 Sample : each 3mg/L

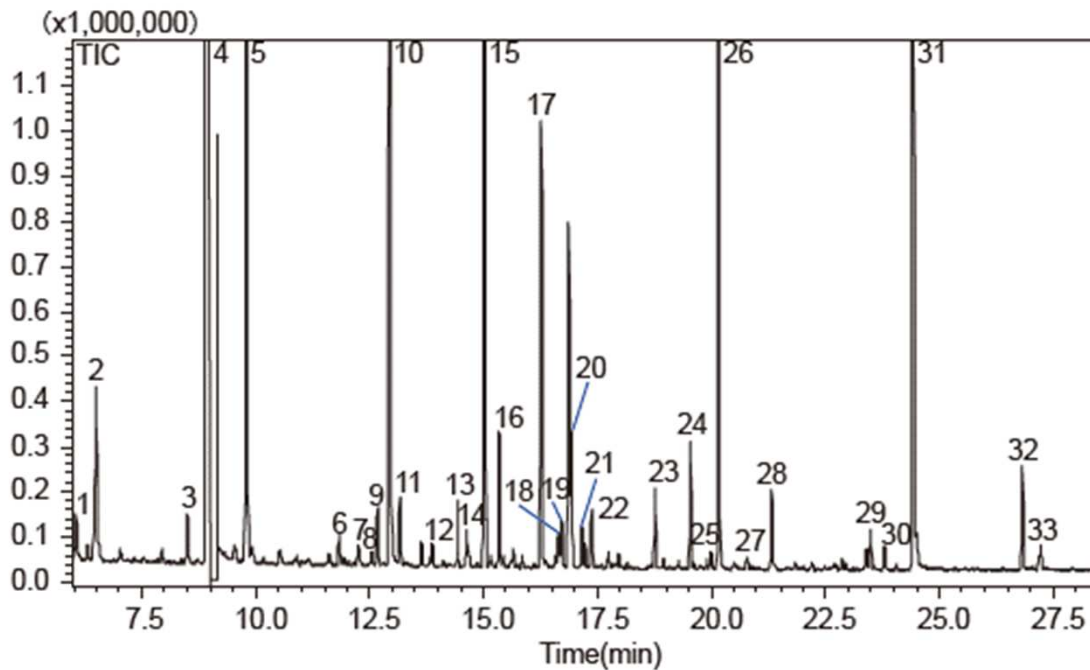


シリカモノリス固相材による香気成分の捕集

-赤ワイン中香気成分の捕集・分析-



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

まとめ

必要とされる「前処理」とは？

「分析**目的**」を達成するために、

「何らかの前処理が**必要**」なときがあります。

『どのような前処理が要求されているのですか？』

- ✓ どんな成分？・どれくらいの成分数？
- ✓ どのくらいの精製度が必要ですか？
- ✓ どのくらいの精確性・信頼性が必要ですか？
- ✓ どれくらいの実用性・迅速性が必要ですか？
- ✓ 決められた方法？ 独自法でも良い？

「なにをしたい」のですか？



固相抽出カラム法は、その要求事項（～したい）を達成するための一つの手法となり得ますか？

いろいろな手法の「選択肢」を知る事が大事です！