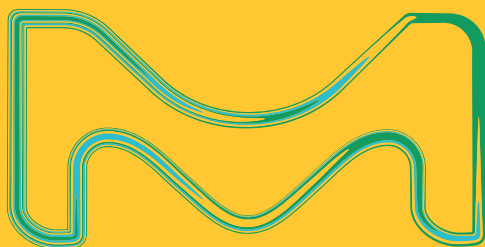


第382回ガスクロマトグラフィー研究懇談会講演会

# SPME (固相マイクロ抽出) の概要と 新製品について



メルク株式会社  
シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社  
ライフサイエンス  
ソリューションサイエンティスト事業部  
分析製品担当：佐々木豊  
[yutaka.sasaki@merckgroup.com](mailto:yutaka.sasaki@merckgroup.com)

**Supelco**<sup>®</sup>  
Analytical Products

# Agenda

MERCK

1

**SPME（固相マイクロ抽出）とは？**  
仕組み・操作方法について

2

**SPMEファイバー**  
構造・種類・特長

3

**SPMEの新しい製品について**

**Supelco®**  
Analytical Products

01

# SPME 固相マイクロ抽出とは？

# SPME 固相マイクロ抽出 とは？

## はじめに



## SPME(Solid Phase Micro Extraction)の歴史と実績

- SPMEは、カナダのウォータールー大学 J.Powlisyan教授とそのグループにより開発された手法
- 1993年、特許取得と共に、Supelcoから実用製品化
- 2011年、上水試験方法のカビ臭測定法として公定法に採用
- 多くの分野でご利用いただき、その研究発表も豊富
- 品質管理の現場でも数多くご利用いただき歴史と実績がある

迅速・簡便に試料を抽出し、高感度でGC測定できる

# SPME 固相マイクロ抽出 とは？ はじめに

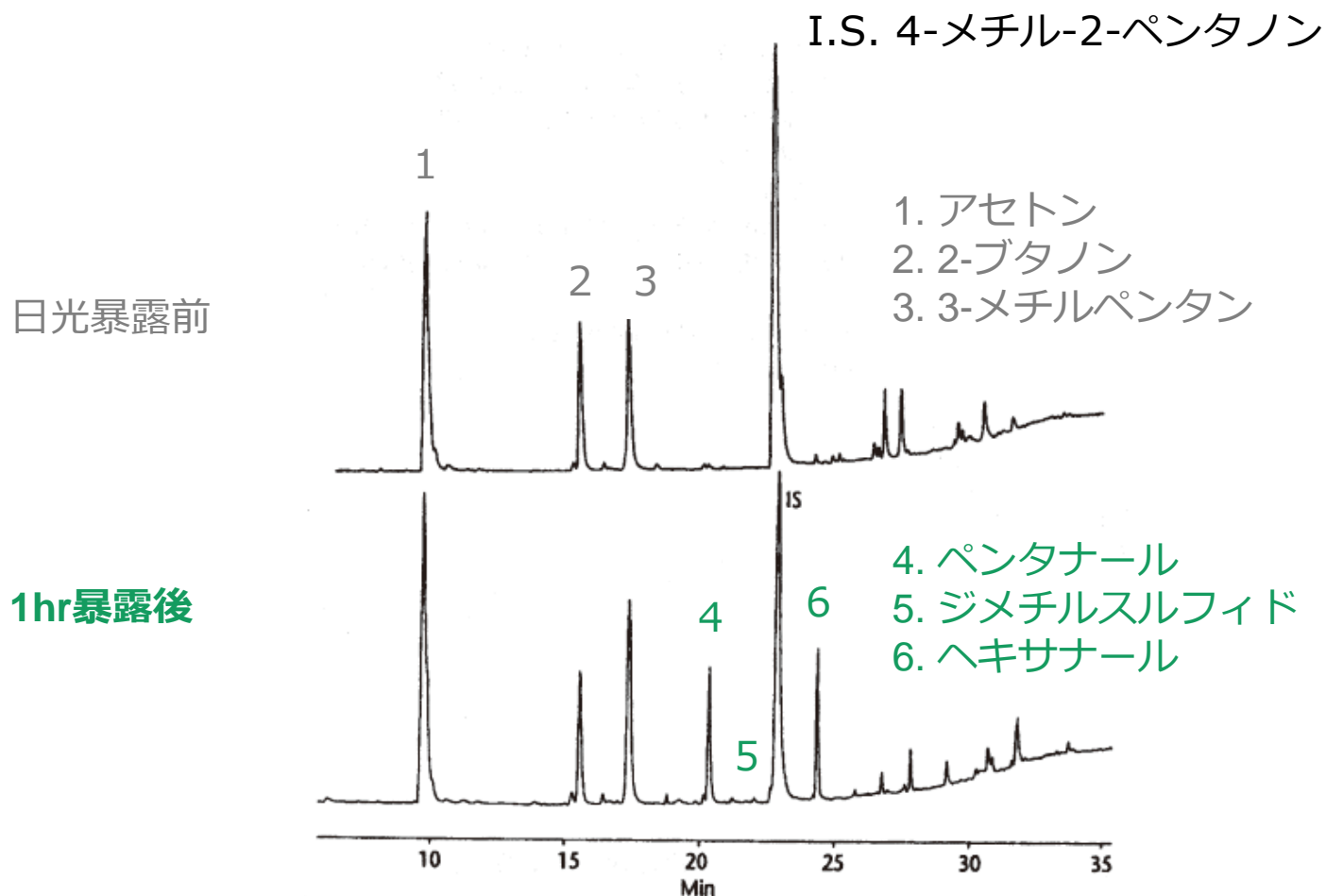
## Applications for SPME / Target Markets



長い歴史の中で、多くの分野でご活用いただている

# SPME 固相マイクロ抽出 とは？ はじめに

## 日光暴露によるミルクの劣化（異臭）



### 【測定条件】

Sample	2%ミルク(希釈) 3g
IS	67ppb
SPME Fiber	PDMS/Carboxen
Extraction	15min at 45°C · HS
Column	Supel-Q PLOT
INJ	Suplitless, 2min
Det.	MS-MS, 33-330m/z

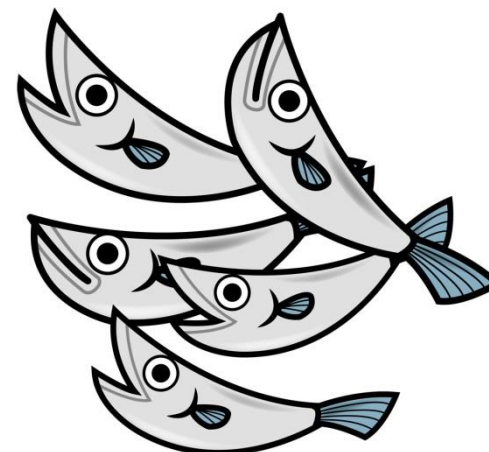


# SPME 固相マイクロ抽出 とは？

はじめに

におい・嗅覚閾値 嗅覚を起こすために必要な匂いの最小濃度

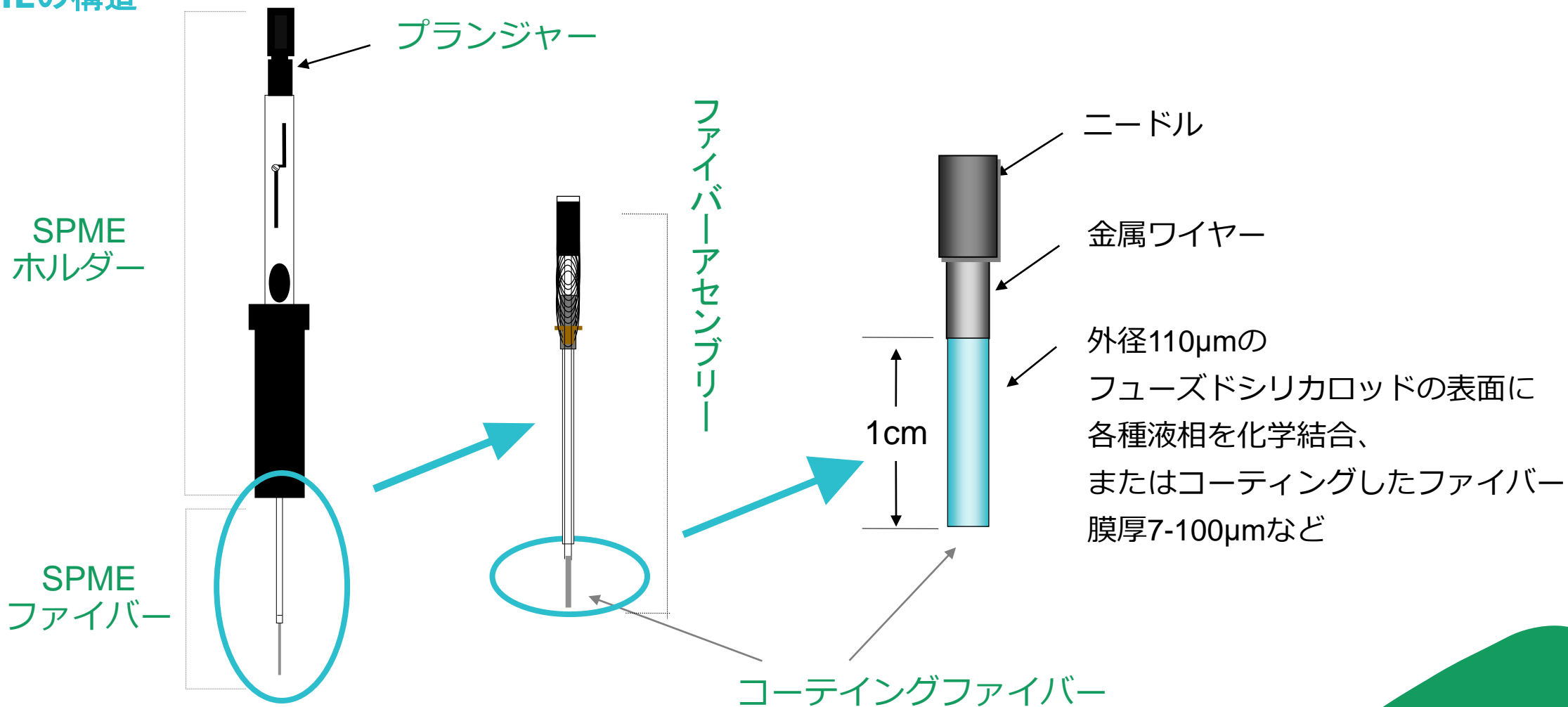
No	物質	閾値 (ppm,v/v)	概要
1	アセトン	42	溶媒
2	メチルアルコール	33	溶媒
3	エチルアルコール	0.52	溶媒
4	ホルムアルデヒド	0.5	アルデヒド
5	アセトアルデヒド	0.0015	アルデヒド
6	メチルメルカプタン	0.00007	卵の腐敗臭
7	エチルメルカプタン	0.0000087	卵の腐敗臭
8	酢酸	0.006	家畜の悪臭
9	n-酪酸	0.00019	家畜の悪臭
10	n-吉草酸	0.000037	家畜の悪臭
11	トリメチルアミン	0.000032	魚の腐敗臭
12	アンモニア	1.5	尿・糞便臭
13	インドール	0.0003	尿・糞便臭
14	ジオスミン	0.0000065	かび臭



出典  
公益社団法人におい・かおり環境協会  
日本環境センター所報(1990),17,P.77

# SPME 固相マイクロ抽出 とは？ 仕組みについて

## SPMEの構造

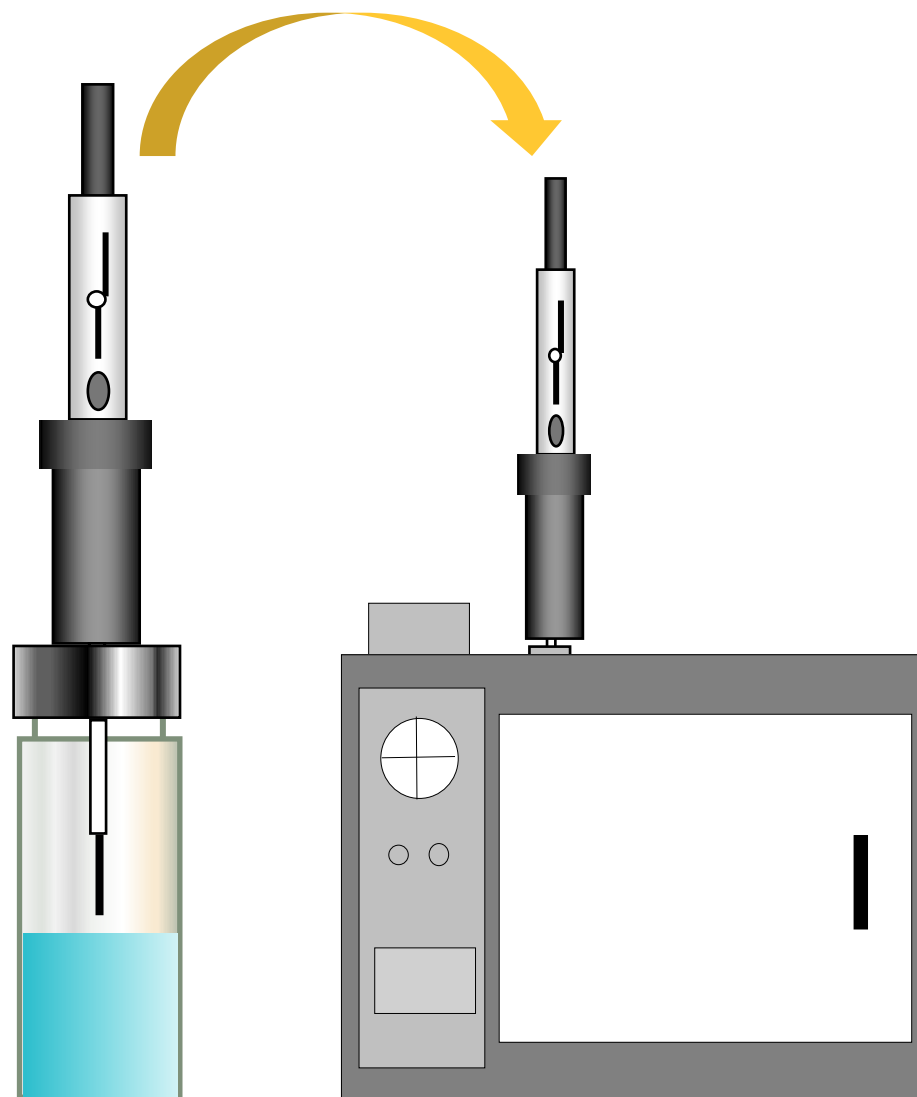




## SPME 固相マイクロ抽出 とは？ 仕組みについて

### 簡単操作で高感度

- ✓ 密閉容器の中で抽出
- ✓ 溶媒は必要なし
- ✓ GCへ全量注入で高感度

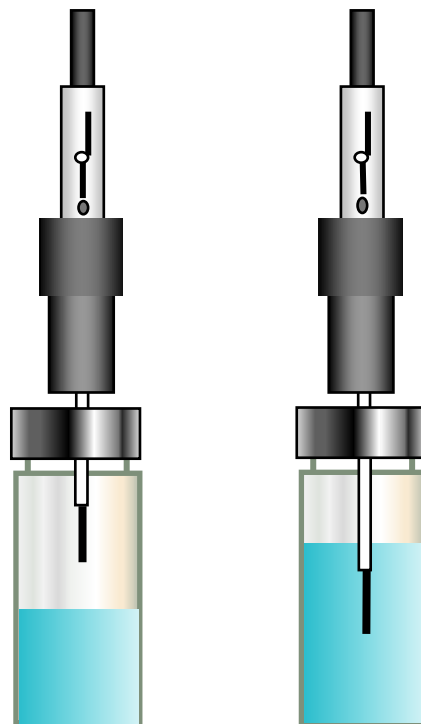


# SPME 固相マイクロ抽出 とは？ 仕組みについて

## 目的に応じた抽出方法

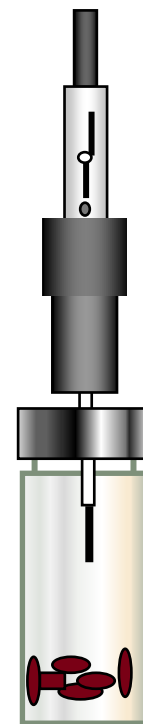
- ✓ 試料容器は問わない
- ✓ 試料形態も問わない
- ✓ チャンバー中のリンゴでもOK

溶液サンプル



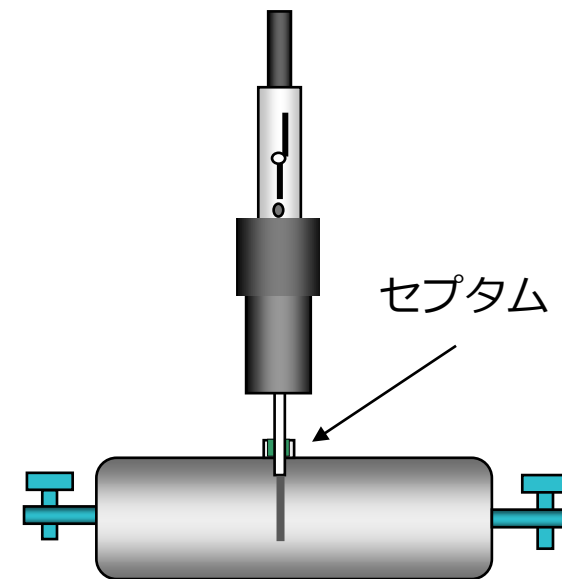
ヘッドスペース法 浸漬法

固体サンプル



ヘッドスペース法

気体サンプル

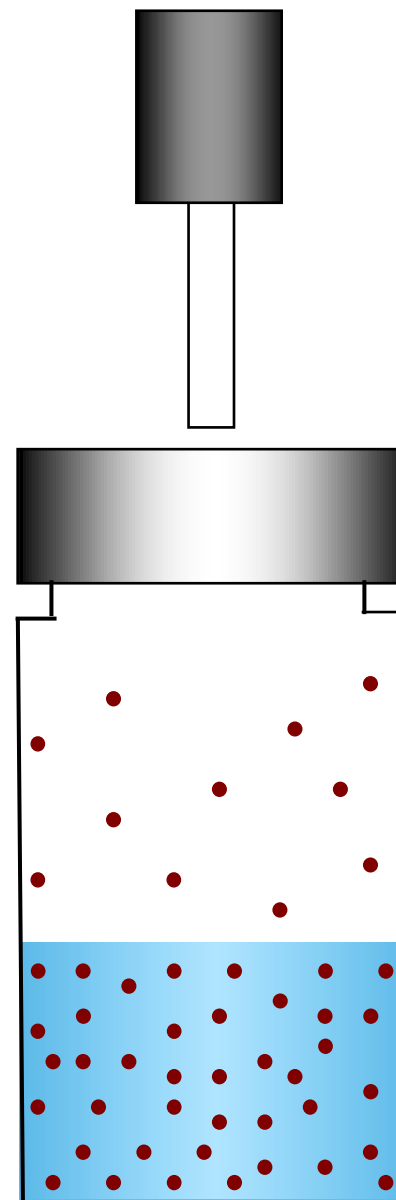
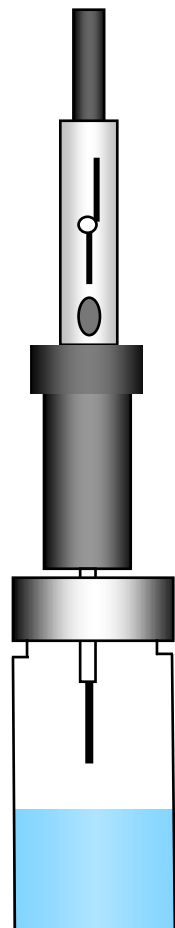


真空採取ビン

# SPME 固相マイクロ抽出 とは？

操作方法 抽出・濃縮

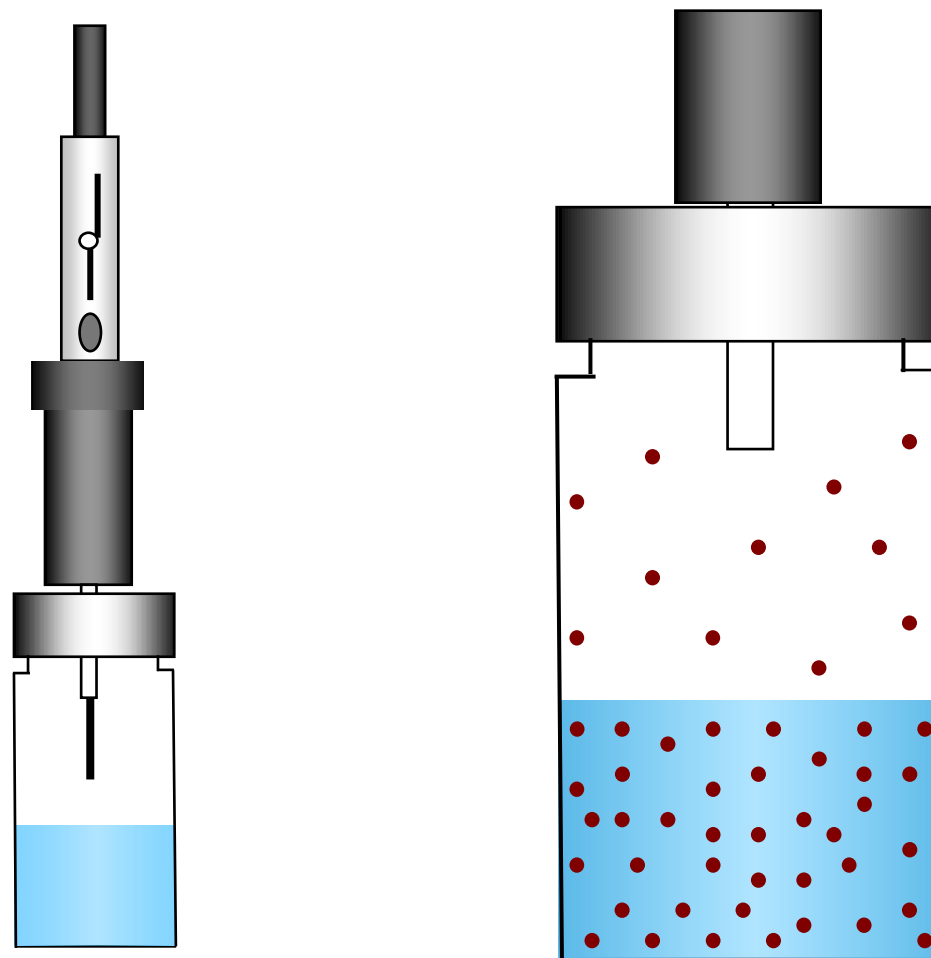
バイアルにニードルを挿入



# SPME 固相マイクロ抽出 とは？

操作方法 抽出・濃縮

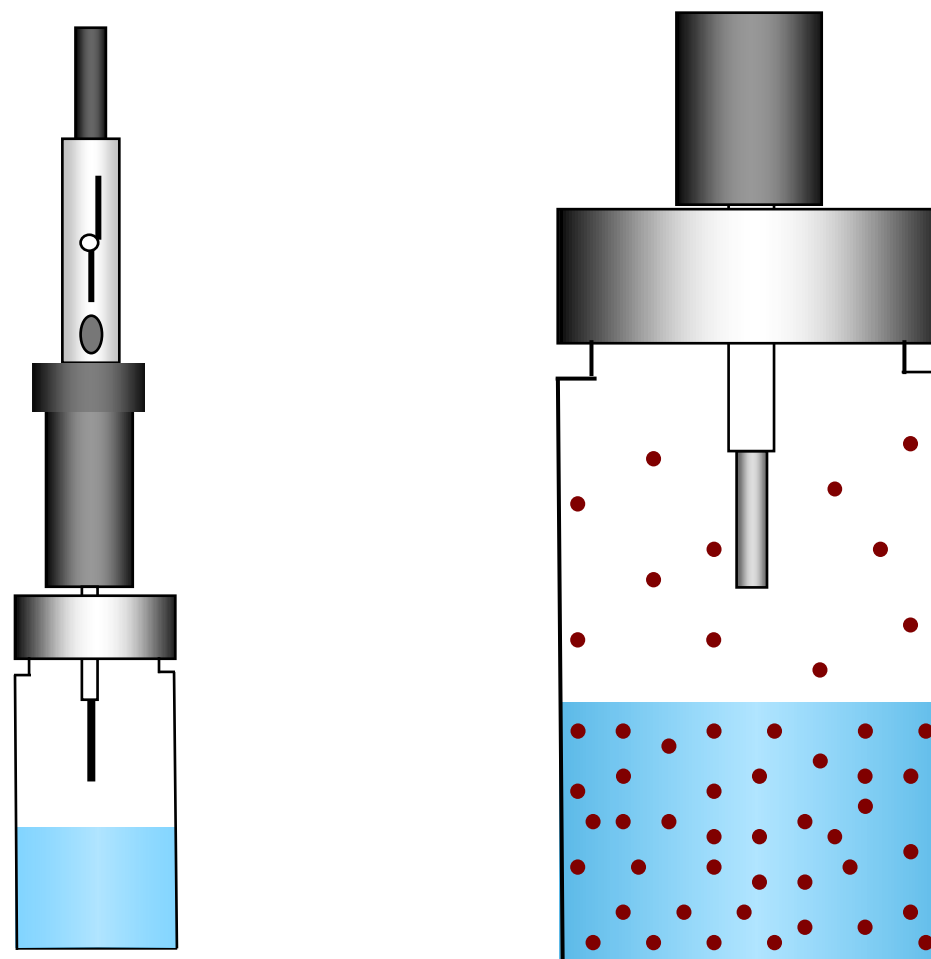
ニードルアジャスターで調整



# SPME 固相マイクロ抽出 とは？

操作方法 抽出・濃縮

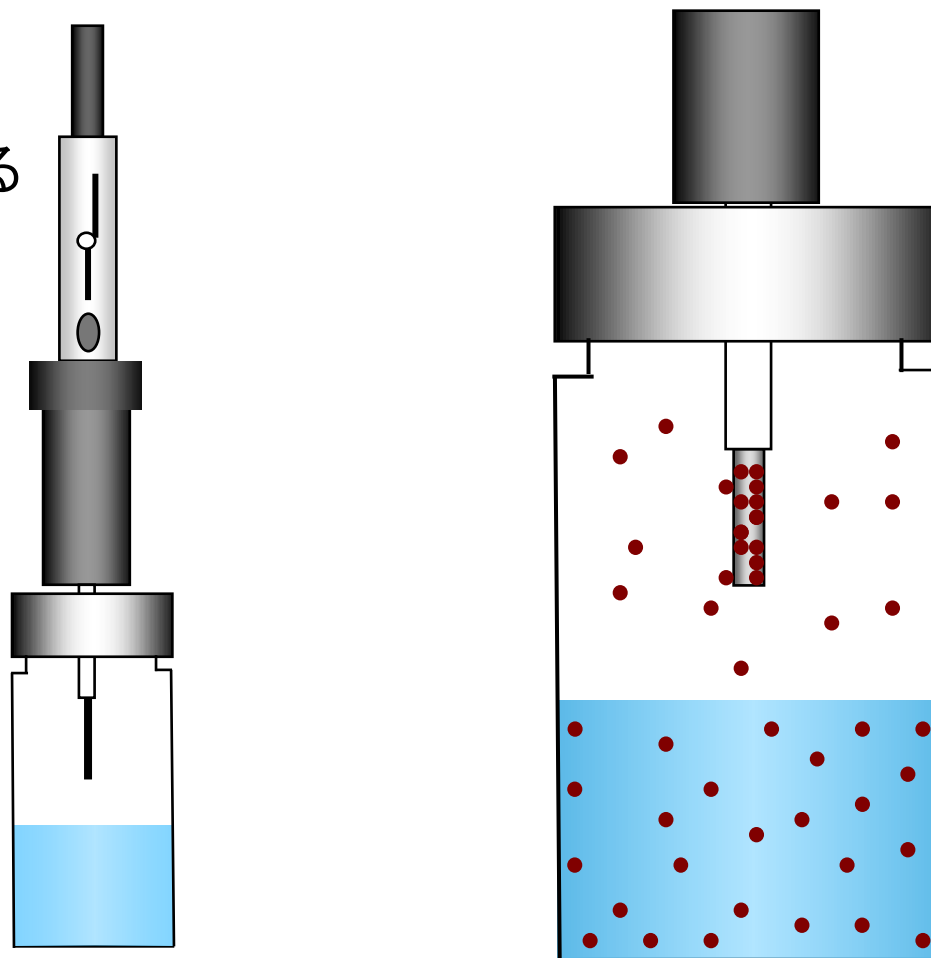
ファイバーを露出



# SPME 固相マイクロ抽出 とは？

操作方法 抽出・濃縮

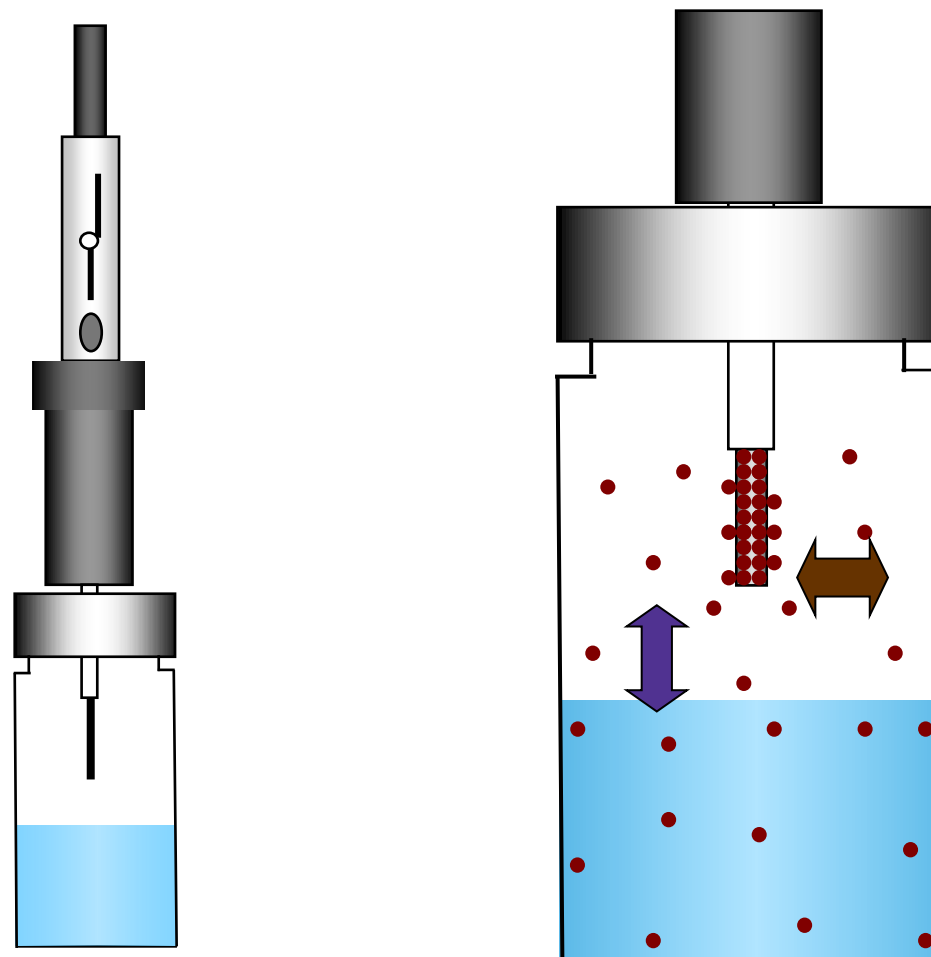
時間とともに、  
ファイバーへ抽出・濃縮される



# SPME 固相マイクロ抽出 とは？

操作方法 抽出・濃縮

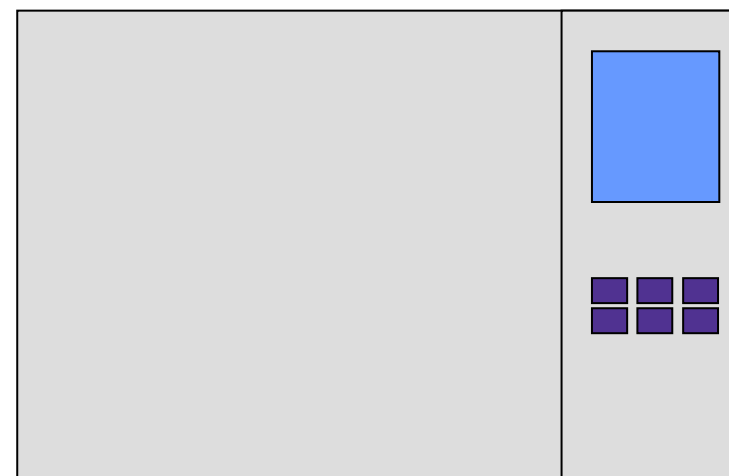
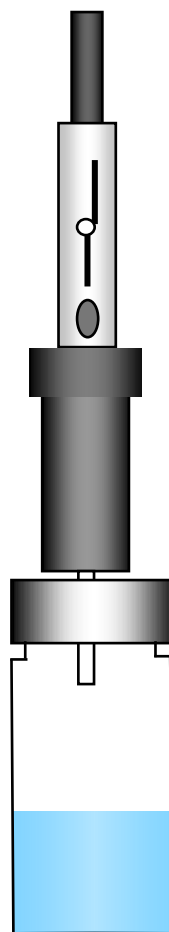
ファイバーの液相、気相、  
試料濃度が平衡に達したら  
抽出終了



# SPME 固相マイクロ抽出 とは？

## 操作方法 脱離・分析

ファイバーを収納

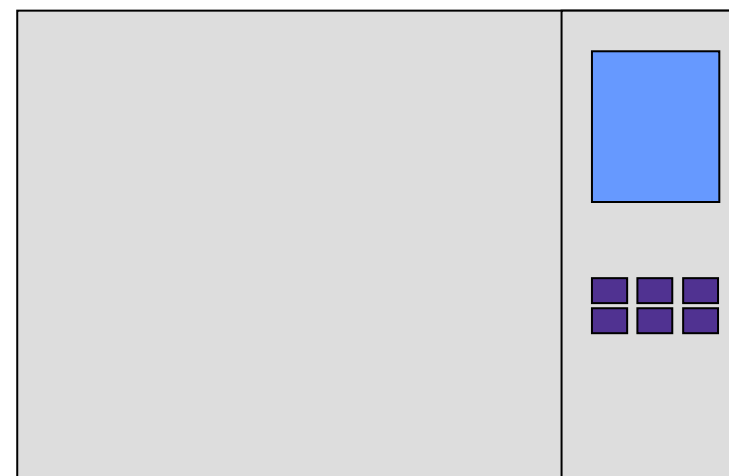
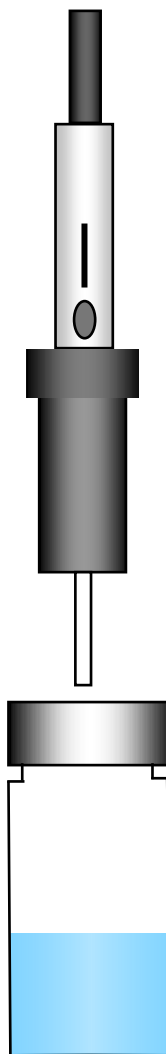




# SPME 固相マイクロ抽出 とは？

操作方法 脱離・分析

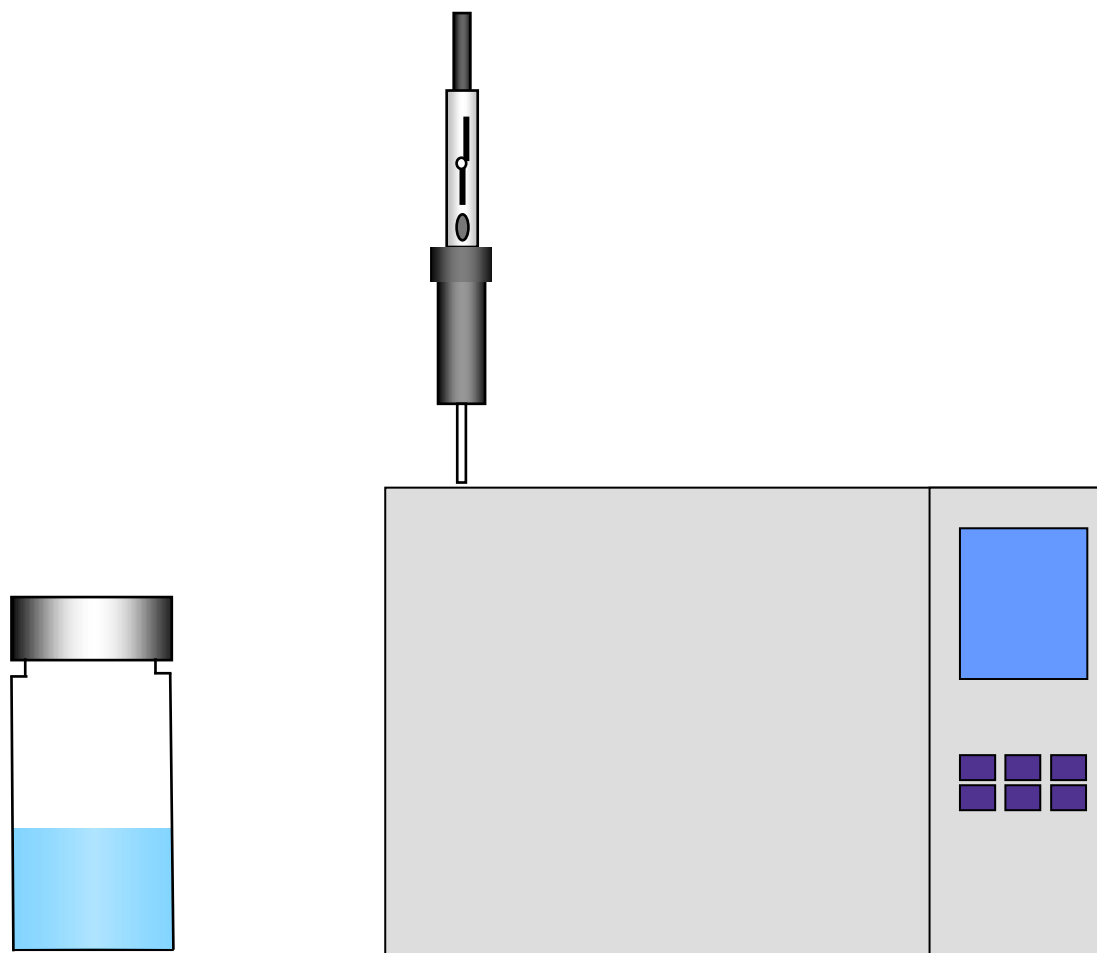
バイアルからニードルを  
引き抜いて



# SPME 固相マイクロ抽出 とは？

## 操作方法 脱離・分析

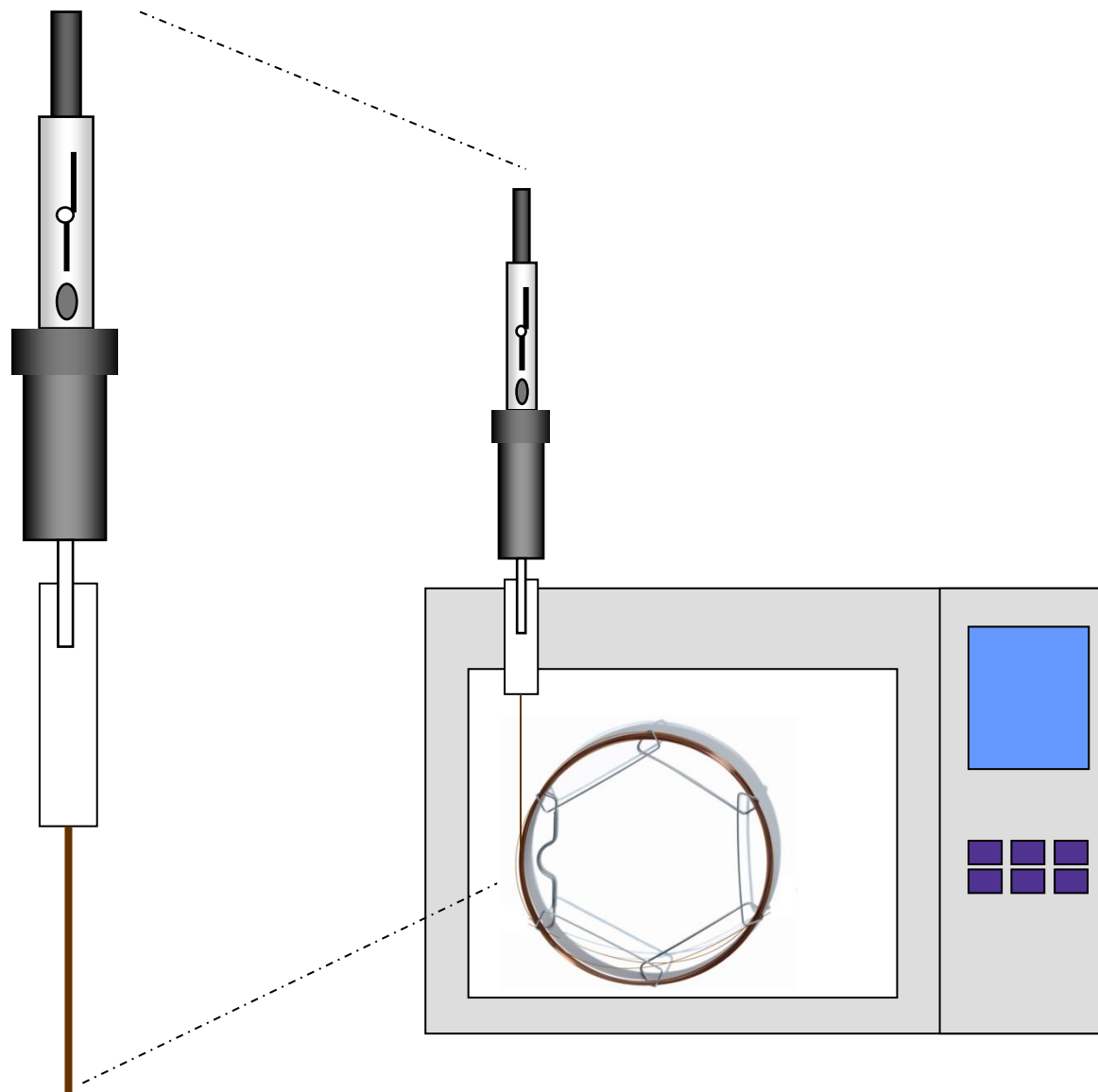
GCへ導入



# SPME 固相マイクロ抽出 とは？

操作方法 脱離・分析

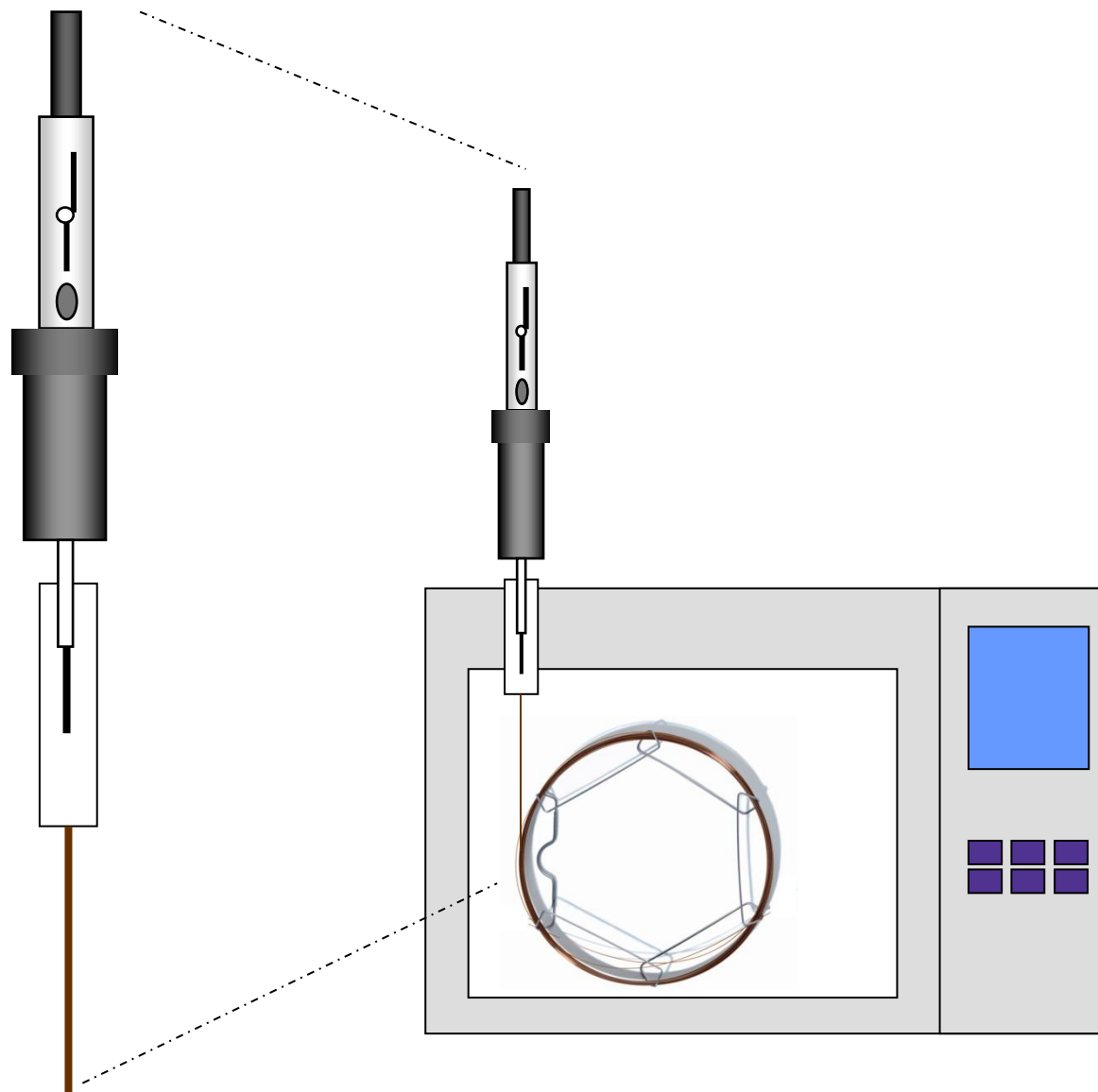
GCへニードルを挿入



# SPME 固相マイクロ抽出 とは？

操作方法 脱離・分析

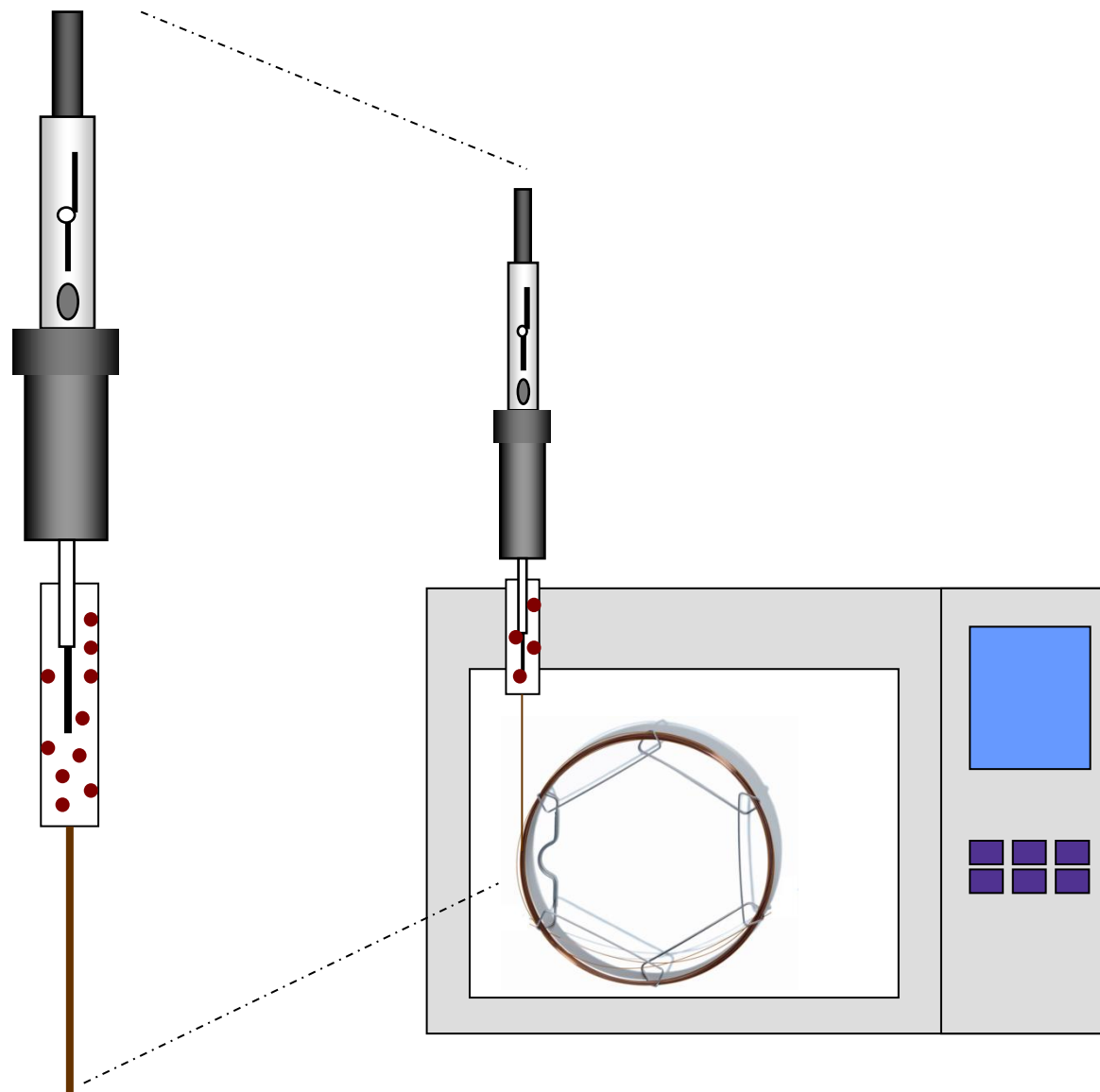
ファイバーを露出



## SPME 固相マイクロ抽出 とは？

操作方法 脱離・分析

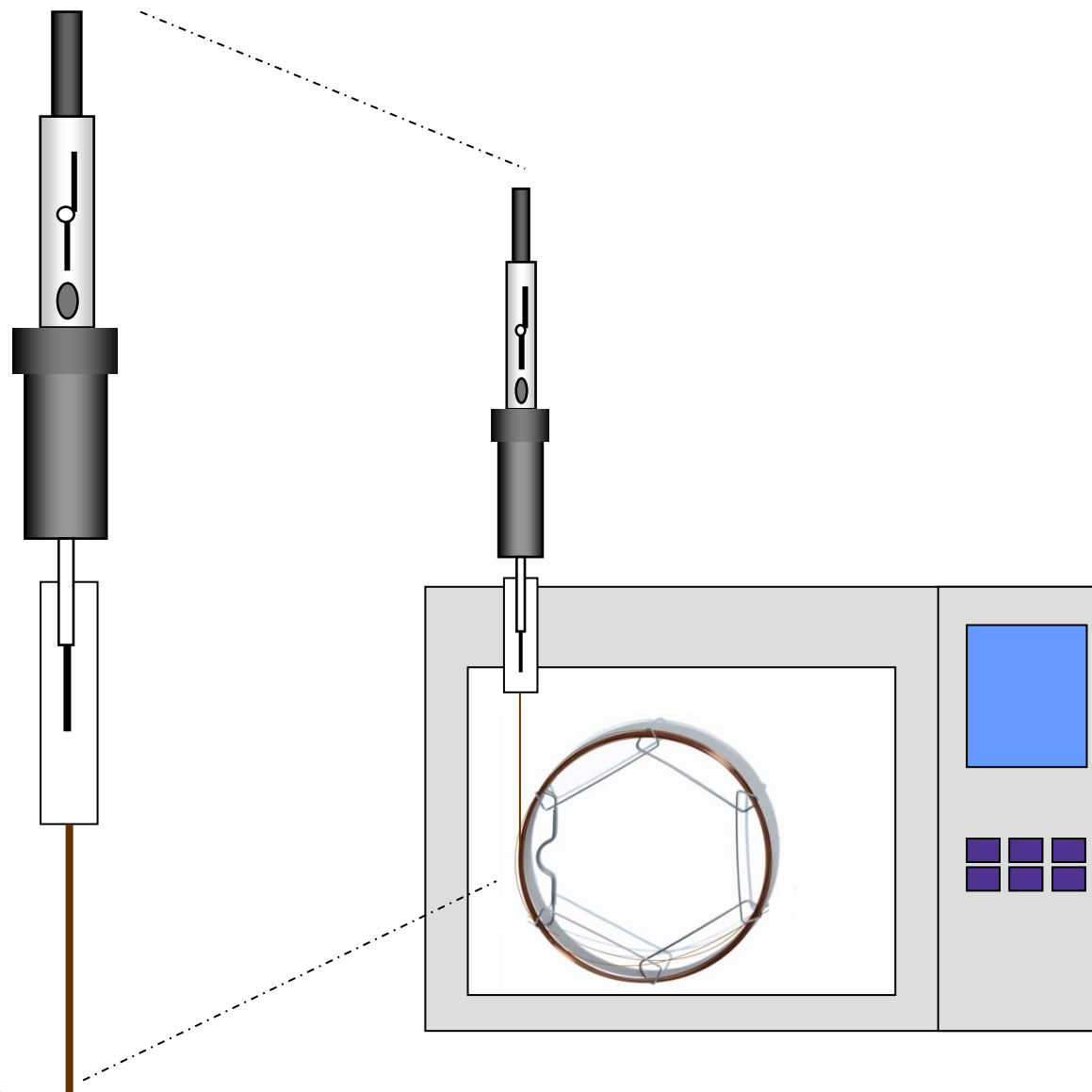
SPMEで濃縮した試料は  
GC注入口の温度で  
全量が加熱脱離される



## SPME 固相マイクロ抽出 とは？

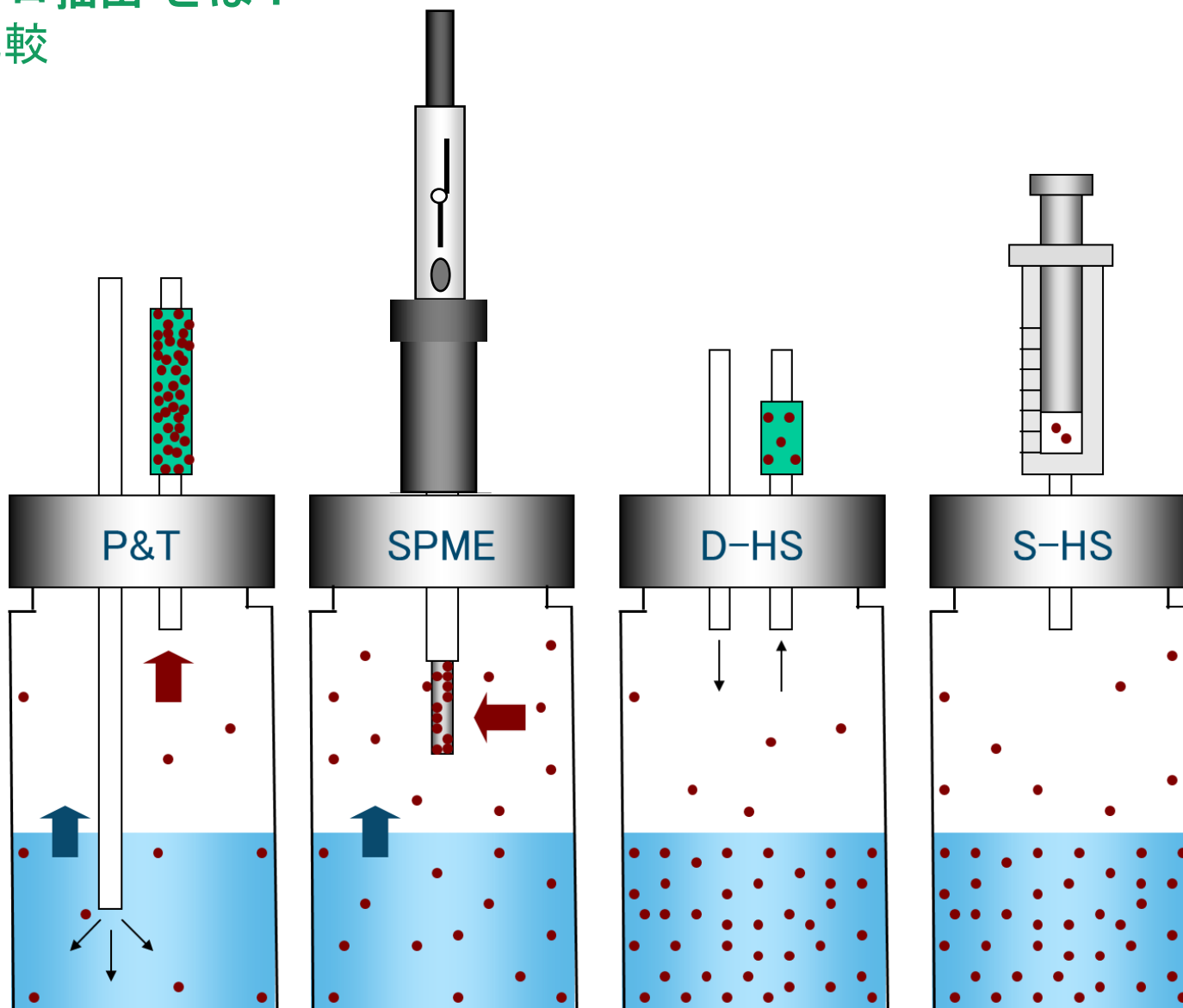
操作方法 脱離・分析

SPMEで濃縮した試料の  
GC注入が終了



# SPME 固相マイクロ抽出 とは？

## P&T、HS法との比較



## SPME 固相マイクロ抽出 とは？

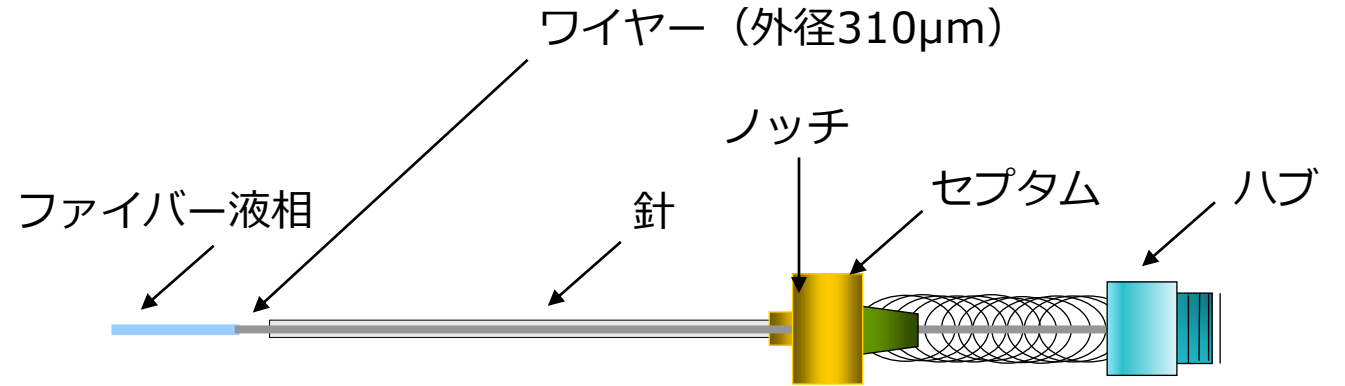
### P&T、HS法との比較

	P&T法	SPME法	HS法
装置構成	複雑	単純	単純
装置費用	高価	安価	安価
運転コスト	高価	安価	安価
操作性	複雑	単純	個人差
時間	30～120分	<b>30～45分</b>	30分
低沸点物質	適応	適応	適応
中・高沸点物質	適応	適応	困難
濃縮効果	あり	あり	なし
定量限界	ppb	<b>ppt</b>	ppm
精度	1～20%	<b>1～12%</b>	大きく変動



## 02 SPMEファイバー

# SPME ファイバー ファイバーの構造



## ファイバー種類

- ✓ バネ無しは、オートサンプラー用
- ✓ ハブ色と形状でファイバー種別を判別
- ✓ ノッチ形状で針ゲージを判別

真鍮部が円筒型：24 ゲージ (0.57mm φ針外形)

真鍮部がノッチ型：23 ゲージ (0.65mm φ針外形)

マニュアル用 (バネ付き)

オートサンプラー用 (バネ無し)

ハブ形状

円筒ハブ      ノッチハブ

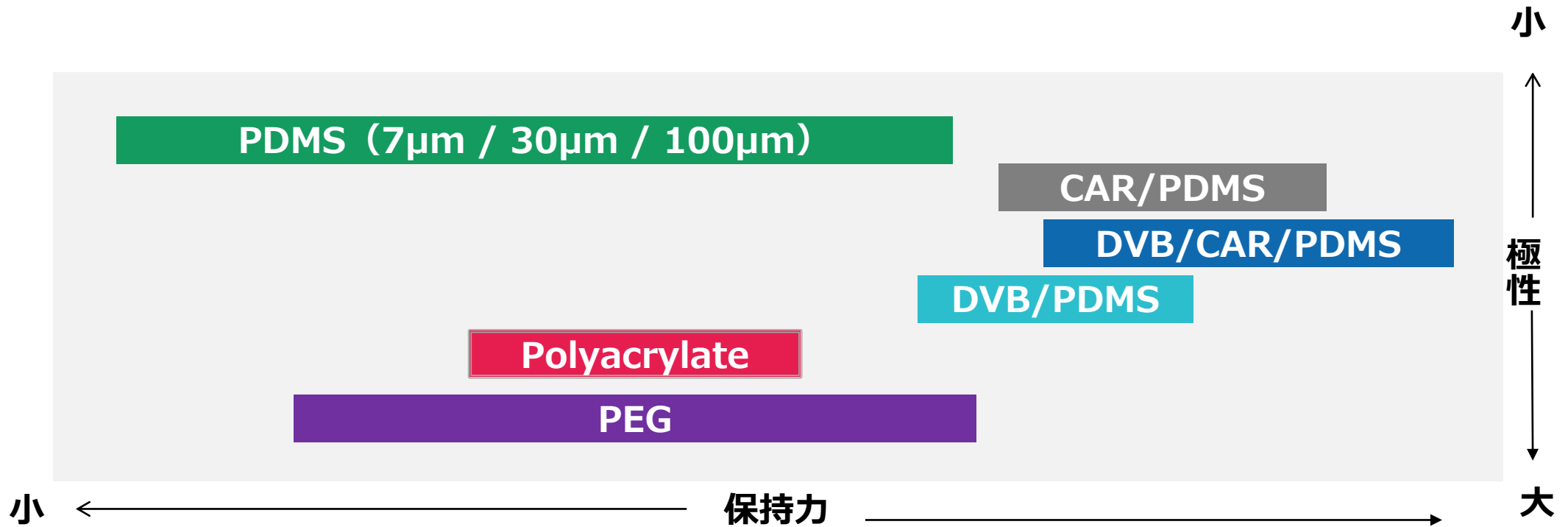
- ホルダーの識別  
バネのあるのがマニュアルホルダー用です。
- ゲージ (針径) の識別  
真鍮部がノッチ型 (溝あり) は、23 ゲージ針です。
- ファイバーの識別  
プラスチック部のハブ色と形状を下記表に照らし合わせて判別します。

# SPME ファイバー

## ファイバーの種類と特長

ファイバー名	膜厚	pH範囲	参考用途例	
			対象例	分子量例
PDMS	7μm	2~11	無極性高分子化合物	125-600
	30μm	2~11	無極性半揮発性化合物	80-500
	100μm	2~10	揮発性化合物	60-275
Polyacrylate	85μm	2~11	半揮発性化合物	80-300
DVB/PDMS	65μm	2~11	揮発性化合物	50-300
StableFlex DVB/PDMS	65μm	2~11	アミン、芳香族ニトロ化合物	
StableFlex DVB/Carboxen/PDMS	50/30μm	2~11	C3-C20揮発性化合物	40-275
Carboxen/PDMS	75μm	2~11	ガス状および低分子化合物	30-225
StableFlex Carboxen/PDMS	85μm	2~11		
PEG	65μm	2~9	アルコールなどの極性化合物	40-275

# SPME ファイバー ファイバーの種類と特長



- ✓ PDMSは高沸点化合物に有用
- ✓ CARはカーボン系担体で保持が強い
- ✓ DVBは樹脂系担体で保持が強い (極性化合物に有用)
- ✓ PEGは極性化合物に有用

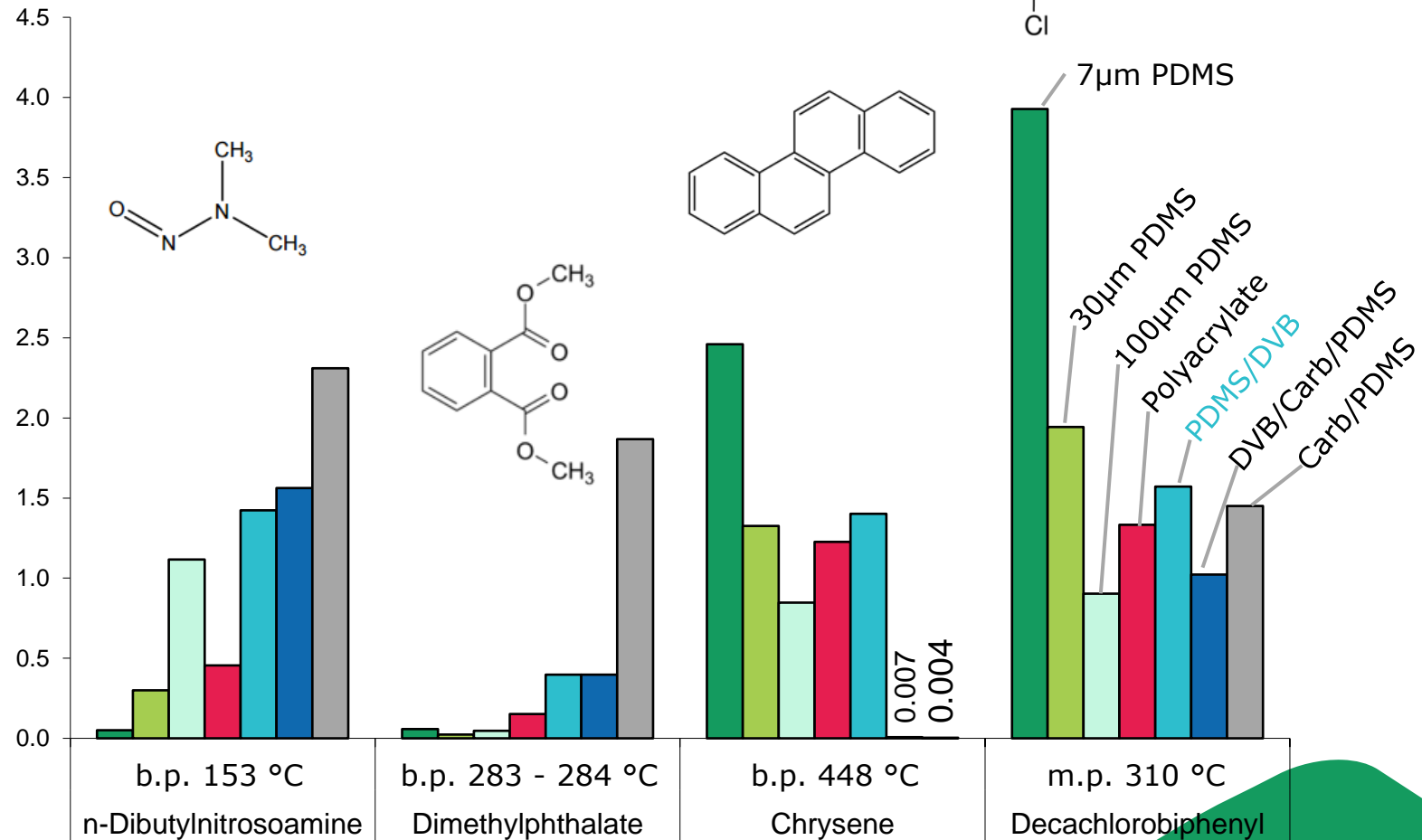
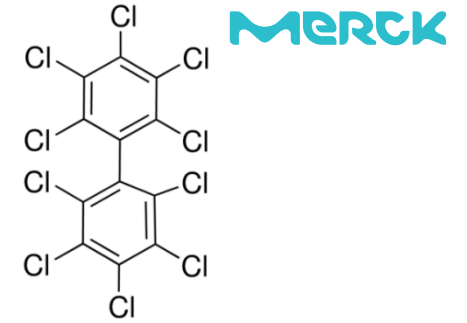
# SPME ファイバー

## ファイバーの種類と特長

### ファイバー種類と感度 疎水性化合物

- ✓ 高沸点化合物は薄膜PDMSが有意
- ✓ カーボン系は平面構造の多環芳香族の脱離が困難
- ✓ 4成分をバランス良く捕集できたのは
  - PDMS/DVB

サンプル: 各75 ppb/25% NaCl  
 0.05M リン酸バッファー  
 抽出 : 直接浸漬法、30 min 攪拌  
 脱離 : 3 min、at 260-310°C.  
 カラム : PTE-5  
 30m x 0.5mm x 0.25µm

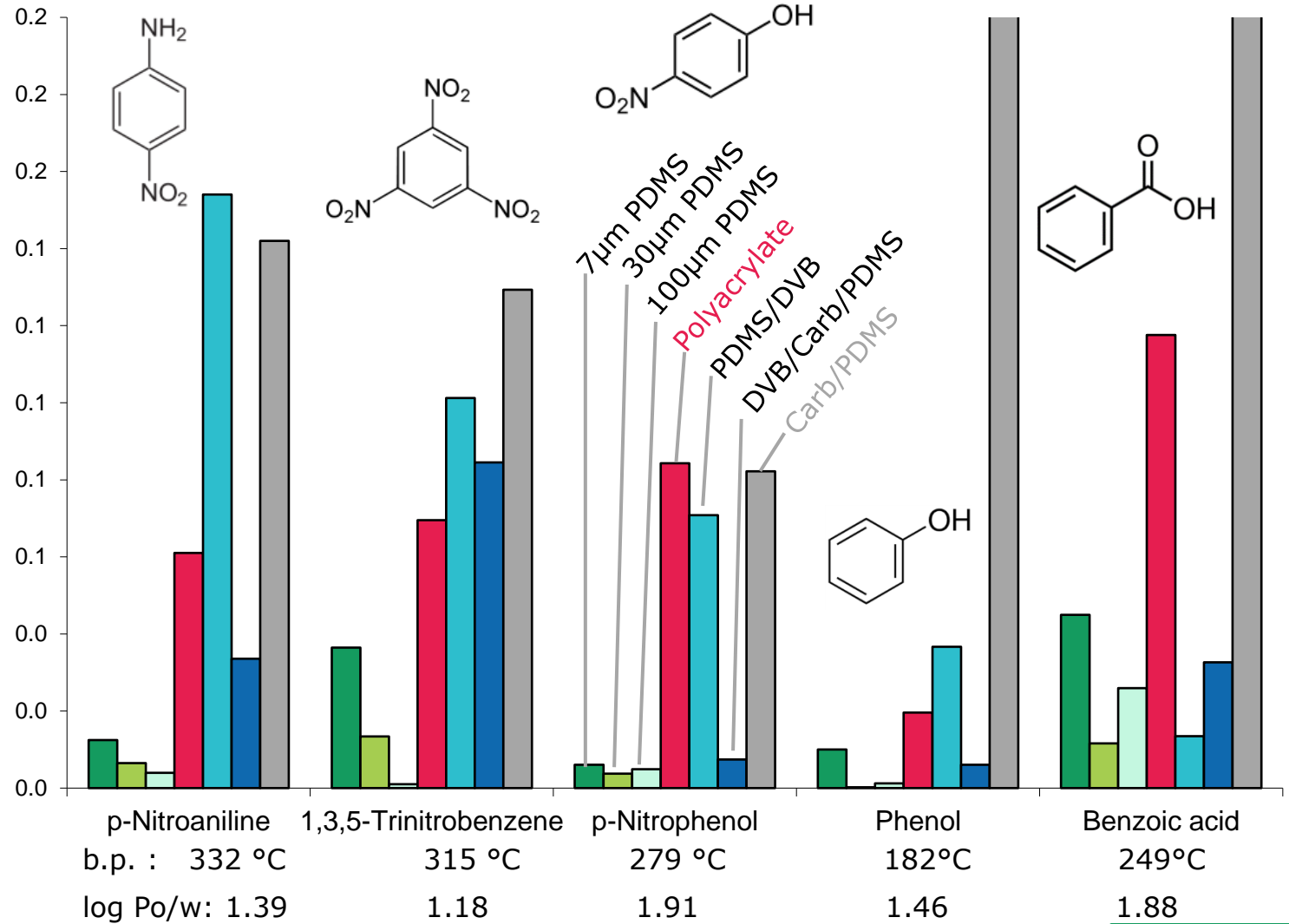


# SPME ファイバー ファイバーの種類と特長

## ファイバー種類と感度 極性化合物

- ✓ PDMSは極性化合物に低感度
- ✓ 5成分をバランス良く捕集できたのは
  - Carb/PDMS
  - ポリアクリレート

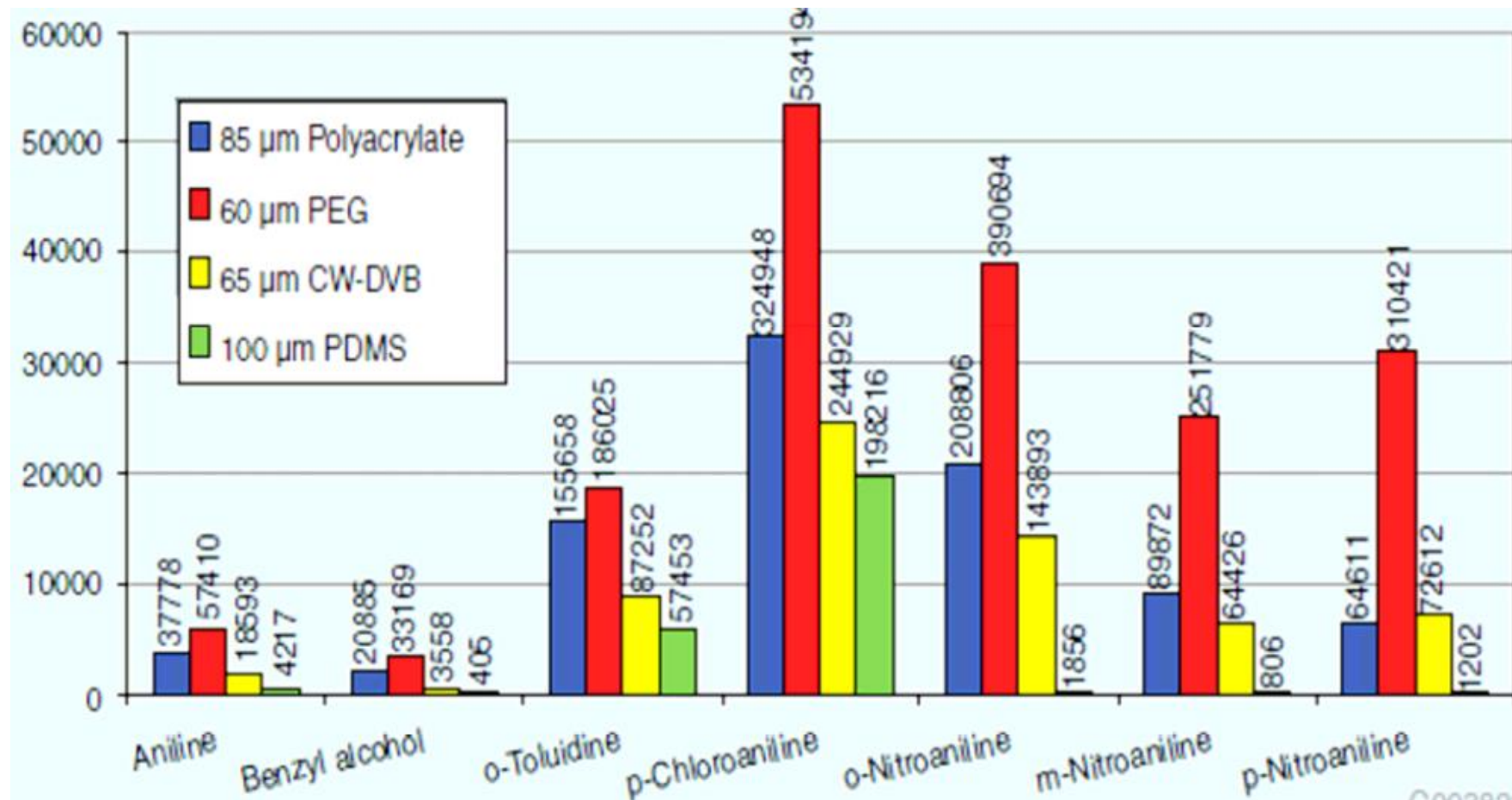
サンプル: 各75 ppb/25% NaCl  
 0.05M リン酸バッファー  
 抽出: 直接浸漬法、30 min 攪拌  
 脱離: 3 min、at 260-310°C.  
 カラム: PTE-5  
 30m x 0.5mm x 0.25µm



# SPME ファイバー ファイバーの種類と特長

## PEGファイバーの特長

- ✓ 高極性化合物に最適
- ✓ アニリン
- ✓ アルコール



03

**SPME**

**新しい製品について**

**Supelco®**

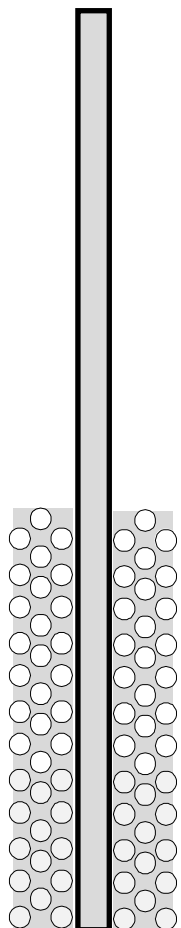
Analytical Products



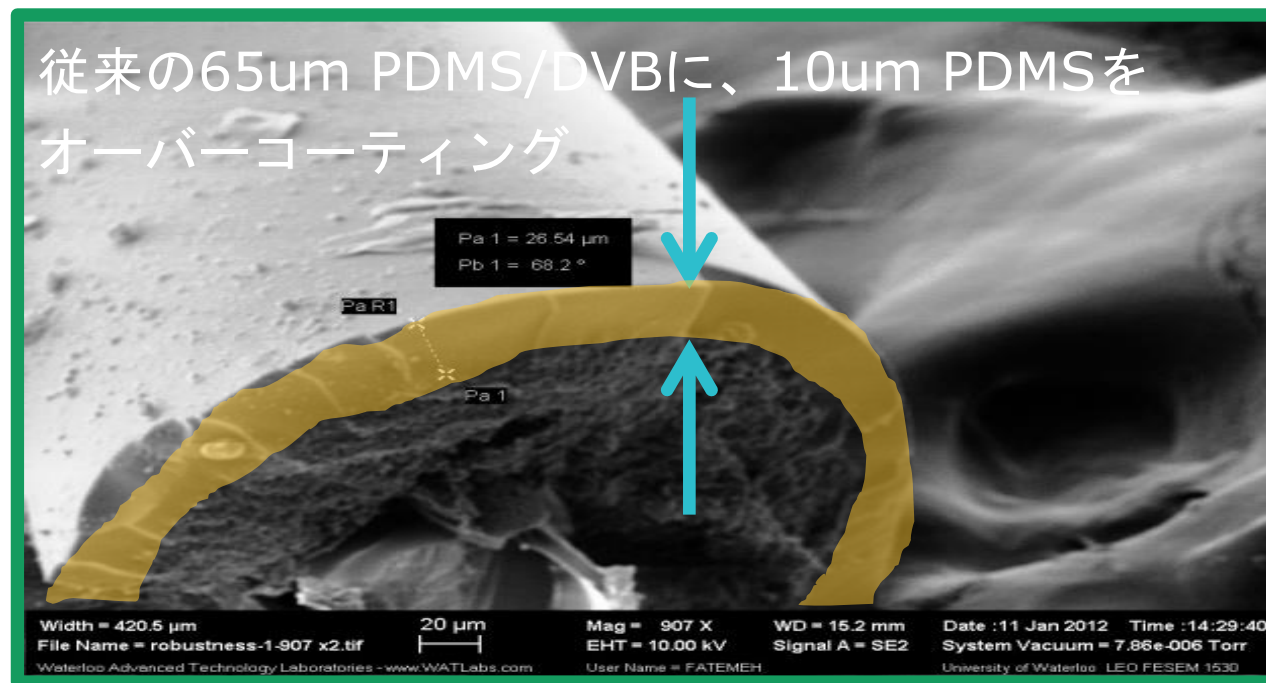
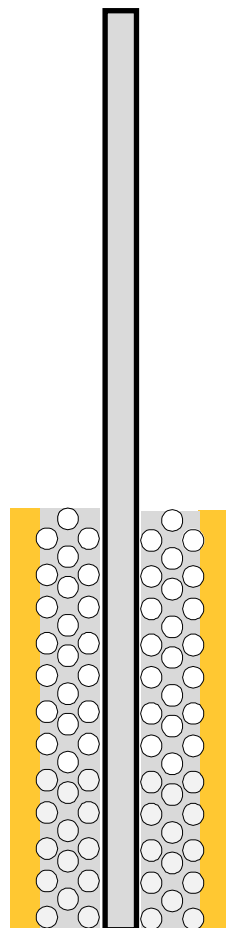
# SPMEの新しい製品について

## Over Coated (表面保護処理) ファイバー PDMS/DVB

従来製品



Over Coted



製品名

SPME-OC ファイバー、PDMS/DVB 3 本入り膜厚 75 µ m  
(65 µ m+10 µ m OC)、23 ゲージ

カタログ番号

57439-U

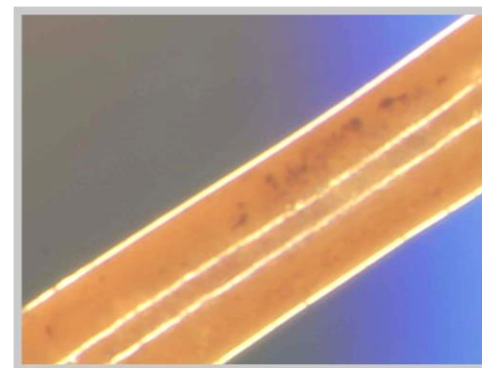
## SPMEの新しい製品について

### Over Coated (表面保護処理) ファイバー PDMS/DVB

- ✓ 分析対象物はオーバーコーティング層を通過する  
(高分子な化合物は通過しにくい)
- ✓ マトリクス成分を寄せ付けない
  - 表面が滑らかに
  - マトリクスの付着が少ない
  - より効率的な洗浄ステップが行える (糖類などの除去)



濾過されていないブドウジュースで  
20回抽出後の従来製品PDMS/DVB



ブドウ果肉全体で 130回抽出後のOver Coated

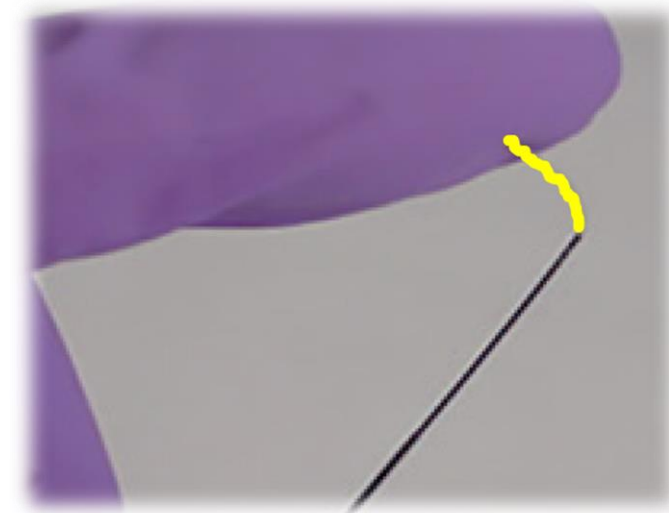
#### Note !

従来製品と比較し、10umのオーバーコート PDMSの作用で、ほとんどの化合物の選択性はわずかに変化、極性化合物の選択性がわずかに低下します

## SPMEの新しい製品について Nitinol-Coreファイバー

### Nitinol-Core

- ✓ 形状記憶と超弾性を持つニッケルチタン合金コア
- ✓ 液相コーティング技術を向上させ、再現性アップ  
(選択性は従来ファイバーと同等)



### SPMEファイバーの進化

Fused Silica : 従来のコアタイプ、他のコアに比べ壊れやすい



Stableflex : フレキシブルな溶融シリカコア、FSに比べ抽出選択性が向上



**Nitinol-Core** : **ファイバー耐久性・再現性の向上**

# SPMEの新しい製品について

## Nitinol-Coreファイバー

再現性の比較：複数のファイバーとの再現性の比較

### PDMS-DVB Coated Fibers

	Isobutyl Acetate	Toluene	n-Butanol	o-Xylene
<b>Nitinol</b>	<b>2.3%</b>	<b>1.7%</b>	<b>1.6%</b>	<b>1.2%</b>
<b>Fused Silica</b>	2.9%	2.7%	2.7%	1.9%

- N = 20 Fibers Nitinol Core
- N = 16 Fibers Fused Silica Core

### Carboxen-PDMS Coated Fibers

	Isobutyl Acetate	Toluene	n-Butanol	o-Xylene
<b>Nitinol</b>	<b>1.0%</b>	<b>1.6%</b>	<b>1.2%</b>	<b>1.8%</b>
<b>Fused Silica</b>	1.5%	2.1%	1.9%	2.3%

- N = 24 Fibers Nitinol Core
- N = 20 Fibers Fused Silica Core

\* 各ファイバーのRSD値の平均

Fiber Coating and Thickness	Fiber Core/ Assembly Type	Hub Description	カタログ番号			
			マニュアルホルダー用 (パネあり)		オートサンプラー用	
			23 Ga*	24 Ga*	23 Ga*	24 Ga*
<b>Carboxen®/Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS)</b>						
75 µm CAR/PDMS	NIT/SS	Black Metallic	57901-U	57904-U	57907-U	57908-U
<b>Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene (PDMS/DVB)</b>						
65 µm PDMS/DVB	NIT/SS	Blue Metallic	57916-U	57921-U	57923-U	57931-U

