

日本のガスクロ 50 年

そとまるかつひこ
ジーエルサイエンス株式会社 外丸勝彦

GC研究懇談会設立 50 年おめでとう御座います。この 50 年の間のクロマトグラフィーの発展はすばらしく、特に装置をはじめ分離カラムや分析手法は著しく進歩し、分析化学の世界が大きく変化してきました。

当社は 1968 年にガスクロ工業株式会社として創業し、当初から GC 用充填剤や消耗品および周辺装置の販売を行ってきました。今年で創立 40 年を迎えましてクロマトグラフィーと共に成長してきた会社であります。

1971 年に「ガスクロマトグラフィーの将来性と今後の発展方向」と題した冊子¹⁾を、東京都立大学の荒木峻先生、東京工業試験所の竹田一郎先生、その他各界の方々に執筆をお願いし作成しました。多くの方々がクロマトグラフィーの用途の拡大や性能の向上を述べられ、まさに現在の発展を予見された内容でした。

クロマトグラフィーの発展を見るのに日本国内の生産高で比較してみますと、昭和 43 年 4 月から 44 年 3 月までの 1 年間（分析機器工業会調べ）のガスクロマト装置は 35.1 億円、液体クロマト装置は 11.6 億円でした。2007 年度の消耗品関係を含めた生産実績は（科学機器年鑑より）GC 関係 257.1 億円、LC 関係 462 億円の市場でした。40 年間で GC 関係の生産高が 7.3 倍 LC 関係の生産高が 39.8 倍の規模に達しており市場が大きく広がったことを示しています。

日本のガスクロ 50 年を語るに当たって、分析の重要部分である分離管など消耗品を中心に振り返ってみたいと思います。

ガスクロマトグラフィーでの分析は、大別して分析の手順としてサンプリング、試料の前処理、クリーンアップ、濃縮などの操作を経て、GC への試料注入、GC カラムでの分離、分離した成分の検出、データ処理の一連の流れで成り立っています。これらの要素技術とその組み合わせによる GC 分析法が今日の発展に大きく貢献しています。

発展の歴史をまず GC 用分離管の進歩で見ましょう。1960 年ごろのガスクロマトグラフ用分離管は、担体に液相（固定相）を塗布しカラムに充填した充填カラムが中心でした。担体は珪藻土が主流で、海外の製品は Johns-Manville 社の Chromosorb、Celite 545、Applied Science 社の Gas Chrom、Analabs 社の Anakrom、Supelco 社の Supelcoport など、国内製品は Shimalite、C-22、Kacelite-B、Diasolid、Uniport などの商品名で市場に供給されていました。現在はフューズドシリカキャピラリーカラムへ需要が移り、充填カラムの市場が大幅に減少して、多くの製品が市場から消滅していき時代の流れを感じます。

1958 年に M. J. E. Golay がキャピラリーカラムの理論を発表し、ゴーレーカラム（開管カラム）として製品化されました。充填カラムが 1000 段/m 程度の理論段数であったものが、キャピラリーカラムでは 2000 段/m の性能で、しかも圧力損失が少なくカラムを長くできるので 10 万段以上もの高理論段数を得ることが可能です。そのため多成分系の試料を分析する石油化学や香料関係の分野で多く使われていました。しかし当時のキャピラリーカラムはステンレス製であり、塩基性化合物や酸性化合物など吸着し易い化合物の分析には使用することはできませんでした。

1960 年に D. S. Desty らによりガラスキャピラリー製造装置が考案され不活性度の高いキャピラリーカラムの実現に近づいてきました。日本では 1970 年台に入って島津製作所よりガラス延伸機が販売され、吸着

の少ないガラス製キャピラリーカラムをユーザーが自作して使用し始めました。当社では1975年に渡辺忠一氏が考案した、ガラスキャピラリーカラムの内面に塩を析出してから液相を塗布したG-SCOTカラムとガラス面に直接液相を塗布したG-WCOTカラムの名称で市場に提供しました。しかし、ガラスは破損し易く取り扱いが不自由であったせいも、思ったより普及が進みませんでした。

1979年にDandenneauらによりフューズドシリカキャピラリーカラムの発表があり、ヒューレットパッカード社より製品が発売されました。当社でも1980年には製造技術を確立しFS-WCOTの名称で販売を開始しております。光ファイバーの技術を応用したフューズドシリカキャピラリーカラムは弾力性があり破損しにくい上、内面への吸着性も少なく使い易い製品として急激に普及し始めました。

また初期のキャピラリーカラムは液相をダイナミック法やスタティック法などにより、壁面へ均一に塗布する物理的にコーティングしたもので、耐久性が悪く耐熱性も低い製品でした。1968年にK. Grobにより化学結合型固定相が提案され、さらに1976年から1986年にかけて不動態化(immobilization)や架橋(cross-linking)の表現で呼ばれる結合相の基礎研究が多数発表されました。1970年頃にキャピラリー用にカスタムメイドされた各種のシリコンポリマーが紹介され、化学結合型液相の下地ができてきました。

当社においては1984年に過酸化剤で液相をクロスリンクした化学結合タイプのキャピラリーカラムを発売しております。

これらの技術を利用して化学結合型製品の種類も増加し、より耐久性と耐熱性も向上しました。この頃になると微粒子をカラム内面にコーティングしたプロットカラムも製品化され市場に出てきました。また内面不活性化処理の技術も進み、高度に不活化したカラムも登場したことから、極性成分や極微量成分の分析など分析対象が大きく広がりました。更に高温分析に使用できるカラムや低ブリードでGC/MS専用にするカラムなど多様化が進んできました。

フューズドシリカキャピラリーは理論段数も3000段/m以上の高分離能と、耐熱性、高不活性度の3つの有利な点と使い易さのため、急速に充填カラムからの移行が進み市場を大きく伸ばしました。現在では市場の7割から8割がキャピラリーカラムを使用した分析法に移っていると予測されます。

キャピラリーカラムの普及に伴い、キャピラリーカラムの性能をより引き出すための、スプリット注入法などの工夫がなされました。また全量注入により微量分析の高感度化への工夫や、セプタムパージによるセプタムからのブリードの最小化などの高感度化に向けての工夫もなされました。

また、GCのサンプル捕集技術と試料前処理技術の進歩も特筆すべきところです。極微量分析が要求される環境、食品、医薬品市場での分析では不可欠の技術で、GCの可能性を広げています。

水環境分析では、VOCs分析にP&Tやヘッドスペース法が、農薬などの有害物質の分析に固相抽出カートリッジに通水して濃縮する方法が利用されています。大気環境分析では試料濃縮のために様々な捕集管や採取器具、自動サンプリング装置などの製品が販売されていますし、食品に残留する農薬などの分析では、脂質、色素などの夾雑成分を除去する目的で固相抽出カートリッジが利用されています。

このように微量分析のための多くの分析手法が考案され、試料前処理技術とカラムの高性能化、GC/MSの高感度化・高機能化が進んで、大変、高度な分析手法へと発展してきました。

今後はGCとLCを組み合わせた分析法や、自動試料前処理装置など周辺の技術を含めて開発が進められ、分析対象も更に広がっていくものと思われます。ガスクロマトグラフはこれからも益々重要な分析法として、市場が広がるものと期待し今後の発展を願っております。

1]ガスクロマトグラフィーの将来性と今後の発展方向, 西 末雄 他, (1971年3月)ガスクロ工業株式会社編