


ガスクロマトグラフィーの
将来性と今後の発展方向

1971, 3,

 ガスクロ工業株式会社

目 次

東京工業試験所 一部	西 未 雄	8
財団法人 食品油糧検査協会			
検査課長	加 藤 誠 哉	1 1
東京工業試験所 二部	富 田 弘	1 3
東京工業試験所 二部	竹 田 一 郎	2 0
長谷川香料株式会社			
研究部 第一課	山 本 公 彦	2 6
日本アイ・ピー・エム株式会社			
営業企画部装置工業			
インダストリー係長	石 田 順 一	3 2
東京工業大学工学部			
原 研 究 室	八 嶋 建 明	3 9
東京教育大学光学研究所	野 中 昭	4 1
東京 都立大学工学部教授	荒 木 峻	4 6
名古屋大学工学部助教授	村 上 雄 一	4 8
東京大学医学部生化学	植 田 伸 夫	5 1
東京大学医学部第一内科	福 島 秀 夫	5 4

ガスクロマトグラフの将来性について

ガスクロ工業株式会社

ガスクロマトグラフの将来性についてまとめるにあたり、先ずガスクロマトグラフの歴史、どのような要因から発展していったかを調べ、各ガスクロマトグラフ関係者の意見を取り上げて行く事にしたいと思います。

ガスクロマトグラフの歴史

クロマトグラフは1906年(明治39年)にロシアの植物学者LIBETTが炭酸カルシウムをつめたガラス管を縦にして、その上部に植物からとった色素をおき石油エーテルで展開して葉緑素を分離したのが最初である。

この時緑色の色素帯をとり出すことによつて目的物を分離したので“色”(chroma)を“書きあらわす”(graphos)こととしてこの分離法をクロマトグラフィー(英: chromatography)(独: chromatographie)(仏: chromatographie)(露: хроматография)(中国: 色譜法)と称するようになった。

しかしLIBETTはその成果をドイツ植物学会報告にのせたためその当時誰も注目する人がなかった。ところがそれより25年後の1931年(昭和6年)にRichard KuhnとEdgar Ledererは、この分離手法を黄桃色物質であるカテロンの分離精製に応用することにより、にわかに世界の注目を集めるようになった。

その後1941年(昭和16年)イギリスのA.J.S. Martin およびR.L. M. S. Syngeによってパーティションクロマトグラフについて画期的な研究が発表された。

水を含んだシリカゲルを充填した管にアミノ酸混合液を送入しさらにクロロホルムをこの管に流し続けると、アミノ酸が相互に分離される事を見出した。この場合シリカゲルに含まれた水が固定相(充填剤)にクロロホルムが移動相である。この時報文には、すでに移動相に液体のかわりに気体をもちいてすばらしい分離をする事を示している。これがガスクロマトグラフの芽ばえである。

1941年(昭和19年)シリカゲルのかわりに紙を使っても同様にアミノ酸が分離する事を発見した。これがペーパーパーティションクロマトグラフである。

1944年以後も多くの研究者によって世間の注意を引かないまま散発的に発表されていたが、いずれも吸着剤を固定相とする方法で液体固定相と気体移動相を使用するクロマトグラフは1941年にMartinらによって示されたままその後第二次大戦によって10余年間出現しなかった。

1952年(昭和27年)戦後7年たって提案者のMartinがA.T.Jamesと共同で実現させたのである。

10%のステアリン酸を含むシリコンオイルをCeliteにしみこませ、内径4mmで4~11フィートのガラス管につめて固定相とし窒素を移動相として揮発性脂肪酸混合物の分析をおこなった。(この年にMartinは1941~1944年の間の業績によってノーベル賞を受けたのである。)

1953年(昭和28年)にはPerkin Elmer Corp からFroctometerの名でガスクロマトグラフィーが市販された(一説には1955年(昭和30年)にアメリカが始めてガスクロが市販されたとも言われている)

現在、世界で70,000台以上我が国ではアメリカについて普及率が高く15,000台以上のガスクロマトグラフィーが稼動していると思われる。

以上の様な経過をたどりつつ今日のガスクロマトグラフィーの発展があるのである。

1952年ガスクロマトグラフィーが発表されて現在の1969年まで17年間1957年国産1号が出来てから現在の1969年まで12年間である。

ガスクロマトグラフィーの発展要因

1952年James, Martinの両氏によって発表されたガスクロマトグラフィーは、その後分離分析の立場ですばらしい性能が認められるについて爆発的に発達普及し今日"ガスクロマトグラフィー分析界を制す"とまで言われるほどになっている。最近宇宙天文学の分野にまで用いられているそしてガスクロマトグラフィーをつんだ人工衛星が現在も我々の頭上を昼夜をわかつぎ飛びつづけているのである。実際発明以来僅か十数年(17年間)で

これほど発展をみるに至った例はきわめて稀れであって、これは、ガスクロマトグラフィー装置が比較的廉価で、操作が簡単な割合に他の装置では及びもつかぬ優れた成果が得られるところにその大きな理由があると思われる。

しかしそのほかに化学者の興味と意欲をそそるガスクロマトグラフィー独自の特性もまた化学者に親まれる原因として挙げるができると思う。

ガスクロマトグラフィーは、その操作において、温度や圧力や流速やカラムの寸法等の物理的パラメーター（媒介変数）の変化によって、その機能の範囲をある程度は拡大することができるが、それとは比較にならぬ程の機能拡大が化学的パラメーターの変化によって得られるという化学者には、すこぶる魅力のある特徴を備えていることは、周知の通りである。

例えば試料に化学的又は物理化学的な前処理あるいは、中間処理ともいえる処理を施すことによって、分析効果を数段引きあげることができることは、かならずしもガスクロマトグラフィーに独特な点とはいえないにしても、充填剤の化学性に至っては、不可能を可能にするほどの偉力を発揮できる。

与えられた試料の分析に適当な充填剤を得るためには、化学者はあらゆる既知物質中にこれを探し求めあるいは、単独に、あるいは二者、三者を混合し、あるいは、これらを前後直列に継ぐ、既知物質で足りない場合は新物質の合成さえもいとはない。

固定相（充填剤）は通常カラム中においては粉末であり、毛管カラム（ゴレイカラム）においては、その内面だけとなるが、その質的な吟味選択はもちろんその表面化学的処理も試みる。

この様にして、一つの試料の分析は化学的で質的なパラメーターのいくつかと、物質的で量的パラメーターのいくつかとの組合せによって成し遂げられるのであって、成し遂げた化学者の喜びは、その労苦の量に比して深く満足と興味をもってさらに次の問題へと進んで行く、このようにしてガスクロマトグラフは大きな速度をもって、多方面へと発展しつづけるまことに健全な発展である。

しかし、この発展とは別の発展がガスクロマトグラフにたずさわる化学者がもう一つ別の面に興味を持つ事によって期待できるのではなからうか。

それは装置自身への強い関心である。

分析者の種々の要求の中には、化学的よりもむしろ装置的に満しやすいものがあり、また装置的にしか解決できないものもある。

分析者が実地に当ってさりげなくあるいは、痛切に感じた不満や欲求ほど貴いものはない。

それは靈感でさえある。一切は周知される価値がある、そうすれば早晚誰かが解決するであろう国産ガスクロマトグラフの発展の途は、ここにも見出されるのではなからうか。

ここにスペースが出来たので、プロセスガスクロマトグラフについてこの中にも時々出て来る言葉なので、簡単にどのような目的で使用されているか書いて見たいと思います。

プロセスガスクロマトグラフ

プロセスガスクロマトグラフ（PGCと略）は国内では、すでに数百台以上使用され、その用途も広がりつつある。これはPGCの信頼性が、ここ4、5年の間に特に高まり、人手がかからなくなったこと、又化学装置が大形化し、高効率操業が要求され、成分測定が不可欠となったことに帰因して広く使用されている。

PGCの使用目的としては、(1)受入原料の成分を分析し購入価格操業条件をきめる。(2)製品の組成、不純物等の分析 (3)装置内中間工程で分析を行ない、高効率操業をする。(4)装置の異動発見のための分析 (5)装置の解決をするための分析 (6)公害上の問題での分析

(1)(2)項の使用目的は最近のコンビナート化された。工業では、装置から装置に原料なり製品なりが移送され一貫されているため、高精度の分析を必要とする。(3)(4)項の目的で使用されているPGCは現在もっとも多く約70～80%がこの目的のために使用されている。

特に(3)項は、精製工程反応収率監視のものであるが、反応率を高めることが装置高効率操業の基本であるので、サンプリング装置での難かしさがあるが、反応器出口ガス用PGCが多くなりつつある。

これより各ガスクロマトグラフ関係者の意見を列記していきますが、はじめに、技術ジャーナル(45.1.23)の分析特集に掲載された。

東京工業試験所（所長）益子洋一郎氏の「分析技術の重要課題」60年代から70年代へより引用して見た。

60年代の発展の動向

化学分析は近代科学のはじまった17世紀以来の古い学問および技術体系であるが、試薬を用いて沈殿反応を行わせて定性分析をし、生成した化合物の量を測って定量分析をする従来の方法にかわって、各種の測定器（分析機器）を用いて定性定量を行う方法（機器分析）が導入され普及したのがこれまでの10年間の大きな変革進歩であろう。

近年の技術革新の進展に応じて分析法はより一層の迅速化、高精度化、高感度化、自動化などを要求され、これに応じて各種の分析機器もそれぞれその性能の極限をめざして研究開発が行われている。

従来までに達成された分析技術の迅速化、高精度化、高感度化および自動化の具体例をあげよう。

1. 迅速化

基幹産業である鉄鋼業では、鉄鋼組成を鋼材の種類に応じて規格に合ったものにするためには、炉内成分をつねに監視しなければならない。平炉あるいは転炉内の成分分析には従来法が15分以上かかっていたのが、この10年間で普及した直続式発光分光分析装置により約2分間となり迅速、正確な炉前分析が可能となって品質一定化省力化など生産性向上に資すること大となった。

2. 高精度化

石油化学工業では、多成分混合物である原油から分留により各成分を分離しさらに精製をおこなって純粋な物質として、これらを合成原料としている。この分留操作の際、従来の蒸留法では成分分析に±5～10%の誤差があったが、ガスクロマトグラフ法により、これが±1%以内となった。これより各種高分子工業の基盤が確保されているといっても過言ではない。

3. 高感度化

熱伝導度型検出器を使用したガスクロマトグラフでは、数十PPM（ 10^{-5} ）程度が検出限界であったが、電子捕かく型検出器の開発によ

り農薬の場合 PP^{+} (10^{-12}) 程度まで検出できるようになった。

4. 人手不足の圧力もあって分析法の省力化さらに個人の技量、熟練度に左右されない高信頼性のデータ処理法の開発が解決を要する緊急事となり、製造工業界の最大関心事となっている。

分析技術の産業各分野における技術的效果はいまさらいうまでもない。無機、金属、有機の諸工業とくに石油化学を母胎とする高分子工業あるいは、原子力産業など以外に医薬品、農薬、生化学、医学などの諸分野においてキレート試薬各種クロマトグラフ法とくにガスクロマトグラフ法、ポーログラフ法、赤外分光法、紫外分光法、X線回折法、けい光X線分析法、発光分析法、NMR法、質量分析法などの諸方法の名前を列挙するだけで十分であろう。

その他エレクトロニクス用高純度金属の純度決定への各種分析技術の極限能力での応用、LPガスの保安の確保のためのガスクロマトグラフの利用、金属、軽合金、セメント工業などのけい光X線分析装置の使用など、他産業技術への応用例は枚挙にいとまがないが、とくに現在応用面で飛躍的に開拓されつつあるのは臨床検査部門であろう。

70年代の課題

70年代には、わが国の工業は一層の進展をみせるであろう他国においても、とくに発展途上国での工業生産の躍進も著しいものがある。この場合必ず公害問題が付随して発生している。

この点でわが国はもっとも極限状況におかれたモデルケースであり、そこでの問題解決の方法は必ずや他の国々での問題処理の模範となりうるはずである。分析技術は70年代において、60年代にとってきた生産の側での役割のひきつづいての担い手となると同時に反生産……というよりは国民の福祉……の側に立っての重大な役割がまっていることを自覚しなければなるまい。

分析技術の発展のための基礎的、共通的問題点を2~3あげよう。

1. 新手法の開発

科学技術の発展に伴い、各種材質に関する物性組成についての情報は一層高度のものが要求されつつある。

これに対応して分析技術も従来の方法にまさるものを見だし、また新原理にもとづく測定法を生み出さなければならない。これは基礎科学部門の振興による奨励と促進以外に解決が求められない。

2. 標準物質の重要性

いかに熟練した分析者がいても、またいかに高性能の分析機器があっても、分析の標準となる高純度物質あるいは、標準試料がなければ客観的に信頼のおける分析データはえられない。

このことは、わが国の鉄鋼業において、鉄鋼協会によって作成された標準試料の果たしている役割を考えれば明かである。

3. データ収集の重要性

各種分析機器による物性測定データは、分析技術の基礎をなす重要な資料である。

この方面も関係者間で国際的に委員会が結成されて各国の努力が要望されているが、これも国家的支援を必要とする重要分野である。

公害計測とガスクロマトグラフの将来性

東京工業試験所 一部 西 末 雄

筆者は、公害計測の専門家ではないので従来公害計測にガスクロマトグラフ（以下GCと略）がどのように利用されているかを正確に把握しているわけではない。したがってこの分野でのGCの将来を展望できる立場にないことは前もって断っておく、めくら蛇に怖じずでかえって思い切ったことが言えるかも知れない。素人目に見ても公害測定におけるGCの将来性は広い。

一応考えられる発展の方向は、水質汚濁分析、大気汚染分析、食品汚染分析などで従来研究されている内容をさらに高感度化、自動化、簡易化と言った形で進むのではなかろうか。

また技術革新がさらに進んで新しい工程がつきつきと開発されてゆけば、それに伴って新しい公害が生ずることは充分考えられることで、この場合GCがどのように利用されるか予測できない面も多い。

1. 水質汚濁分析

この分野でのGCの利用は、まだこれからという感がする。例えば水中の低級脂肪酸とか、フェノールなど抽出が簡単で容易にGCで分析できる場合の研究は、行なわれている。

したがってこのような物質で汚濁されている工場廃水の分析にはGCが実際に応用され、今後類似の廃水分析にも利用が広がってゆくものと思われる。筆者は現在有機水銀のGCによる分析の研究を行なっているが、これなどもGCが最も威力を発揮している分野と言えそうで、水中の1 ppb程度の有機水銀の分析も簡単に出来る様になった。

有機水銀の濃厚な汚染源は現在なくなったが、分析法の感度が上がったこともあり、意外に多く環境中の有機水銀による汚染が報告されている。したがって水銀を多量に使う工場、たとえば電解法ソーダ工場などの廃水中の有機水銀は今後ますます厳しい規制をうけることになりそうで、GCが大いに使用されるだろう。

有機水銀がGCに高感度で分析されるのは、多分に電子捕獲検出器（ECD）

のおかげで、最近新しい検出器がいろいろ開発されてきているので公害測定にどしどし利用されるとよいと思う。現に食品の残留農薬の分析にECDや熱イオン検出器(FID)などが駆使されて塩素系、リン系の農薬の微量分析が行なわれているが、これらの農薬が河川水を汚染した場合も、抽出後に前記の検出器を用いたGCで測定できよう。

塩素系、リン系の農薬が全面的な使用の抑制を受けることは近い将来には、まだありそうになく、これらの農薬による公共水域の汚染は今後とも監視が強化されGCも利用されると思われる。

今年の正月、東京の水道水に悪臭が混入して社会問題となった。結局原因は不明であったが、とにかく利根川の中流域で何らかの汚染があったと推定された。このとき汚染源の追跡に臭覚の敏感な検査員が活躍して注目を集めた。この場合にGCで何とかならないものかと考えたのは、筆者だけではないだろう。確かに悪臭物質の濃度は、微量の場合が多いのであろうが、今後研究によってGCでこれらの悪臭物質の分析ができるようになるものと期待される。

悪臭物質には、しばしば有機硫黄化合物が含まれる場合が多い。最近開発された炎光光度検出器(FPD)、あるいは、微量電量滴定型検出器(MCD)は硫黄に対して極めて高い感度が期待できるのでこれらの検出器を用いた。GCと適当な試料の濃縮処理との組合せて水中の悪臭成分の分析に貢献できるものと思われる。

工場廃水などで特定の有害成分を恒常的に管理しようとする場合にもGCが利用できれば便利で、サンプリングの自動化さえ解決すれば、いろいろな工場の廃水のモニタリングに使われるであろう。

2. 大気汚染分析

この分野でのGCの利用は、研究面ではかなり進んでいる。たとえば自動車排ガス中の炭化水素、酸化炭素、カルボニル化合物など、あるいは、工場排ガス中の悪臭物質、硫黄酸化物など、または、工場内など労働環境中の一般有機有害物質の測定に応用しようとする試みは多い。

ただ赤外線分析計のような便利なガス分析計もあり、連続測定にはその方が利用される場合が多いようだ。

素人の夢のような話をさせていただければ、ポータブルな小型軽量のGCが開発されれば、大気汚染の測定に非常に有用だと思われる。

たとえば、自動車の排ガスの規制が厳しくなるとされる近い将来、自動車のマフラーから簡単にサンプリングして一酸化炭素、炭化水素類、窒素酸化物などが短時間で記録されるような装置がGC方式でできないこともあるまい。そうなれば交通警察官が、これを使って取締りというような風景もみられるようになるだろう。

工場排ガスや労働環境中の有害ガスのモニターとして、GCが使えないものだろうか。

この場合ガス試料の補集法が最も問題と考えられるので自動ガス捕集器のようなものが開発されれば便利と思う。

近年新建材と呼ばれる合成樹脂加工建築材が著しく増加し、これが火災時に有害ガスを発生して多くの人を命を落している。

これらの材料メーカーにとっては有害ガスを発生しないような建材の開発が急務となっているらしいが、このような研究にもGCは有用である。たとえば新しいプラスチックを開発した場合など、その物性の一つとして熱分解的性質ないしは、燃焼性能といった測定が重要となろう。

この点は建材のみでなく、将来激増を予想されている一般プラスチック製品の廃棄物の処理にも関係しており、この分野でGCが非常に重要な役割を担うであろう。この場合もGCによる燃焼ガス分析の系統化ないしはシステムが必要で、プラスチック類が燃焼条件の変化によって多様なガスを発生してゆくのに対応して分析が行なわれることが必要と思われる。

以上いくつかの思いついた例について述べたが、要するに公害計測面でのGCの発展の方向は高性能検出器の利用を中心とした感度の向上、公害発生の広域性、流動性に対応した装置の簡易化、小型化、ないしは、自動化および試料の多様性に応じた分析方法のシステム化などに要約されるのではなかろうか。

ガスクロの食品工業に於ける今後の発展方向

財団法人 食品油糧検査協会

検査課長 加藤 誠 哉

最近の食品加工業の発展は著しい。巷間「食品公害」とか、「うそつき食品」などの言葉が存在するが、食品加工業者の大部分は、常に良心的企業努力を続けており、安全で栄養価のある時代的嗜好性をもたせた食品の供給に、最大の努力をはらっている。しかし、この様な食品加工業に於けるガスクロの使用は未だ極くわずかなものである。従って食品加工業に対する時代の要請とその発展性からガスクロの今後の必要性は非常に大きいと思われる。

食品加工業、製造業としては、種々の業種がある。ガスクロを今後、使用する業種を次に述べる。

製パン業、製麺業、製菓業、清涼飲料業、農産加工業、畜産加工業、調味料製造業、冷凍食品製造業、調理食品製造業、マーガリン硬化油製造業、酒類製造業、食品包装容器製造業、

ガスクロの使用効果を次の面に期待して上記業種間に次第に使用されて行くと思われる。

- (1) 食品加工原料の購入にさいし、その品質のチェックにガスクロを使用。
- (2) 製品製造工程中の品質の管理に対し、ガスクロを使用。
- (3) 新製品の開発にガスクロを使用。
- (4) 製品の安定性の確認にガスクロを使用。

以上のことを具体的に示すと次の様な使れ方になるであろう。

- (a) 食品、食品原料の中に甘味剤としてのチクロ、サッカリンが使われているかどうかを確認する必要が今後、益々出て来ている。これは全糖標示をする場合に不可欠となる。 — 製菓業、清涼飲料、農産加工、畜産加工、調味料、冷凍食品の各製造業
- (b) 油脂、食品中に酸化防止剤としてのBHA、BHTなどが使われているかどうかの確認が必要となろう。なぜならBHTの毒性が問題になるからである。 — マーガリン硬化油、油性食品製造業

- (c) 食品、食品加工原料中に防腐剤としてのソルビン酸、デヒドロ酸、安息香酸、パラオキシン安息香酸、サリチル酸などが使われているかどうかの確認
— 製菓、製パン、製麺、農産化工、畜産加工、調味料、調理食品、冷凍食品、食品包装容器、酒類の各製造業
- (d) 原料としての油脂の脂肪酸組成およびスチロール組成その他による油脂種類の確認 — マーガリン硬化油製造業
- (e) 食品原料中に有毒な農薬が残留しているかどうかの確認。特に有機塩素系の農薬は非常に安定で破かいされない。従って、原料に附着されていると最終製品にも移行して来て、最近大いに問題となっている。 — 製粉、精米、野菜、魚介、畜肉加工業、農産加工業、調味料製造業
- (f) 食品製造工程中で揮発性物質、微量成分物質の分布が均一になっているかどうかの確認。即ち均一な製品をつくり出すための手段として使われるであろう。
- (g) 食品の香気は益々重視されるであろうが、その香気附加管理手段として各製造業間でガスクロを使うようになるであろう。
- (h) 食品包装容器は新しいスタイルのものになるであろうが、その場合、合成樹脂容器が大巾に進出するであろう。その場合に残留揮発性物質が問題になるので、完全な管理をガスクロにより行うことになるであろう。
- 以上に述べた如く食品工業に於けるガスクロの使用される余地は可成り広く、今後の食品工業の発展と共に、さらにそれは拡大されていくであろう。
- ガスクロがさらに一般的となり、大量生産され、価格的に一段と安くなることを期待している。

ガスクロマトグラフの将来性及び今後の発展方向

東京工業試験所 二部 富田 弘

数ある分析技術のうちでガスクロマトグラフ（以下GCと略）ほど短時日のうちに驚異的に発達普及をした方法は他に類をみない。

1952年 James と Martin が最初に発表した報文に『水銀柱数 m で蒸留される物質の分離はGCで可能であろう』と予言しているが、現在では装置および操作の改良、高感度検出器の開発などにより、その予想をはるかに越えて、有機、無機、高分子、食品、医薬学などあらゆる分野での分析に広く応用され、分析以外にも表面積測定、元素分析、純物質調整、熱力学的諸量の測定などに手軽に使用されている。

『科学の進歩は分析法の進歩である』と言われており、最近の分析法の進歩はGCのもつ優れた分離能と高感度による。その普及発展によっていると言っても過言ではなく、その科学の進歩に果している役割はまことに大きい。

さてGC法の過去における発展の歴史、現在の動向について批評することは容易ではあるが、表題の「将来性及び今後の発展方向」となると、非常に難しい問題である。しかし、GC法の今日の普及発達ぶりを見ると画期的な方法であることは間違いなく、今後もその発展が持続されることが予測される。

本年（70年）4月開催の日本化学会第23年会では表題にGCを含んでいる発表は別表1に示すように、40件を数ぞえ、この他GCを分析手段とした発表が数多く行われるものと考えられる。

このように発表件数では盛況であり、その内容も一応世界のGC研究の動向に歩調を合せてはいるが、斬新さに欠ける感じがしないでもない。

以下GC法の進歩と応用について著者なりの概観をして見たいと思う。

『データ処理』

GCから得られる情報は、測定者が最終的に必要な形としてではなくクロマトグラフとして出て来る。それ故その保持値とピーク面積より定性定量値を求めなければならない。日常分析では、これは大変な労力を必要とし、定量精度にも問題がある。

したがってコンピューター時代の現在では、高速、高精度分析を行うため、マルチプレクサーにより各GCの出力を取り出して、オンライン処理する方法や、出力を一度紙あるいは磁気テープに記録し、これを自動インテグレータ、電子計算機により処理する方法などが行われ、生産工程の品質管理の迅速化、省力化が進められている。

GC装置もコンピューターに直結できる低ノイズ、広いダイナミックレンジの高性能増巾器を取り付けたものが市販されている。しかしいかに優秀な補助装置を用いたとしても分離管の性能、分離管充填物の選択が不適當であり、その耐久性が劣るものであれば、迅速高精度の目的は達せられない。

「他分析機器との併用」

GCの1回の測定では一成分に一つの情報（保持時間）しか得られない。したがって分離した各成分の同定を行なうためには各種の他分析機器との併用が必要となる。中でもGC-MS直結法、即ちGCと高速定査質量分析計とを直結し、GC分離管より分離溶出する成分を質量分析計イオン化室へ導入し質量スペクトルを得る分析法が有機化合物の分離同定に威力を発揮している。

これで問題となるのは、試料成分をキャリアーガスから分離濃縮する分子分離器の効率であろう。リハーゲ型、ワトソン-ビーマン型、リブスキー型等があるがその使用に当って検討すべき点が多々あるものと思われる。

これでは、分離管充填物の蒸気圧が問題となり、その使用温度で充分低い蒸気圧でないと、質量スペクトルの背影を生ずることになる。

赤外分光計でも2~15 μ を5秒位で走査する装置が開発され、分離成分をキャリアーガスと共に加熱ガスセル中に導入し測定している。

この他薄層クロマトグラフ、核磁気共鳴および紫外分光法、示差熱分析法など多くの他分析機器との併用が行われ、定性分析を確実なものにしている。

「検出器」

一般に用いられている熱伝導度型も本法の初期に比べれば、相当感度が高くなっており通常の分析には、これで事を欠かないが、最近では特定の物質に選択的に高感度を示すものも多く用いられている。

水素炎イオン化型では、水および無機ガスは検出できないが、有機物とく

に炭化水素類に高感度を示し、有機微量分析に適しており、水を検出しない点から含水試料の分析にも多く用いられている。

これの一種で水素炎にナトリウムを加えた熱イオン化型では、有機りん及びハロゲン化合物に特異的な感度を示し、残留農薬の微量分析に使用されている。

電子捕獲型では ^{63}Ni を線源とした 300°C の高温まで使用できるものが開発され、ハロゲン、酸素、その他電気陰性度の大きな原子を含む化合物、ハロゲン、化炭化水素、共やくカルボニル、ニトリル、酸塩、有機金属化合物に選択的な感度を有している。

硫黄、窒素、塩素に選択的な感度を示す電量測定型および溶液電気伝導型、硫黄、りに特異的な炎光光度型などが、それらの元素を含む化合物の検出に香料、アミノ酸、生体試料、残留農薬、大気汚染、石油、汚水、天然ガスなどのあらゆる分野の微量分析に欠くことのできないものになっている。

『分離管とその充填物』

一般には、充填式分離管が使用されているが、内径 $0.25\sim 0.5\text{ mm}$ の管の内壁に直接固定相液体を塗布した高分離能力をもつ毛管式分離管(キャピラリーカラム)が高感度検出器と共に石油製品、香気成分の分析に数多く用いられている。

“分離管充填物”

とくに試料各成分の分離を支配する固定相液体は極性や選択性によっていろいろ検討され、数多くのものが実用化され、新たに開発されている。

液晶、担体と化学的結合架橋構造をもったもの、包接化合物、金属錯体、溶融塩、多孔性の有機ポリマービーズなど、可能性のあるものはほとんど試みられ、今後更に新しい充填物が多数開発されるものと考えられる。

担体についても吸着性や、接触作用を少なくするため熱処理、シラン処理などにより不活性化が行なわれており、吸着性の少ないガラス球あるいはテフロン粒も多く使用されている。

『反応ガスクロマトグラフ』

これでは、反応装置、試料導入部、分離管および検出器の位置をいろいろ組替えることにより、GC分析法の応用範囲をきわめて広くしている。

一例を挙げるならば熱分解法であろう。これでは熱分解装置、分離管、検出器の順に配置し、そのままではGC分析を行なえない高分子物質や高沸点物質を熱分解装置に導入し、そこで分解された成分を分離検出してパターンを得ることにより、元の物質の同定や分解過程の研究に使用され、特に有機高分子物質の分析に広く応用されている。

この他官能基の定量、元素分析、炭素骨格分析などに用いられている。

『高圧ガスクロマトグラフ』

GCの分離能を上げるためには、選択性のある固定相を開発する方法と分離管効率を上げる方法とがある。後者の最も簡単な方法は分離管を長くすることであるが、長い分離管で十分な流速を得るには高圧を使用しなければならない。

最近注目すべき方法としてキャリアーガスに不完全気体を用い、その臨界点より高い温度、高い圧力でGCを操作することにより、気化しにくく、かつ熱的に不安定な物質でも、密度の高いキャリアーガスとの分子間引力の増大によって、容易に移動相へ移り、GC的分離溶出が可能となる。

この方法でアルミナを充填物とし、移動相にインプロパノール、圧力50気圧、温度245℃で沸点576℃のポリフェニルの分離も報告されている。

この方法は高速GCとして有効であるほか、将来蒸気圧の低い有機金属錯体や無機化合物のGCの領域を拡大する興味ある方法である。

以上分析的な進歩とその応用面を概観したが、物理化学的な面でも同様に広く用いられ、純物質調製、活量係数、蒸発、溶解および吸着熱などの熱力学的諸量の測定、固体および液体との気体の相互作用、拡散係数、表面積測定に活用され、この方法のもつ操作の簡易さ、敏速性、融通性、定量性が十分に発揮されている。

すでに残留農薬および食品添加物の試験法には、本法が適用され、日本工業規格(JIS)でも主成分および不純物の含量の測定に本法を採用する気運もあり、大気汚染、水質汚濁などの公害問題の調査にも利用されるので、今後さらにこれらの装置の改良と測定法の研究が進み発展が期待される。

別 表 I

昭和 4 5 年度日本化学会第 2 3 年会

ガスクロマトグラフに関する研究発表一覧

- 20301 連続吸収法による GC - IR の直結
(名大工)。石井大道、井上正秀、津田孝雄
- 20302 Ryhege 型セパレータ GC - MS の分析能の検討 一定量性、分離能、セパレータ効率
(島津中研)。高橋誠二、村田武、齋藤武嗣
- 20303 自動液体固体試料導入装置を用いたガスクロマトグラフの全自動分析 (島津) 春木達郎、服部重彦、松本慎吾
- 20304 JGC - 810 型ガスクロマトグラフの低温、ガスクロマトグラフへの改造 (日本電子)。小橋茂生、藤井敏博、富永公道
- 20305 IBM 1130 によるガスクロマトグラフデータのオンライン処理 (ダイセル中研) 騎西義博、菊地康夫、松下元彦、土橋久美子、高木良光、宮脇 吉、石田順一、為近信男
- 20306 電算機処理におけるガスクロマトグラフの検討
(ダイセル中研) 騎西義博、菊地康夫、松下元彦、土橋久美子、高木良光、南英雄、石田順一、為近信男
- 20307 ガスクロマト法による有機化合物中の酸素分析
(日立日立研)。川副重義、有川喜次郎
- 20308 ガスクロマトグラフ用充填細管カラムの試作 (第 2 報)
(島津中研、島津東研) 齋藤武嗣、籠谷昭一、森治夫、坂田衛
- 20309 各種充填剤におけるキャリヤーガス流速と保持時間との関連性
(日本揮発油研)。関戸不二彦、三村政義、大津毅
- 20310 ガスクロマトグラフの固定相液体 (第 3 報) 芳香環および芳香環置換アルキル基、スルホン基の寄与
(名大工) 武内次夫、鈴木義仁、塗師若子
- 20311 モノメチルおよびジメチルパラフィンの保持脂標の推定
(三菱油化中研)。星川欣孝、栗山徹、小池一明

- 20316 ガスクロマトグラフィーによる分子量の測定
(阪大教養)吉川要三郎、○稲葉章、有田喜美子
- 20317 吸着ガスクロマトグラフの理論と水素同位体分離への応用
(北開試)○佐藤俊夫、大越純雄、高橋富樹
- 20318 気一固型ガスクロマトグラフに用いるアルミナの改質
(茨城大工)○武井信典、森口定明
- 20319 一酸化炭素とイオウとの反応における全成分のガスクロマトグラフによる同時分離定量法
(イハラケミカル)松井貞良、○斎藤博吉
- 20320 還元活性ニッケル付アンバーリストを充填剤に用いるガスクロマトグラフ(北大理)大関邦夫、○神原富民
- 20321 ガスクロマトグラフによるポリウレタン用ポリエーテルのポリオールベース化合物の分析
(花王石鹼産研)小西一生、○辻和郎
- 20322 シアヌール酸とそのエチレンオキシド誘導体のシリル化によるガスクロマトグラフ
(日産化学研)○中尾正三、茂呂光男、富沢絹子
- 20323 ガスクロマトグラフによるアンドロスタンおよびプレグナン誘導体の定量
(労衛研、東京理大理)守和子、○阿部完司、半田隆
- 20324 金属ハライドのガスクロマトグラフ(第Ⅲ報)ガスクロマトグラフと質量分析法によるMixed Halide存在の検討
(東大理、理研)○巻出義、斎藤信房
- 20325 イソブチリルピバロイルメタン金属キレートのガスクロマトグラフ(京大化研)○宇都宮啓、重松 信
- 20326 トリウム、TFAキレートのガスクロマトグラフ
(京大、理)藤永太一郎、桑本融、○村井重夫、小笠原健次郎
- 20327 反応ガスクロマトグラフによるコレステロールエステルの分解
(島津東研)○坂田衛、松居正巳、東久世秀昭
- 20328 フッ素を用いる反応ガスクロマトグラフ

- (名大工)石井大道、浅井勝一
- 20329 レーザーを用いた熱分解ガスクロマトグラフ(第2報)カルボン酸の構造と分解生成物の組成との関係
(京大工)小島次雄、森下富士夫
- 20330 塩化ビニール酢酸ビニル共重合体の熱分解ガスクロマトグラフによる分析(名古屋ゴム)。奥本忠興、武内次夫、拓植新
- 20331 高分子物質の熱分解ガスクロマトグラフ—ポリアクリロニトリルの窒素の分析(東工試)。玉杵滋富、益子洋一郎
- 20416 タングステンレニウム線を用いた熱伝導度検出素子
(島津)。菅野洋一、有元博三
- 20417 イオン電極を用いる選択的ガスクロマトグラフ検出器
(京大、工)小島次雄、一瀬光之尉、瀬尾義光
- 20418 電子捕獲型検出器の応用と分子構造の関係
(京大工)小島次雄、里内勝
- 20419 向流型連続ガスクロマトグラフ(第5報)
(都立大)荒木、鈴木繁、高畑世、岩原英雄
- 20420 ガスクロマトグラフ、ピーク積分器の試作
(東工試)竹田一郎
- 03318 拡散促進型シリカ、アルミナ触媒の有効拡散係数ガスクロマト利用による測定
(千葉工大)吉住、前田、嶋田、白崎
- 03341 ガスクロマトグラフを利用した触媒試作装置、 H_2S 酸化触媒への応用(日産化学研)中尾、山口
- 03411 ガスクロマトグラフによる固体酸触媒
(横浜国大工)高橋、山本、小笠原
- 03431 ガスクロマトグラフによるHY型ゼオライトの炭化水素吸着特性の検討(早大、理工)松本、二見、森田
- 07323 ガスクロマトグラフによるモノグリセリドの分析
(日興理化学産業)土原、堀井、片山、富岡
- 20612 示差熱—ガスクロマトグラフ同時分析装置の試作
(島津)山田、森井、大浦

ガスクロマトグラフの将来性と今後の発展方向

東京工業試験所

二部 竹田 一郎

この約10年間で、赤外、マス、NMR等の機器分析法が非常に普及したが機器の使用台数の伸びとしては、ガスクロマトグラフ(以下GCと略)の右にでるものはなく、外国での使用台数でも5万~7万台(主として西欧66年)といわれている。それと共にGCの測定方法も、James, Martinが自動ビューレットを使って行なった最初の項と比較すると、毛管分離管、イオン化検出器など多くの発明、改良によって分離能、検出能力とも飛跳的に向上し、使いやすさも昔とは比べものにならないほどになって来ている。

ところで、これほど順調な発展を続けて来たGCの将来性はどうか? まずその発展の方向について調べてみよう。

将来の予想のためには過去の実績を調べる必要があるのでまずGCの研究者がどの様な分野の研究を行なっているか、J.ChromatographのLiterature欄より約300報を選んで分類調査し、次にGCメーカーとしてはどこに重点を置いてGCの改良を行なってきたか、主として、J.Chromatographic Scienceの広告欄よりまとめてみよう。

1. 展望単行本	3.3%
2. 基礎理論一般	4.2%
3. 技法(検出器、カラム性能、装置、アクセサリ、GC材料、充填法)	17.6%
4. 技法(分取、昇温、昇圧、オートメーション、物理化学常数測定)	10.9%
5. 炭化水素、ハロゲン化物分析	11.2%
6. フェノール分析	1.5%
7. オキシ化物分析	3.0%
8. 炭水化物分析	0.6%
9. 有機酸、脂質分析	7.3%
10. ステロイド分析	2.1%

1 1. テルペン精油分析	4.6 %
1 2. アミン、アミド N 化合物分析	2.1 %
1 3. アミノ酸分析	0.6 %
1 4. ペプチド分析	0.3 %
1 5. 核酸	0.6 %
1 6. アルカロイド分析	0.9 %
1 7. ヘテロサイクリック N 化物分析	0.6 %
1 8. オルガノメタリック分析	1.8 %
1 9. ビタミン等分析	1.5 %
2 0. 殺虫剤分析	7.6 %
2 1. アルコール分析	1.5 %
2 2. プラスチック分析	1.8 %
2 3. 農薬分析	4.8 %
2 4. 無機物分析	3.0 %
2 5. 放射化物分析	0.9 %
2 6. その他	5.4 %

この統計表でみると 64 % 以上が分析を行なったとの報告であるが、この項目の多い理由は

- (1) GC の固定相液体が高温まで使えるようになった。
- (2) GC の検出器が高感度になり、低液相分離管を使用して、試料の沸点よりかなり低い温度で実際の測定が可能になった。
- (3) TMS 化等、試料の前処理技術が発達し多くの官能基を持つ揮発性の少ない試料を測定できるようになった。

ことなどがあげられる。

このため今迄 GC の測定可能分野外と考えられていたアミノ酸、ステロイド、糖、ビタミン、農薬といったものの分析が可能になり GC の適用範囲が大きく広がった。

また、これらの分析の研究をしている人達は、油脂関係、薬学関係の人々と言うように自分の専門として物のレパートリを持っており、GC による分析法の研究報告も今後彼らによってどんどん増えると思われる。

一方装置関係についてみると、分離管の性能に関しては毛管分離管の出現により一応窮極のモデルができたと考えられ、これをある程度改良して分離能を少しずつあげられるとしても今後画期的な改革は行なわれないと推測される。

他方検出器の分野では高感度となればイオン化が主になるであろうが、さらに超高感度の一種のマルチプライヤー的なものが今後多く開発されるであろう。また検出器に関する別の行き方としては、高選択性の方向で、EC、EPDマイクロクロメトリーに類するものが今後も伸びる可能性が強い。

ところでGCの研究者は今後どの方面へ主力を注いでいくであろうか？

GCそのものは、①理論的に深くつっこんで研究を行なっても或程度以上は得る所が少ない。②機器の改良も本質的大改革は望めそうもない。

等の理由により、研究方向としては、GCからは離れてGC周辺機器（反応GC、積分機等）さらには、液体クロマトに移って行くと思われる。ことに液体クロマトは、歴史的にはGCの生みの親でもあったが、現在ではGCのめざましい発展に完全に追越されてしまった。

今後液クロは、GCで得られた成果をもとにして、大発展をとげようとしている時であり、GC屋から液クロ屋になった人（J. J. Kirkland 等）も多い。

数年間続いてきた唯一のGC専門誌であるJ. Gas chromatogが1969年1月号より名前を変えJ. chromatographic Science になったのもその様な時代の流れを反映したものといえよう。

その改名の辞によると「TLC、ペーパー・ガス等とクロマトグラフィーを分けていた人工的な壁は今や侵食されつつある。例えば、初期のカラムによるゲルパーミエーション、クロマトグラフがTLCの様にガラスプレート上の薄層の形で使われるようになってきており、TLCやペーパーの展開剤としてよく使われている。インプロパノールが今やガス状でGCのキャリアーとして使われるようになり、また2,000気圧といった超高压GCではキャリアーガスは、液体とほとんど変わらない様な形で溶出に使われ、GCの基礎理論になっているVan Deemterの方程式とその意味する概念もTLC、ペーパーゲルパーミエーション等で共通に使われ……」ということで、結局「私はGC屋です」といった小さな専門分野にしがみついているはもはややって行けず、これからは、

大きな視野をもって研究を進めて行かなければならないと思われる。

次にGCの装置メーカーの立場からみてみよう。

初期の頃は「GCは天秤と同じ位使われるようになるだろう」と予想されていたが現在それは予想以上に当たっている感じである。しかもGCは天秤ほど簡単でないこと、および特定の種類のものの分析に固定して使った方が便利な上安価なことのため、1台買ってしまってもういらぬといったものではなく、一研究室でも数台の必要性があり、しかも取替需要が多いので、今後特に画期的な発展がなくてもどんどん売れるであろう。

例えば「カメラ」について考えてみても、各家庭で使用できるカメラは2～3台あるにもかかわらず、やれハーフサイズやれTTLといった具合に新しい流行を生み出し、それにより売上げを伸ばしているのをみると、より複雑であるGCでは、今後の需要をどんどん作り出し、発売台数を増やしていくのは、そんなに困難ではないと思われる。

以下項目別にGCの発展方向の展望をしてみよう。

(1) 分離管充填剤

吸着性の大きい、テーリングを起しやすい試料でも測定できる活性の少ない担体の開発、およびOV系のような高温に耐える液相の研究が主になるであろう。またポラパック系の充填剤、液相を化学結合で担体につけたような充填剤の開発も今後の興味ある発展の方向と考えられる。

(2) 分析用GC本体

GCとしては、昇温、多検出器、等の多くの機能を持った研究用タイプと単機能で安価な簡易型タイプの2つに分かれ、価格の差も今よりずっと開いていくと推定される。この場合、何でも出来るという研究タイプは実際に多機能で使うのは面倒なので、今後は簡易型が売上げを伸ばして行くであろうし、また人手も足りなくなるので手のかかるのは好まれず、精度はいいが、操作が簡単なタイプが好まれて行くであろう。

分析用GCとしてもう一つの行き方に、超高精度のGCで、例えば恒温槽は0.005℃まで精密に制御でき、キャリアー流速も同様に調整できるようなものが出現するとみる人もある。

これができるれば、GCも高精度分析法の仲間入りができるが一般に普及す

るのはまだまだ先の事であろう。

(3) 分取用 G C

分取用 G C は初期には大いに期待されたにもかかわらずかなり不振である。その理由は、一般の構造決定や分析に使用する試料は、マス、I R、U V、N M R などが進歩し、かなり少量の試料で精度よく測定できるようになったため、わざわざ分取用の装置を使う必要がなくなったこと、それ以外の用途では効果が悪くあまり引合わないことなどがあげられる。

今後は特殊用途のものに完全自動化した装置が少し使われるのみで、あまり大きな伸びは期待できない。

(4) 熱分解

一応研究段階は終り、必要に応じてルーティンに使われており、以前に問題になった熱分解生成物同志の再結合もあまり問題として感じなくなっている。

その際なるべく急速にしかもパルス型の温度変化を行うのが望ましく、磁性体のキュリーポイントを使う方法なども考案されたが、結局フィラメント法あるいは高温に加熱されたブロックに試料を押し込むといった簡単な方法が主流として残ると思われる。

また特殊な熱分解法であるペローザのカーボンスケルトン、アナリシスはもっと普及するであろう。

(5) 積分機

G C 関係の周辺機器として、省力化の波に乗って今後最も発展の期待される分野であり、昨秋の応用スペクトロメトリー討論会でもユーザー側で最も関心を持ち質問もでた部門でもある。

この行き方は大きく分けて 2 つになると思われる。その一つは小型の On line に近い積分器を G C に直接取付けて使用するもので原則として一時に一台の G C のデータを処理するもので、価格も安い。この方式は、多分 G C の研究者に近い側から開発が進められたもので最近の高級機では、自動印字、さらにはベースラインのドリフト補正、不分離ピークの処理なども或程度こなすようになってきている。

また一時一台の不便を除くためテープ記録を併用する方法もこれに近いと

いえる。

他方は多くのメモリーを持つ電算機を使用し、一時に数台～数10台の装置を中央制御できるもので、電算機関係の人達が考え出した使用法といえると考えられる。(この様な方法は、あまりにも大げさすぎて一般のGC研究者の思考の範囲をはるかに越えていると思う。鶏をさくに牛刃をもってするたぐい)

ところで、この両者のうちでどちらが主になって伸びるか？

装置の複雑さの点でいえば電算機と積分器の違いは、アメリカの月ロケットと日本の人工衛星ロケット位の違いがあり、まともに作ったとすれば、電算機は積分器の何百倍もの費用がかかるものである。しかし経済の原則によれば大量生産されるものは、1台作るよりも何千分の1の費用で作ることができ、現在では積分器と比較して電算機方式は10倍程度の価格となっており、ある程度積分器に対抗してやっていける価格圏に入ったといえよう。

もっとも電算機で開発された技術、ことにデジタルICの応用は積分器方式にも今後積極的に取入れられ、価格引下げの方向に向い、両者とも同時に伸びて行く(積分器系の方が少し有利)と考えられる。

以上GCの将来性についてざっと考察してみたが、研究の対象としてのGC自身はあまり魅力の無いものになってきているが、それらを研究に応用する方向では今後もどんどん伸びて行き、それに伴ってGCおよびそれらの関連機器の売上げも伸びて行くであろうと考えられる。

ガスクロマトグラフの将来性と今後の発展方向

長谷川香料株式会社

研究部第一課 山本公彦

1. 序

今、仮に透明な容器に入った液体をつきつけられ、この中に何成分位入っているかを問われた場合、現代の化学びとはどの様にするであろうか？

「まずはガスクロをとろう。」と答える。何故？ ガスクロの他に成分数を
知る方法、たとえば化学処理に依る分割、薄層、ペーパーカラムの各クロマト
グラフィーがあるのに何故ガスクロを選び出すのか？

周知の如く下記の長所があり、他方法に比し、これが抜きん出ている為で
あろう。(1)応用範囲が広い。(2)分離が良く同時に精度良く定量が出来る。(3)
感度良く検出が出来る。(4)操作が簡単で分析時間が早い。

一方、人間には視覚、聴覚、味覚、嗅覚、触覚の五感が頭脳と言う元締に
コントロールされているが、視覚を奪われると本能的に不安になる。逆に眼
が見えれば安堵する訳であるが、ガスクロのデータは、この人間の最も頼り
がいのある視覚に訴える要素が他方法に比し優れている為、人はガスクロチ
ャートを見れば安心するであろう。(ここに後述する問題Ⅰが有る)

この様な観点に立てば、分離分析に於けるガスクロの出現は、従来の分析
法に強力な視力を与えたと考えられ、「眼をあげようか」と言われ、これを
断わる盲目の化学人は居ないであろう。(ここに後述する問題Ⅱが有る。)

以下、ガスクロの将来性と今後の発展方向について、香料業務にたずさわ
り、毎日ガスクロのお相手をしている若輩の私見を述べさせて載き度い。

2. 将来性

前述した如く、ガスクロは人間の視覚に訴える要素が強く、分析の眼、而
も他法に比して可成り精度の良い、映像のはっきりした眼と言える。従って、
盲目あるいはぼんやりとしか見えない視力の化学人は、こぞってこの良い眼
を欲しがり、ついには他人との共有物ではなく、自分専用のが欲しいと言
い出すであろう。

この点で見ればガスクロの需要は無限と考えても良いと思われる。香料業界に於ても以前からガスクロを活用し続けてきたが、当初の品質試験、工程管理面での成果に始まり昨今では、他方法との併用に依り、天然精油の分析を行い、合成精油の開発、ニューケミカルを創造するなど、その貢献度は多大なものであり、日本の大手香料会社も軒並み多数の装置を有しているのが普通である。

然し勿ら、周知の如くガスクロには次の様な欠点もある。

(1)蒸気圧の全く無い物質、極性の極めて強い物質、熱に不安定な物質には応用できない。(2)定性手段としては保持時間のみ故、確実性に乏しい。(3)試料を極端にふやす事が出来ない。(4)彼我のデータの比較が難しく、経時により再現性が乏しくなる。(5)他のクロマトに比し高価である。

この欠点を如何にして克服するかが、ガスクロの将来性を左右する為、この問題点について述べたい。

問題Ⅰ……視覚に訴える要素の強いガスクロデータ、特に数多くの成分がシャープなピークとして良く分離しているチャートを見せられると、ついついまでわされ安心してしまい、これがすべてと早合点をする傾向にあるが、主成分ピーク、ベースラインの下にあってピークとならない微量成分、ガスクロ上、ピークにならない成分の取扱いを、どの様にするか常に考慮する必要がある。

特に香料を扱う場合、ガスクロと人間の鼻の検知感度の差が絶えずつきまとうが、ガスクロの検知限度が通常100 ppm であるのに対し、鼻はある種の匂いになるとppb(10億分の1)にも及び、その差の大きい事に驚かされ、香気的には差のある合成香料をガスクロ測定しても両者全く同一で差が認められないのは、日常茶飯事である。極言すればチャートに現われたピークは、氷山の一角と考えるのが妥当であろう。

問題Ⅱ……良く見える眼をもらうと嬉しさの余り、視覚のみで森羅万象を判断する愚かさを、えてしてし勝ちであるが、五感を上手に使い分け、併用してこそ、はじめて人間として価値ある情緒を味わう事ができると同様、ガスクロも他の方法と上手に組合せてこそ、はじめて理想的な姿となりうる。

ガスクロがオールマイティでない事は、担当者自身一番よく知っている筈であり、又これをPRする責務があると心得る。

以上主としてガスクロの欠点について述べたが、これも良いものがあれば、この悪い面をあげつらげ批判するという人間の本能的な悪癖の為すわざであり、逆に言えば各人心の底から、ガスクロの欠点がきわめて大きいと考えていたならば、これ程の隆盛は得られなかったであろう。

優れた分離、検出能力、この装置の秘めたる性能は、まだまだ数多く発掘されねばならず、欠点があれば他の方法で補う事も大事であり、またこれと併用してガスクロ自身を検討し改良を加え、この欠点を除いてやる必要がある。

因みに、初期の内は高沸点物、極性のきわめて強い物質はガスクロ上ほとんどピークにならないとされていたが、先人の努力の結果、コレステロールもアミノ酸も炭素数54のトリグリセライドも立派にピークとなり、従来応用できないとされていた分野にどんどん進入している。

我々ガスクロにたずさわる者は、業務を簡略化する意味からも、これの応用面をできる限り広げ、欠点をひとつずつ、つぶして行く責任、義務があると考え。また人が他人を評する場合、「ある人は眼が良いから偉い、耳が良いから立派だ」と言うが如く、身体のごく一部分をみてその人間性の良否を決める事はないと同様、分析という立場からみた場合、ガスクロのみをうんぬんするのではなく、人 — ガスクロ — 化学分析 — 各種クロマト — 蒸留 — 他の機器というグループ全体をみて、評価、検討すべきと思われ、この点からもガスクロの将来性はますます明るいものと推察される。

3. 今後の発展方向

さて、ガスクロの今後の発展方向を大別すると、次の2項目に分けられようが、以下各項について詳細に述べる。

A ガスクロ単独で使用する場合

これはガスクロの視覚に訴える能力のみを重視する方向で、具体的には品質試験用、工程管理用、合成研究用等に分けられる。

- (1) 品質試験用……製品、入荷原料等の比較測定で両者差の無い事を確かめ、精神的安心感を得、差のある場合はこれをフレームのデータとする。

(2) 工程管理用……製造現場の反応釜、蒸留塔等のそばに置き、サンプリング測定して反応の進行状態の観察、反応中止の決定及び蒸留々分の切れ具合の観察、蒸留条件の変更決定の補助として用う。

(3) 合成研究用……合成研究者各自に専用の眼を与え、反応の進行状態の観察反応中止の決定、反応条件の変更等の補助とする。

主として、(2)、(3)に用うガスクロは「安価」、「堅牢」、「操作容易」の条件が必要で反応途中の中間体を洗浄、中和する事なく、直接測定出来れば極めて便利であろう。

B ガスクロを他の方法と併用する場合

前述した如く、ガスクロの致命的な欠点は、確認手段とはなり得ず、飽くまでも保持時間の一致、不一致をみる確実性の乏しい推定手段でしかない事である。成程、TCD、FID、ECD等は分離帯をよく検出し、これをチャート上ピークとしてかき出し、視覚に訴えてはくるが、出てきたピークが何であるかは教えてくれない。故に従来は次に述べる如き手段をとってこれを補っていた。

(1) ガスクロに注入する前、あるいは反応ガスクロの如く装置内で化学処理を行い、各ピークの官能基を知り保持時間による推定を更に確実にする方法。

(2) ガスクロの排気を試薬に導き、呈色反応や結晶性誘導体を作り定性する方法。

(3) ガスクロ排気の匂いをかぎ、保持時間に依る成分推定の他、香気による推定を加えて確実性を増加させる方法。

(4) ガスクロの排気を補集し、他のクロマト、化学分析、他の機器で確認を行う方法。

(5) TCD、ECD、FID等従来使用されていたガスクロの検出器の代りに、MS、IRを検出器として用う、いわゆる直結法。

その他、以上の方法を適当に組合わせたり、GC-MSの直結にコンピュータを加えて確認操作の短縮をはかる方法がある。

また、ひと昔前までの各種文献に記載されている確認法の主流は結晶誘導体による混融試験であったが、その後IRに依るスペクトルの一致を見

る様になり、最近では、IR、MS、UV、NMRでの一致を見るのが、主流の様である。

世界の傾向がかくの如き状態である以上、確認手段として、これら機器の駆使はこれに代る手段の出現するまで当分の間続くであろうが、分析対象の試験は、一般には複雑な混合物であるのが常であり、このままの試料状態では、これら高性能の機器も使いものにはならない。複雑な混合物に対し、これらの機器を有効に使う為には予めこれを単一成分として分離する必要がある。

これがため各種クロマト、特にガスクロ寄与するところ極めて多大なものである。従ってガスクロの地位を不動のものにする為には、次の如き努力をはらうのが当然であろう。

(1) 分離を向上させる為の努力

ガスクロの必臓ともいべきカラムの検討及び、カラムで良く分離された成分を、そのままの状態を検出器へ送るための機械構造上の検討。

(2) ガスクロと他の分析法、他の機器とを最も理想的に連結させる為の努力。

(3) ガスクロの応用範囲を拡大する為の努力

蒸気圧の全く無い物質、極性のきわめて強い物質、熱に不安定な物質に対しガスクロを極力応用できる様にする検討

(4) 新しい検出法を開発する為の努力

我々人間が大勢の他人の中から知人を探す事ができるのは、各人の顔つき、体つきが異なる事(万一、部分的に似ていても全体のニュアンスが異なるが)と、知人のそれを良く記憶している事とがうまく結びつくためである。

従って全ての化合物に相剩性や加成性のない特性があり、一方これを定性、定量両面で高感度検出できるディテクターがあれば試料溶液にこのディテクターを入れただけで全成分の分析が可能となり、我々は失職のうき目をみるが、今日の技術の日進月歩を考えると、まんざら夢物語でもない様な気がする。

さて香料を扱う側からみると、少なくとも人間の嗅覚に匹敵する程度の

超高感度検出器がほしい。(装置の安定性に対する問題は全然考慮しない
で。)成程、たとえ極く微量の成分でも濃縮操作をくり返せば、現在の
検出器でも十分すぎる程、使用に耐えるが、これでは時間と労力が掛りす
ぎて企業としては、ペイしない。かと言って微量成分をピークにしようと
して、高感度で而も注入量をふやせば、主成分ピーク巾が極めて大きくな
り微量成分の検出を妨害する。

粒子の分割には、ふるいがあり、イソ体、ノルマル体の如き分子の分割
には、モレキュラーシーブがある様に濃度差の分割のためのふるいは出来
ないであろうか? さすれば、主成分と微量成分とふるい分けることが出来る
のに!

良く訓練された調香師は、ガスクロの排気をかぎ分け、その成分を同定
する事ができるが、これを機械化して高性能のオルファクトメーターを作
り、これとガスクロとを直結して同定手段とするのも一法ではなかろうか。
以上、標題について雑談的に述べてきたが、ガスクロを扱う担当者は、必
ず壁につき当っており、少なくとも、2ツ3ツの問題点についての情報を
出来得る限り多く集め、これを解決しようと努力すれば、これがすなわち将来
の発展方向そのものであると考える。

ガスクロマトグラフの将来性と今後の発展方向

日本アイ・ビー・エム株式会社

営業企画部装置工業 石田 順一
インダストリー係長

1. 何故にガスクロマトグラフが発達したか。

(イ) 分離能力が抜群である

従来の蒸留塔が200～300理論段数に比較して十倍から百倍に向上した。その為従来分離困難であった、オルト・メタ・パラ異性体の分離が可能になった。つまり従来分離不可能であったものが大巾に可能になったために、極めて広範囲の物質に適用される様になった。

分析の第一ステップが純物質の調整であることを考えるにこれは大きな意義がある。又、分離中に試料の変質、損失がないため微量の分離が可能であり定性、定量分析のみならず、分析の前処理にも用いる事が可能で実行されている。

(ロ) 装置が簡単で安価である。

装置は他の分析機器に比べて驚くべき簡単で研究室において自作も可能である。又、同様に取扱も簡単なために操作者の訓練が楽である。

これらは各研究室における特殊な要求について研究者自身が考えることができ、機器の多様化に大きく貢献しているし、ガスクロ購入の目的が明確化される(購入しやすい)利点をもっている。

従来の機器分析で前述せるオルト、メタ、パラキシレンの各異性体を分析するのは、質量分析計のみであった。質量分析計においてすら3つの異性体の質量は同じであるために、特別な技術を要する。

又、質量分析計自体1,000万円以上もするし、それを動作させるためには、高真空、高度な分析法、複雑な操作を必要とする。それよりも致命的なことは、3つの異性体以外の物質が存在するときは、可成り高度な技術のノウハウを必要とする。

(ハ) 検出能力が優秀である。

これは開発の結果の所産であるが、炭化水素に関しては数PPMと言う

驚くべき検出能力をもっている。これは前述の分離中の損失のないことと併せて大きな特色となっている。

検出能力が優秀であること云う事は、サンプルの使用量が少ないことを意味し、困難な合成、収率の悪い合成品の分析も可能であることを意味する。ここでも市場の広がる要素をもっている。又これも開発の結果であるが、数多くの検出器の種類があり、高度な使用法に対処できる様になっている。

TCD, FID, BAY、超音波、分配を利用したコーティングプレート、密度計(ガスデンスィーデテクター)等開発された検出器は数多い。以上発展した理由として2、3挙げたが、それらを証明する様にクロマトグラフ技術を応用した製品が数多く出ている。

その例として、プロセスガスクロマトグラフ、分取装置、吸着面積測定装置、ゲルパーミネーション、液体クロマト、ガスクロー質量分析計、反応装置付ガスクロ、金属中のガス成分分析装置、無機物用高周波分解装置付ガスクロ、CHN分析計等があげられる。

2. 現状及将来

現在既にそのきざしは種々あるが要約してみる。

(イ) 1人1台又は1分析法に対して1台

これはカラムの準備(交換その他を含む)のための時間を節約し分析時間の短縮よりは分析全体に要する時間を短縮する。

このために単目的のガスクロが多数種製品化される。従って供給側では、モジュール化して、要求に応じた装置を簡単にできる様対処せざるを得ないし、コストダウンが要求される。

ガスクロの多様化とモジュール化が同一に行われる。

(ロ) カラム技術の専門化

カラムに関しては、ガスクロの続く限りその技術は中心的存在であり、高度な知識を要求される。それに対処するためには、使用者側の要求を完全に理解することが必要になり、単にカラムに関する知識だけに留まらず、その分析が行われる。周囲条件、方向づけすら要求されよう。

従って、そこには専門化が行われ、石油系、石油化学系、生化学系、農薬、製薬系等の産業別分類と、炭化水素、アルコール、アルデヒド、カル

ボン酸……等の化合物分類とに別けられ両方の専門家が協力して新しい要求に対処せざるを得ないであろう。

従って現時点の要求がどの様な分類の所に集中しているかをよく見極わめ重点をどこへおくのか、将来性はどこなのかを予測するのが必要でかつ重要なことになる。

(f) 情報の重要性

(g)項と関連するが分析データを中心とする情報が重要なことは云うまでもない。情報とは、よく整理された必要な時に索引できなければ意味がない。

情報を索引できないために再度の実験を行ったりするその損失をよく、見極わめ積極的にデータ整理の専任者の採用、分類、保管方法、設備を完備する必要がある。又、情報だけが有料になる時代がくるし、又積極的に有料にすべき方法を考えるべきである。

情報が有料になった場合のメディアを考えるに

- | | |
|------------|------------|
| 1. 印刷物(出版) | 2. コンサルタント |
| 3. データバンク | 4. カード |

で4については、日本分析化学会、プレストン(出版) ASTM からすでに供給されている。

これらのデータは数が多い、整理されている。権威があることが要求される。そこで自社の実験データを十分に管理することの他に、担体納入先から積極的にデータを買いあげることが検討したら如何であろうか。

又、外国におけるデータ供給者と積極的に提携も検討すべきである。最終的には計算機による情報サービスに発展しよう。

(g) 計算機出現による影響

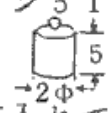
1. 定量法の精度改善を中心とする新しい定量法の確立

従来ガスクロの検出器の直線性を始めとする性能の検討が不十分のままある定量法が確立されている。

これらは、分析の再現性、定量精度の悪さからあいまいになっていた点があった。しかし計算機により0.1%以上の精度が確保されると、検出器自体の性能の改善が要求される。

そこで密度測定法検出器（ガスデンシチーデテクター）はもっと脚光をあびるのではないか。

2. 計算機使用は生産性の向上のために外ならない。

従って、ガスクロの自動化、特にサンプル導入の自動化は大きな問題点となろう。そこで $1\mu\text{l}$ 以下のサンプルを自動的に採集するのは極めて困難であるが、例えばパーバーコールマン 5141 型自動試料注入装置、テフロン管にテフロンボールのフタ（)にサンプルを入れ、それを10ヶステンレスのブロックの中に入れて、連続的に加熱し、気化したらその圧力でテフロンボールが飛び出し気化したサンプルがキャリアーガス内に入る。これはあらかじめ10ヶのサンプルを入れてセットすれば後は、自動的にサンプルが導入される。

3. 低雑音化

これは、計算機結合の如何に拘らず重要なことであるが特に交流、直流のラインの区別、接点ノイズの雑音防止等、特に重要なポイントになる。これらは、ピークの検出のロジックと混合し、誤った情報を計算機に伝えたり、微妙なピーク検出のパラメータの選択に混乱をきたすために重要なのである。

4. 分析法の変化

未だ実験的な試みしか行われていないが、分析時間の短縮による精度の低下の度合、非分離ピークの計算機によるもとのピークの推定などの方法が確立されてくると、従来の分析法は大きく変わってくる。又、装置も特に検出器のレスポンスの速いのが要求されてくる。

カラムの面においても高速カラムが注目されるのではないか、この様なことから考察する分析法そのものは複雑化してくることもありえよう。又、数台のガスクロの情報から最終的に結果を一つにまとめることは、容易であるから、その使用法は、ガスクロ以外の分析計との併用も生ずる。ガスクロマスなどは、その典形例であろう。

5. 工程管理専用ガスクロの登場

前述もしたが一分析、一ガスクロは従来プロセスガスクロの担当していた分野にまで工程管理専用ガスクロとして、登場するのではないか。

この前提条件として、使用目的の変更は、生産プロセスの変更以外にはありえない堅牢なことが必要条件、従って目的のきまった堅牢な安価なガスクロが登場する場が登場したと考える良いのではないか。

これらの特色は場所をあまりとらず、計算機との結合が容易にキャリアーガス、その他、ユーティリティの供給が用意、記録計がなくても使用状況が判別できる。

自動サンプル注入装置、サンプル注入時自動的に計算機に信号が送られ、計算機の状況を判別する状況を示すランプなどのインターフェイスが含まれていれば充分であろう。

(6) 定性分析

先にあげた情報を良く整理して計算機で処理しておく、新分析法の開発は容易になる。

方法としては、索引として使用する二次情報としては、固定相担体（2桁）、液相（3桁）、分析対象試料参照文献（7桁）、標準物質（2桁）を夫々コード化しておき、その他に温度、比保持時間を記し、カードだけで判断できないときは、参照文献を検討する方式がとられている。

これらが完全に実用化するためには、カラム製作の再現性、長さ、温度の換算等完全でないとあくまで推定判断の基礎データ収集のみになる。

A S T Mからは、I B Mカード式で21,000枚の化合物データを供給しており価格は1,260ドルである。

(7) カラム最適条件推定

現在、カラム充填剤を購入してもそのカラムをバラツキ少なく、製作し、分析の最適条件を決めることは特に工程管理分析の様に繰り返し使用する場合は、大きな問題となっている筈である。

そこで簡単な予備実験をした後、計算機で最適条件を推定することは、重要な仕事であり困難な仕事である。

これらの仕事を完成するためには、カラムのつまり具合、液相の充填比、温度、キャリアーガス流速、等のパラメーターの相関の度合を常日

頃の実験を通じて、確認をしておく。

以上の如く計算機の出現は、ガスクロの装置の面、分析法の面と質的な変化をもたらすので単にデータ処理方式、インテグレータの冗費分程度の認識では、将来を誤るおそれがある。

これらは現在発展の途上にあるが、一度コンピューター屋にかかると極めて速いテンポで実現されるので注意を要する。

最後に当今流行のシステム化についてのべる。

システムセールスとは、そのシステム全般において、最高にノウハウのある所がシステムを完成し遂行することができ、利益を得ることができる。

例えば、最近東レが計算機を含めたガスクロシステムを売りだす声明を行った。東レは繊維メーカーであった筈である。そこにはガスクロの専門メーカーでもなければ、計算機メーカーでもない。

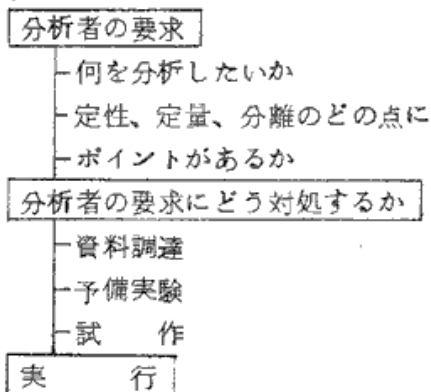
しかし両方を通じて、ガスクロの使用目的をよく認識しているし、実際に使用そのものにも詳しい。計算機においてもしかりである。従って両メーカーに目的とする仕様を明確に要求できたし、実際にそれを実行することができた。つまりシステム全体に関するノウハウをもっていたわけである。

この点に良く注目しなければならない。つまり計算機屋は、システム屋でもないしガスクロ屋はガスクロシステムに必ずしも通曉できる訳ではない。これはたえず使用者側、製作者側の両面からきびしい追求の眼をそそぎ検討をしていないといけなない。

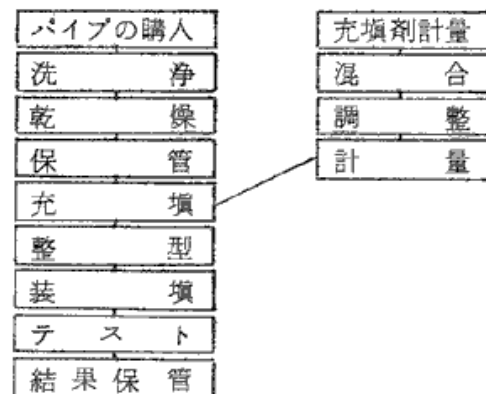
ガスクロ分析システムでも系統的に検討するとまだまだ多くの問題点を含んでいる筈である。

例えば、分析者の要求、カラムの製作等を例にとると

分析者の要求



カラムの製作



前図の様になる。これらのフローチャートが正確に緻密に問題意識をもって描くことが次の問題点の解明になろう。そこに全体をシステムとして見直す訓練ができ、盲点を指摘できる。カラムエージング装置もこの様な思考のもとにバーバーコールマンの自動サンプル注入装置もしかりであろう。

一つの製品ができ、新しい技術が開発されると、フローチャートは変化する。そこでまた新しい技術の開発の緒口となろう。これらは各技術者のみならず営業マンも加わって検討する必要がある。

さて最後に十年後にガスクロは存在するかの質問には、存在すると答えなければならぬ。

その理由は、あまりにも価格の割に性能が良すぎるし、取扱いが容易であるからである。むしろ古いタイプのガスクロの処置に困り代替又は、部分的修正が行われるため部品に需要が増加するのではないか。

ガスクロマトグラフの将来性と今後の発展方向

東京工業大学工学部

原研究室 八嶋 建明

現在我々の研究室では高分子単量体の合成を研究しており、反応生成物はほとんど全て、ガスクロマトグラフにより分析を行なっている。

このようにガスクロマトグラフは、分析機器として非常に広く用いられるようになったが、いまだに正確な分析を行なうには、かなりの熟練を必要としている。

そこでガスクロが分析機器としてさらに一般的に使用されるようになるには、誰れにでもより容易により正確な分析が行なえることが必要な条件である。その為にはいくつかの解決すべき問題が残されている。

その第一は分離カラムの問題である。最適のあるいは、より良い分離カラムを探し出すためには、まず分析試料に含まれると思われる物質を推定して、これらを分離できる可能性のあるカラムを過去の文献からいくつか選び出し、最後は試行錯誤により決定しなければならない。

このように最適分離カラムを選択することの困難さは、未知物質の定性分析における不確実性とも相通ずる点である。この問題点の解決には、物質のタイプ（パラフィン、オレフィン、芳香族、エステル等）別の基本的な最適カラムを確立することである。これにより定性分析はより確実となり、各種タイプの物質の混合物である反応生成物の分析の場合も、この基本的カラムをもとにして、分析試料に適合した分離カラムを見つけていくことができる。

この様に過去の実績の整理統合の他に、より新しいカラムの開発も必要である。たとえば現在使用されているほとんどの担体は、無機物質であるが、今後の高分子化学の発展につれ、規則的構造をもった有機ポリマーの担体、あるいは細管にしてそのまま毛管カラムとすること等が考えられる。

次の大きな問題は、現在一般に使用されている微分型記録計におけるピーク面積の計算である。ここでの計算法による誤差は無視できないものがある。安価で性能の良い積分型記録計の開発こそ最も望ましいものである。これらによ

り再現性の良い、いいかえれば結果への信頼性の高い分析機器として今後もますます一般に広くガスクロが用いられるものと確信する。

他にこれは、不可能なことかもしれないが、現在のパルス式のサンプリング方式にかかわって連続測定により、ある成分の動向が追跡できないだろうか。これにより化学反応における反応過程を測定することが可能になると思われる。また、この連続測定が可能になると、プロセスガスクロとして、プラントの監視あるいは、コントローラーとしてさらに用途が広げられる可能性がある。

以上は、ガスクロを分析機器として見てきたが、その高い分離性能を利用して、物質の分離、精製面に用いることが考えられる。すなわち現在の分取ガスクロの規模を大きくしたものである。

今後ファイン、ケミカルズの急速な発展が予想されることから、量はそれほど多くなくても、非常に純度の高い原料および製品が要求されている。ガスクロの原理を用いた方法が考えられないであろうか。

以上勝手なことを書きましたが、ガスクロの使用者に対するコンサルタントとして、あるいはより完全なガスクロマトグラフの研究開発者としての貴社に大いに期待しております。

ガスクロマトグラフの将来性と今後の発展方向

東京教育大学光学研究所 野 中 昭

(1) 現在のガスクロマトグラフの長所と弱点

ガスクロマトグラフの将来を見通すためには、現在の装置の性能の長所と弱点にまず注目せねばならない。

ガスクロマトグラフの一般的な長所としては、①装置が簡単で比較的安価であり手軽に分離分析が出来る。②分析時間が短い。③対象になる試料の範囲が広い。④試料の量が極めて少なくすむ、検出感度が高い。等々が挙げられ、これらの長所のため分析化学者ばかりでなく、有機化学全般、生物学、医学等の研究にもどんどん普及されつつある。しかしこの装置にも弱点があって、筆者の経験をとおしても、①装置は簡単であるが日常的に使用できるようになるまでにはやや経験をつまねばならない(カラムの選定、分析条件の設定、試料の扱い方等々)。②定性が困難である(定性をおこなえる検出器が少ない)。③分子量がやや大きい試料、揮発性が小さい試料、熱安定のない試料等分析できない試料も多い。④極性の大きい試料(低分子のカルボン酸、アミン等)本来分析可能であるにかかわらず、ガスクロ分析に困難を感じる試料も多い。⑤水溶液試料(特に希薄水溶液)が一般に適用困難である。(これは非常に使用範囲をせばめる)。⑥連続的測定ができない。⑦試料量が少量に限られる。普通、分取のときも少量に限られる。

等々の弱点が認められ、その応用が制限せられている。ガスクロマトグラフの将来は当然ながら、これらの長所をより伸ばし、欠点を克服する方向にむかうであろう。

(2) 将来の発展動向

ガスクロマトグラフの発展動向を、現在おこなわれているガスクロマトグラフの各部分が、いかに改良されるかによって考えてみよう。

a) 固定相：固定相はますます高温に耐えられるものが開発されよう。しかし液体固定相では限度があるから、固体固定相の方に注意が向けられよう。しかも有機物からはなれて、無機固体固定相の使用、つまり気一固クロマ

トグラフが研究成果をあげるであろう。現在、気-固クロマトグラフの研究は少なく、固定相の種類も有機物試料に対しては、黒鉛化カーボン、多孔質ガラス、無機塩処理アルミナ等で数は少ないが、①無機固定相は熱に強い。②検出の妨害になる固定相そのものの流出がない。③試料に対する保持時間が短い。等々の長所が認められる(ここで気-固クロマトグラフは、従来の活性吸着剤を使用したものと別の観点をもってみる必要がある!!)ここでさらに注意せねばならないのは、キャリアーガスに活性または、凝縮性ガスを並用することである(例えば水蒸気キャリアー気-固クロマトグラフ)。プロセスガスクロマススペクトルとの併用にも、その流出の少ない固体固定相が賞用されるようになるであろう。

- b) キャリヤーガス：先にも述べたように、現在は N_2 、He等不活性ガス、永久ガスのみを使用しているが、将来はもっと大胆に活性ガス、凝縮性ガスを使用してよいと思う(例えば水蒸気キャリアーガス)。キャリアーガスと固定相との相互作用から、試料に対する分配および吸着の性質に少なからぬ影響をおよぼし、クロマトグラフに特異な分離性能を与えるであろう。(室温で液体のキャリアーガスを使用すればポンペが不要になる!!)
- c) 操作条件：現在定温操作のほか、昇温操作、昇温操作がおこなわれているが、近い将来、高圧ガスクロマトグラフがかなり一般化するのではないかと思われる。

極性キャリアーガスを高圧(臨界に近い状態)で使用すると液体クロマトグラフに似た性能があらわれ、ガスクロと液クロとの両方の長所をそなえたクロマトグラフになる可能性がある。これによると比較的低温で不揮発性試料に適用でき、しかも比較的保持時間が小さいという長所をもつであろう。このほか、カラムの長さの方向に温度勾配をもった温度勾配カラム方式が研究されよう。

- d) 検出器：現在使用されている検出器よりさらに高感度のものと、定性分析を加味した検出器の出現が期待される。

イオン化検出器では、FIDでも放射線イオン化方式でも、試料のイオン化率がわずかに十万分の一程度にすぎないので、このイオン化率をあげることによってイオン化検出器の感度をあげることができよう。特にFID

は非常に優れた検出器であるが、そのイオン化の機構は、まったく判っていないので研究の余地があり、それによって10倍くらいの感度上昇はのぞめるのではないか。現在市販の装置の検出器の増巾器についても、もう一段の工夫が必要であろう。

定性分析に目を向けると、質量分析器との直結方式が現在盛んになりつつあるが、やはりキャリアーガスの分離装置に問題がある。

しかしこの分離装置（試料濃縮装置）の早急な改善はなかなか望めそうもないようである。

質量分析器の装置は一般にかなり複雑であるが、飛行時間型の方を改良した方がガスクロとの直結には使い易いのではないか。走査時間が早く、エレクトロニクス部分のほかは、装置が比較的簡単になるからである。質量分析器直結によって微量分析をおこなうとき困るのは、固定相液体の流出である。これは、ピークにはあらわれないが、キャリアーガス中に含まれてくると、キャリアーセパレーターでは分離できず、そのまま質量分析器に入ってくるから、これが試料の検出限界をかなり大きいところに定めてしまう。このためにも、やはり気一固クロマトグラフが、賞用されることになろう。

そのほかにも、分離後定性分析をおこなうために、他の分析装置に直結することが試みられているが、現在では極めて特殊な試料に限って有効であって、一般性のあるものは未だにない。

定性には赤外吸収スペクトルがもっとも一般性があるが、これは試料が多く要ること、走査（Scanning）にやや時間がかかる等々、ガスクロとの直結は困難である。

最近、レーザーを利用したラマンスペクトルの手法が開発されてきたので、これが将来ガスクロと直結されるようになるかも知れない。

ラマン散乱は微弱なため、従来実験がむずかしいものとされていたが、レーザーの出現によって比較的容易になり、しかも使用波長は可視以下の短波長を利用するから、検出感度は本質的には高いという利点がある。走査も早くできる可能性がある。そのスペクトルは、赤外吸収スペクトルに類似したもので定性に便利である。

そのほか、定性分析が可能な検出器としては、光イオン化検出器が考えられよう。精密な光イオン化エネルギーが種々の物質について測定されて、その値が光イオン化検出器に利用されるとき、流出試料の定量とともに定性分析が可能となろう（ポーログラフで電解電圧をはかるように、光イオン化エネルギーが測定できるように、光源の波長を連続的に変え得るようにする）

この種の光イオン化検出器の簡単なものはすでに研究され、その感度もFIDに匹敵するものと報告されている。

以上、ガスクロマトグラフの各部分について将来どういう方向に改良されるかについてのべてみたが、次にガスクロマトグラフの応用方面に目を向けてみよう。

(A) 分取ガスクロマトグラフ：ガスクロマトグラフの高い分離能をそのまま保って物質の精製に利用したという希望は捨てられないから、大量の試料を扱うために、ガスクロの連続方式の研究は一部でやはり続けられるであろう。

連続方式では、固定相をも移動させる方式と、並列にたくさん並べられた等質のカラムを使用するの“機械的順次連続使用方式”が考えられる。実験室規模のものから、工業的規模のものまで、いずれ実用化されるであろう。

(B) 工業用プロセス、ガスクロ：プロセス制御用ガスクロの使用はますます増加するであろうが、この使用目的には、カラムの経時変化の少ないことが望ましいから、固定相のより安定なものを求めて、固体固定相を多用するようになるであろう。

気-固クロマトグラフ（例えば水蒸気、キャリアー、気-固、クロマト）は保持時間が短いので応答が早く、プロセス制御に適している。

導入試料量を極端に少なくしてカラムを保護し、高感度検出器を使用する等の方式が今後のいき方であろう。

(C) その他の用途について

環境汚染対策用の分析器械としてガスクロマトグラフは非常に多く使用されることになろう。大気中の有害ガス、上、下水道の不純物分析等、微

量成分の分析にガスクロの高分離、高感度が賞用されるわけであるが、水溶液試料に対しては、従来のガスクロマトグラフは非常に不適當である。その点筆者によって進められた水蒸気、キャリアー、気一固、クロマトグラフは、稀薄水溶液試料（1 ppm 以下）に対して直接注入が可能であるから、この種のもので多用される可能性は大きい。

その他、病院での病理検査用にガスクロが広く進出するものと思われるが、これにも水溶液分析が直接可能なものが望ましいわけである。

環境汚染分析用としても、医療用としても軽便なポータブル式の開発がのぞまれ多用されることとなろう。最後に、現在のガスクロマトグラフ装置は、試料導入部と検出器への連絡部があまり上手に作られてなく、この部分での吸着、その他のトラブルが多く、分離、検出限界、使用試料種類の限界に大きく影響しているように筆者には思われる。

この部分を早急に改善するようメーカーは努力すべきである。

ガスクロマトグラフの将来性と今後の発展方向

東京都立大学工学部教授 荒木 峻

過去数十年間の分析技術の発達過程の中でGCのはたして来た役割がきわめて大きいことを否定する人はいないであろう。

GCが誕生して既に20年近くなり現在では基本的な分析技術として完全に定着したと考えてよい。しかし未解決の問題は、まだいくつか残されている。一方、装置面、応用面いずれにおいても発展の可能性をいろいろ含んでいる。

つぎに実験室用装置に限定して思いつくまま2、3述べてみよう。

(1) 定量性の向上について

GCが高く評価される所以は、その高分離能にあることはいうまでもない。しかし高分離能に見合った分析値の信頼性が果してあるだろうか。一般に機器的方法は従来の湿式化学分析にくらべて定着性が劣ると考えられているが、GCの重要性が増せば、それだけ分析精度の向上が要求されてくるのは当然である。

それには、成分の確認と定量の2つがあるが、ここでは後者を考える。

検出器そのものは工場で作られた当初は、たしかに正常に作動しているであろうが使用者にわたってもそれが維持されているだろうか。

定量性には試料処理を含めて全分析操作が関係してくるから、使用時のチェックシステムを確立する必要がある。それと共に標準(試料)による検定がもっと手軽におこなえるよう工夫を要する。

(2) 反応ガスクロマトグラフ

(a) GCは元素化学反応とは無縁であることが特徴となっているが、化学反応との結合が新しい応用面を開拓するにもかかわらず、現在の市販品は、その点甚だ不便であって、反応カラム一つ入れるにもなかなか簡単にはいかない。

化学反応の研究手段としてGC系内を利用することは、別問題として分析手段として化学反応を取り入れることは、GCの今後の方向を示すものの一つであろう。

それには従来湿式あるいは乾式化学分析でおこなっていたことをGC系内に組入れ、より微量化迅速化をはかることも含まれる。

(b) フィンガープリント技術用の装置がそろそろ考えられているのではないか。

(3) 分析対象物質の拡大

(a) 操作の高温化対象物質の拡大、特に無機物質への応用のためには400℃以上での高温操作が要求されるが、検出器の開発が鍵である。

シケトン系金属キレートにかえての金属分析はあまり期待できない。

(b) 反応性物質のための装置

ガラスカラムは常用されているが、検出器が金属製のため問題をおこしている場合が多い。

反応性物質を対象とする場合、微量化はあきらめねばなるまい。

(4) 他の手法との結合

分析技術全体の傾向から考えて各種の分析方法を組み合わせる方法は今後増多くなるであろう。

(5) 装置の標準化

GCの利用される分野が拡大するにしたがい、分析について素人の研究者が使う場合が増えていき、分析操作全般について標準化されることが増々要求されるようになる。

それには、装置の標準化が前提であるが、その点現在の市販装置ではきわめて不完全である。細部にわたり再検討の要がある。

ガスクロと触媒と夢と

名古屋大学工学部助教授 村上雄一

日本では、よく電話番号の前に TEL と書いてあるのを見かける。電話という字は字画が多くて書くのが面倒なせいか、TEL はかなり普及していて、何んとなく英語のような気がしていた。

ところがアメリカに住んで見て、Telephone を phone と略す事に気がついた。めったに Telephone とは言わないし、ましてや Tel とは絶対に略さない。考えて見れば tele というのはただ遠いという意味の接頭語で、Telegram (電報)、Television (テレビ)、Telescope (望遠鏡) とたくさんこれのついた日常語があるから、まぎらわしいのかも知れない。

これはどうも言葉の違いだけではなく、日本人とアメリカ人の考え方の違いを表わしているように私には思えてならない。テレビも、アメリカでは TV であるから、全く日本式略語であるが、手もとにある岩波の国語辞典にもテレビは、テレビジョンの略とあり、今では完全に日本語になっているらしい。

ガスクロはさすがに国語辞典になかったが、これは一般の人に縁がないため、我々これを使う研究者は、ガスクロ、ガスクロと呼んで、GC とかガスクロマトグラフとは言わない。発明されてから 20 年足らず、日本で使われ出しから 10 数年の歴史しかないガスクロが、このように日本語化する程普及した原因は、装置が簡単で価格がやすく、万能といってよい程応用範囲が広いなど色々あろう。

ガスクロ装置メーカーが沢山できて、販売を競ったことも一因であろう。しかし装置メーカーとは別に充填剤専門メーカーができて、充填剤が多種多様に供給されるようになったことも大きな推進力となったと思う。

それまではどちらかという装置を売るための附属物の感があった充填剤を専門に作って売る会社があったらと考えたのは恐らく私が初めてで、その意味で今日のガスクロ普及に役立ち、日本の化学研究の推進の一助となったらひそかに自負している。

さてガスクロの出現でもっとも恩恵を受けたのは、私のような触媒化学を研

究している者ではなからうか。

そもそも触媒とは安い物質を価値ある物質に変える能力を持ち、使っても、使っても消耗することなく、ときには数年間も連続使用できるもので、化学工業では欠くことのできないものである。昔は魔法の石とも呼ばれ、卑金属を金に変えるとして中世に大流行した錬金術の現代版である。錬金術はついに成功しなかったが、触媒の場合には新しいものが発明されると、それまでの化学工場は、スクラップになるという事態が現実起っている。

深くより深くと追求される他の科学とは異なって、触媒化学は、他の科学で得た知識を総合的に組合せて行かねばならず、歴史も浅いので、有効な触媒の多くが半ば偶然に発明される。そこには無限の夢があるが、反面新しい触媒の発見やその研究には数多くの実験をしなければならぬから、以前はその反応生成物の分析定量に悩まされた。

ガスクロ出現以来事情は一変し、実験に要する時間は数分の一に反応装置の規模と必要な触媒量は数十分の一になった。

機械の設計図と化学方程式は、マンガやテレビでスパイが狙うお決まりのものであるが、我々から見ると化学方程式をぬすんでも何にもならないので、最大の秘密は触媒にあり、しかも厄介なことに触媒は化学方程式だけでは表わし得ないのである。したがって触媒に関する特許はおびただしい数にのぼる。

新しい化学反応の可能性は触媒の開発にかかっており、ある混合物の分析がガスクロで可能かどうかは、充填剤の選択できまる。この点ガスクロと触媒は似ていると私は思う。触媒化学に限らず、化学は他の分野に較べると理論的予測が困難で、それだけ予想が適中したときの喜びは大きい。だから化学者は常に夢想家である。

この夢想家にとってある分析に適するガスクロ充填剤を予測し、それをテストして見ることは、それほど苦にならない。それが適中したときの喜びが大きいからで、これもガスクロを普及させた要因の一つであろう。私もこのガスクロにせられて約十年前からより有効にガスクロを使って、触媒化学を研究しようとしてきた。

ガスクロのカラムに充填剤の代りに触媒をつめて吸着をはかったり、カラムの前に触媒をつめた反応管を直結して、反応したものをただちに分析したりす

る方法で、私はこれをパルス法と名づけた。

触媒化学では、その他の分析機器（赤外分光器、紫外分光器、E S R、質量分析器）なども独特の使い方もされるけれども、ガスクロを使うパルス法の使い方、他とは比較にならない程多様であり、また他の機器の適用が主として基礎研究に限られるのに対して、ガスクロの応用は新触媒、新反応の開発に直接つながるだけに夢が大きい。

ここで私の夢、未来図を描いて見よう。近頃は、公害問題がきびしくなり、今後今までのペースで、国内に化学工場を建設することは困難であろう。1970年工場は、次第に国外に移って行き、もうほとんど残っていない。森や芝生に囲まれた研究所がこれに代った。

かつては、自動車、船舶、鉄鋼などが主な輸出品であったが、今では、ものではなく研究の成果、情報が輸出の主力である。したがって研究機関相手の産業は考えられない程成長発展した。

ガスクロ関連産業もご多分にもれない。もっともガスクロも完全に自動化され24時間働いている。充填剤の選択も今では、コンピューターがやる。十年程前までは、排気ガスを完全に燃焼し無害にするため、パルス法で開発した触媒をつけたガソリン自動車が走っていたが、今は全部電気自動車になってしまった。石油は、今では燃料ではなく、大切な原料である。さてその頃私は何才であろうか？ そろそろこの辺で、ガスクロと触媒と夢の三題ばなしの筆をおくことにしよう。

医学という面から見たガスクロの将来と今後の発展方向

東京大学医学部生化学 植田伸夫

(1) ガスクロマトグラフとは何か

分析のための装置である。

移動相を気体とし、固定相を液体とする系での試料の分配または吸着の現象を利用する分析装置である。

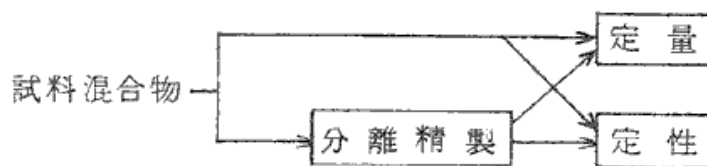
(2) 分析とは何か

分析とは、混合物の各成分を分離し、その量を計り（定量）、その物理的性質、化学的性質を調べること（定性）の一連の作業である。

(3) 分析中でのガスクロマトグラフの位置

現在の化学分析の一つの代表的な組み合わせを図-1に示す。

図 1



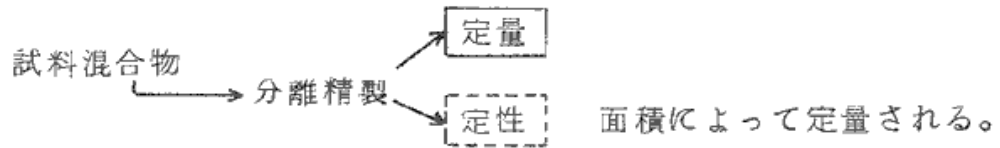
分離手段

1. 遠心分画（重さ）
2. 透析、分子ふるい、透析（大きさ）
3. 電気泳動（荷電）
4. 溶媒分画（溶解度）
塩析沈殿
5. クロマトグラフ
ペーパークロマトグラフ
薄層クロマトグラフ
カラムクロマトグラフ
ガスクロマトグラフ

定性手段

1. 化学的方法
化学反応による発色、沈殿、その他
2. 生物学的方法
3. 物理的方法
IR - spectra
NVR - spectra
UV - Fluorescence spectra
Mass - spectra
その他の物理的方法

例えば、血清中の脂肪酸の測定は、ガスクロマトグラフに依って分離され、



必要に応じて、定性の操作が必要になる場合がある。

(4) 医学とは何か。

病人（病気）を治療するための臨床部門と、その理論、技術方法を支えるための基礎研究とがある。

(5) 医学の中で分析はどの部門に登場するか。

治療に密接した臨床検査と基礎的研究に広範囲に登場する。

(6) 現在医学の中でガスクロマトグラフがどのように用いられているか。

臨床検査の面で、一部研究的に利用される以外、日常の検査活動に非常に働いているということはない。

基礎的研究部門では、現在ガスクロマトグラフが応用されるあらゆる面で使用されている。

(7) 医学の中でのガスクロマトグラフの今後。

基礎的研究部門の中でのガスクロマトグラフの将来性に関しては、一般のガスクロマトグラフの進歩発展と同じで、医学だからという特殊性は何等ないものと思う。一般的に

- 装置の改良 ———▶ 超高感度
- ▶ 選択的検出器
- 定性装置との組合せ ———▶ 質量分析計
- ▶ 赤外、紫外分光器
- ▶ その他
- 固定相の開発 ———▶ 超高温用
- ▶ 選択性の高い液相
- 試料形の開発 ———▶ 調製容易な誘導体
- ▶ 高蒸気圧誘導体

などが、各分野で工夫され、それは直ちに医学の基礎的研究に利用可能であるろう。

若し医学特異的な問題というならば、それは、臨床検査部門へのガスクロマトグラフの進出の問題であろう。

ガスクロマトグラフが臨床検査部門での日常検査で活動するためには、いくつかの要件が必要になる。

i) 測定されるものが、病状と密接に関係した重要な因子であること。

ii) 測定が容易であること。

(i) 前処理が容易

(ii) カラムの調製が容易

(iii) 数値化が容易

iii) 他に適当な測定方法がないこと。

例えばグルタミン酸→オキサロ酢酸トランスアミナーゼの血中濃度を知ることには肝臓の状態を知るうえで大変役立ち i) の要件は満足しているが、ガスクロマトグラフでは測定できないし、他に測定方法があって、ii) iii) の要件は満足しない。

血中の脂肪酸を知るとは、一応 ii) iii) の要件は満足するが肝心の i) の要件を満足しない。

以上のような事由から、現在ガスクロマトグラフは日常の臨床検査部門では殆んど活動していない。

と同様な意味から、ガスクロマトグラフで容易に測定できて、その値が病状と重大な関係を持つことが明らかなものが見いだされたならば、その時に爆発的な臨床検査室での使用が始まるであろう。

各種の低分子性のホルモン、ステロイドホルモン、また血中薬物濃度の測定など現在可能性のある領域と考える。その時には調製済みの既製品カラム、数値化のための簡単な装置、前処理のための簡単なキットなどの需要が激増し簡便な単能ガスクロマトグラフへの需要が大きくなるであろう。

医学関係から見たガスクロマトグラフの 将来性と今後の発展方向

東京大学医学部第一内科 福島秀夫

ガスクロマトグラフが医学の領域で用いられるようになったのは、1952年Tames & Martinの低級脂肪酸の研究からである。その後急速に医学の種種の分野に応用され、今日では脂肪酸、ステロイド類の分析のように、ガスクロマトグラフによる方法が最もすぐれ、実用化されている分野も少なくない。

この様に、医学の領域で急速な発展をとげた理由は、第一に分析の迅速性であり、第2はすぐれた分離能と高感度であり、第3にはその多用性をあげることができるといえる。

とくに臨床医学の領域で取扱い試料は患者の血液、尿、組織などが主体であり、多くの場合、他の種々の検査を同時に行う必要があり、その使用できる試料は量的に限られ、また診断、治療を急ぐため、短期間に分析結果を要求される。従って上記のガスクロマトグラフの特長は、他の分析機器では到底期待出来ない長所を備えているといえる。

しかし、ガスクロマトグラフの医学の領域への応用は、まだ基礎的研究の段階にある分野や、実用化がようやく実現した分野も少なくない。例えば、アミノ酸、糖類、胆汁酸、カテコールアミンなどがそれである。アミノ酸については、ガスクロマトグラフを用いた、分析は比較的早くから試みられていた。即ち、Hunter(1956年)がニンヒドリン反応を用いて、一部のアミノ酸を炭素数の1つ少ないアルデヒドとして分析したのがそれで、その後、なるべく多くのアミノ酸を検出、定着するため、アミノ酸を検出、定量するためにアミノ酸を揮発性誘導体にかえる前処理の方法と充填剤について多くの検討が加えられた。

Gehrkeらは、この前処理の困難な問題を解決し、すぐれた充填剤を用いて、見事に全アミノ酸の分離定量に成功した(1967年)。

一方アミノ酸の分析には、一般にイオン交換樹脂を用いたアミノ酸自動分析計が、用いられ普及している。アミノ酸自動分析計は、方法自体はほとんど完成されたもので、定量性、再現性ともにすぐれ、今日アミノ酸分析の方法とし

ては、最も標準的なものであるが、これに比べ、ガスクロマトグラフは必要試料量、分析時間、感度などの点でははるかにすぐれているといえる。またガスクロマトグラフは、ステロイド、脂肪酸など他の分野への応用の範囲が広く、多用性が有利な点の一つに加えられる。

残された問題は、アミノ酸の揮発性誘導体にかえる操作の簡便化と、また自動化が望まれることである。また充填剤は低液相充填剤が多く用いられるが、再現性のよりすぐれた充填剤が必要に応じて容易に供給し、購入できる態勢が望まれる。

以上これらの問題は、アミノ酸に限ったことではなく、これから実用化の段階にある、糖類、カテコールアミンなどについてもある程度同様なことが考えられる。

今日の医療は、臨床検査を行わずしてなし得ないといっても過言ではないが、とくに生化学的検査の輝かしい進歩に負うところが少ない。

大きな医療機関（病院）では、その施設内に、中央検査システムが採用されており、一般の診療機関も集配による検査制度が発達している。これらの検査機関で要求されることは、必要試料の微量化、分析の迅速化、分析の自動化である。

これらの条件に適した分析機器が将来の医学領域の担い手になることは間違いない。

ガスクロマトグラフも、先ず、前処理の方法とカラム充填剤の追求による分析方法の確立が必要であるが、ついで、簡便化、自動化（前処理も含めて）が要求されると思われる。

その上で米国などにおいて、ある領域で試みられていると伝えられるコンピューターを用いた、中央集約的方法が具体化されるものと考えている。新しい分析方法の確立は、必ず新しい知識をわれわれに与えてくれる。

かつてSangerが、DNP-アミノ酸の応用をはじめて試みることによりインシュリンの構造決定に成功するという輝かしい業績を残したことはよく知られている。

ガスクロマトグラフによる新しい分野の分析法の確立は、医学の領域に於いても大きな進歩を残すことを信じている。

以上各ガスクロ関係者の「ガスクロマトグラフの将来性と今後の発展方向」について意見を書いてもらったが、ガスクロマトグラフの将来は応用分野が広がりつつある段階であり明るいと考えていたが、各関係者の意見も同じ結果が出て、ガスクロを本業とする我々は自信を持てた。

しかしガスクロにも欠点や改良すべき点が多々あり我々がどこまで解決出来るかは、わからないにしても、もっと努力する必要がある。

特にガスクロの必臓部である充填剤について、いかに大切かを富田、八嶋、石田、植田、竹田の諸氏も述べている。竹田氏の担体の改善、液相の開発（特に高温用）液相を化学結合で担体につけた様な充填剤、八嶋氏の高分子化学の発展につれて規則的構造をもった有機ポリマーの担体あるいは細管にして、そのまま毛管カラムとすることも考えられる。このような意見は4～5年前東工試2部部長の益子氏よりヒントを与えられた事で樹脂も色々の種類のものが出て来ていると思うので、再調査して開発する必要がある。

装置的には、単能化（簡易化）ポータブル化、自動化（特にサンプリング）高度化、高精度化、高圧ガスクロという傾向であるが、特に単能型ガスクロ万能型ガスクロよりも多くなって行くと考える人が多いし、㈱日立製作所那工場の人達もその様な考えをもっている。

研究室、工場の分析目的に合った様な特注ガスクロも多くなろう。現にその傾向はあり、弊社受注の味の素、丸善石油向け装置等もそうであろう。日立製作所那珂工場も今後その傾向に対処する為に弊社に協力をもとめたものと思われる。

検出器は電子捕獲検出器（ECD）熱イオン検出器（FTD）炎光光度検出器（FPD）微量電量滴定型検出器（MCD）等、塩素系、リン系や硫黄に対して高感度を示す検出器が開発されているが、弊社の検出器を考えた場合、現在は熱伝導検出器（TCD）だけだが、45年度中には、水素炎イオン化検出器（FID）をつけた装置を販売しなければならない。

今後装置が高感度化、単能化して行く傾向から考えた場合、その分析対象に合った検出器を取りそろえておく必要があるだろう。

部品関係もガスクロの稼働台数が多くなり、使用者が自分の使い良いように改造したり、部分的修正等が考えられ需要が多くなると思われる。又、今後日

立関係のガスクロ附属装置、部品は、弊社独自の設計製作によって売込みが可能であるし、むしろ日立の方でそれを望んでいる様である。

現代、水質汚濁、大気汚染、食品汚染等の公害問題が話題になっているが、この分野でガスクロがどの様に使用されていくか注目すべき事である。

自動車排気ガスは現在一酸化炭素が、規制の対象になっているが、炭水化物に続いて第三の公害物として二酸化窒素(NO_2)が東京都心部で急激にふえている、これを放っておけば、ロサンゼルス型スモッグになると注目されている。

以上の様に自動車排気ガスを取って見てもこれから三成分、四成分と分析対象がふえて行くにつれて、ガスクロの特性が生かされてくるのではないだろうか。

一成分のみを分析する為には他の分析機器が適している場合もあるかも知れないが、多成分を一度に分析するには、ガスクロの他にはないのではないか。

大気汚染で問題になっている亜硫酸ガス、一酸化炭素、炭水化物、二酸化窒素等もガスクロマトで一度に分析して、ガスクロ→コンピューターと直結して定量すれば、早く、簡単に結果が出せると思う。問題点としては、サンプリングの問題が残っていると思うがこれを解消すれば、もっと広い範囲で使用されるであろう。

それから食品汚染の問題は加藤氏の意見のように、食品加工業者におけるガスクロの使用は、ごくわずかであるとの事だが、今後規制される成分が多くなり世間の目も厳しくなるので、品質管理に力を入れて行くであろう。43年に起ったカネミ倉庫のライスオイル中に塩化ジフェニールが混入した事件にしてもカネミ倉庫は、ガスクロを持っていたとの事であるが、実際には品質管理に使用していなかったであろう。

まだまだ稼働されていないガスクロが多くさんある様な気がしてならない。メーカー側にも責任の一担はあるかも知れないが、使用者側の責任が大であろう、しかし今後、公害問題で世間の目を考えた場合実際に取り入れ使用されるであろう。

医学関係から見たガスクロマトグラフの将来は、基礎医学部門では医学だからという特別な事をし、あらゆる応用出来る部分に使用され発展するであろうとの事。

私が特に関心のあった臨床部門で実際にアミノ酸の定性、定量を行なって臨床検査をしている東大の福島先生に原稿を依頼して今後の臨床検査の問題や将来にふれてもらったが、アミノ酸検査を行う状態症状については、原稿の中にふれていなかったので聞いてみた。専門的な事で良く理解出来なかったがだいたい次のような事であった。先天性アミノ酸代謝異常症（主に小児科で知能発育不良検査）

肝：肝炎、肝硬変、肝性昏睡（病院に昏睡状態ではこび込めた場合脳神経か何か原因不明の場合の検査）

腎：シスチン尿症、ファンコニー症候群、腎結石（リジンアミン、アルジコンアミンが出た場合）

内分泌：ホルモン作用機構検査（アミノ酸投与によるホルモン分泌、蛋白、アミノ酸代謝のホルモン性調節）

だいたい以上のような事であった。

臨床検査に応用されるのは、これからという問題で楽しみであるが、カラム充填剤の問題（お医者さんは化学屋さんではないのですぐセットして使用出来るカラム）試料前処理の簡素化、自動化等問題もあるようである。

これからガスクロの応用分野がますます広がって行くにあたり、全分野に精通する事は不可能であろう。それぞれ専門分野の人をアドバイザーとして、その時々の問題の解決をして行く以外ないであろう。

このまとめも終りに近ずきましたが、今後ガスクロの発展に対処して行くために弊社内で考えられ実行できそうな事を思いつくまま書いて見たいと思います。そして最後に43年度、44年度の売上内容の分析、日本での43年4月から44年3月までの分析機器生産一覧表（分析機器工業会調べ）並びに現在及び今後のガスクロ需要等にふれてこのまとめの終りといたします。

弊社は、もともと充填剤専門メーカーとして出発した会社ですが、現在では、装置部品を手がけ発展して来ました。しかし充填剤専門メーカーとして、技術上では他社に負けないだけの力はあるけれどもそれを完全に生かしていないので早い機会にそれを生かせる体制を作る必要がある。そして、それを基礎にして増々装置部品共伸ばして行きたい。

販売方法特に販売網についても再検討する時期であると考え、現在までは、日製産業各営業所を中心として、その特約店を主に利用して来たが、日製を中心

とした場合主に理科学屋さんなので、充填剤（薬品関係）にあまり関心が向かなかつた事が欠点である。この事から考えて出来るだけ日製及びその特約店を中心に考えながら、特に地方に充填剤と装置部品に分けた。特約店を持つて特約店教育を実行して行く事により営業としては特約店担当と都内及び近県担当（大阪も同じ形態）と二つの担当に別けて特約店を重視して行く必要があると考える。それと一番大切な事は会社全体の技術向上を考えなければならない。

今までは現実の問題に追われて、技術を向上させるにいたっていないが、これからは情報交換等を密にして営業製造技術共大事な問題については、ジスカッションをして行く事により、お互いの技術向上会社全体のレベルアップをだんだんに計つて行く必要を感じる。それは将来何にか別の仕事等が出て来た様な場合に役立ち会社の発展もここから出て来ると考える。

分析は ①充填剤関係（分配型、吸着型、担体、液相、標準試料）

②部品関係（部品装置、マイクロシリンジ）

①②の総売上に対する割合と、分配型、吸着型、液相、担体、標準試料、器具、マイクロシリンジのそれぞれの総売上に対する割合を年度別に出して見た。

43年度の総売上に対しての割合

①充填剤関係	54.8%
②部品関係	45.2%
分配型	25.8%
吸着型	6.2%
液相	6.5%
担体	13.8%
標準試料	2.5%
器具	39.2%
マイクロシリンジ	6.0%

44年度の総売上に対しての割合

①充填剤関係	42.2%
②部品関係	57.8%
分配型	20.9%
吸着型	3.4%
液相	4.7%
担体	9.5%
標準試料	3.7%
器具	50.7%
マイクロシリンジ	7.1%

上記の結果のように43年度は、充填剤関係が54.8%に対して、部品関係が45.2%であったが、44年度には逆転して、部品関係が57.8%に対して、充填剤関係が42.2%となっている。

この傾向は、弊社製、装置、部品がまだまだ伸びるだろうし、日立製作所那工場よりの特注ガスクロ等も多くなるであろうし差は広がって行くと思うが最少限、部品関係65%、充填剤関係35%にはおさえたいと思う。

分析機器生産一覽表

(昭和43年4月～昭和44年3月)

分析機器工業会調べ

		生産高				生産高	
品目	数量	金額	品目	数量	金額	単位 千円	
電気化学分析装置			クロマト装置				
電気滴定装置	404	162,729	ガスクロマト装置	6,952	3,513,142		
ポラログラフ	771	248,261	液体クロマト装置	2,261	1,157,009		
電気分析装置	101	30,453	小計	9,013	4,670,151		
電量分析装置	61	112,460	蒸留装置及分離装置				
P H計	11,075	875,598	蒸留装置	30	2,432		
導電率計	1,312	129,759	分離装置	1,071	336,214		
小計	13,724	1,559,260	小計	1,101	338,646		
光分析装置			熱分析装置				
紫外及可視分光光度計	4,712	2,456,194	熱分析装置	513	763,102		
赤外分光光度計	996	2,408,147	小計	513	763,102		
発光分光分析装置	78	795,715	その他の分析装置				
分光放射度計(分光偏光計)	85	451,600	微量、元素分析装置	198	326,996		
炎光光度計	290	54,663	ガス分析装置	2,046	1,280,634		
けい光光度計	567	423,475	水分計	244	71,998		
原子吸収分析装置	388	522,783	その他	2,745	831,386		
比色計	1,979	229,030	小計	5,283	2,511,014		
その他の光分析装置	5,465	1,532,857					
小計	14,560	8,874,464					
電磁気分析装置			総計				
X線分析装置	1,047	3,242,217			45,568,253		
質量分析装置	103	1,142,731			27,129		
磁気共鳴吸収装置	219	2,200,072					
その他の電磁気分析装置	55	25,472					
小計	1,424	6,610,492					

上記ガスクロマト装置、生産台数の中にLPガス分析用ガスクロ、プロセスガスクロが合計2,000台以上含まれていると思われるし、附属装置(熱分解等)等も含まれているとの事で正確な数字はつかめないが、他の分析機器と比較してトップクラスである。

今後の需要額について、業界の考えは、46年度後半から47年度には、月に5億円位いになるであろうと予想しているようである。