



超臨界流体クロマトグラフィー・超臨界流体抽出

中 釜 達 朗, 保 母 敏 行

1 はじめに

1962年 Klesper ら¹⁾によって提唱されて以来、超臨界流体クロマトグラフィー (supercritical fluid chromatography, SFC) は著しい進歩を遂げてきた。また、最近では超臨界流体抽出 (supercritical fluid extraction, SFE) も SFC に劣らぬ報告例がある。本誌でも過去4回にわたり解説が行われている^{2)~5)}。本稿では、Chemical Abstracts により1994年1月から1997年6月まで検索を行い入手した文献を中心として、SFC及びSFEの保持機構の解明、移動相、固定相、検出器、試料導入法、応用例などについて述べる。また、最近報告例の多いSFCによる光学異性体分離 (キラルSFC) についても触れる。なお、最近の総説・著書としては *Anal. Chem.* の Fundamental Reviews⁶⁾⁷⁾, Saito らの著書⁸⁾ などがあるので併せて参照されたい。

2 理 論

SFCにおける保持は、固定相、移動相の種類や組成、分離温度のほか、分離圧力、移動相密度が重要な因子となる。これらの因子により、SFCは高速液体クロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィー (HPLC, GC) よりも多様な分離条件を設定できるという利点がある。しかし、各保持因子の影響についてはまだ明らかになっていない点もある。特に、充てんカラムを用いる場合には、圧力降下 (pressure drop) がキャピラリーカラムの場合より顕著になる。概してこの圧力降下はカラム内において移動相の速度こう配を生じさせるために、ピーク形状に悪影響を及ぼす。従って、カラムの口径や長さ、充てん剤の粒径なども分離挙動に影響してくる。

Köhler ら⁹⁾¹⁰⁾は、シリカゲル充てんカラムを用いたSFCについて、多環芳香族炭化水素 (PAH) の保持挙動に及ぼす移動相の線速度、カラムの長さ、カラムの圧力降下の影響を詳細に検討している。これらの報告によれば、線速度は保持能に顕著に影響を及ぼすが、カラム長さ及び圧力降下は特に低圧条件 (200 bar) において強く影響した。選択性に関してはこれらの因子はあまり影響を及ぼさなかった。Bouigeon ら¹¹⁾は、1 m以上の長い ODS 充てんカラムにおける圧力降下の保持への影響を検討している。4種類の ODS 充てんカラムを用いて調べているが、密度こう配が大きくなるとカラム効率の損失も大きくなったと報告している。彼らは、移動相流量や密度グラジエント法がピーク形状に与える影響をモデル化して説明している。Li ら¹²⁾は、キャピラリー充てんカラムを用いたSFCにおける圧力降下の影響について、カラム長さ、充てん剤の粒径、カラムの内径、カラム効率との関係から検討している。圧力降下はカラム長さが長い、充てん剤の粒径が小さい、カラム内径が小さい、また移動相のカラムへの導入圧が大きいほど大きかった。分離度はカラム長さが長くなるほど大きくなったが、移動相の導入圧を大きくすると反対に小さくなった。また、カラム効率に対してはこれらの影響が見られなかった。Ibáñez ら¹³⁾も、マイクロ充てんカラムを用いたSFCにおけるカラム温度と移動相の密度の影響について検討している。

SFCにおける移動相はほとんどの場合、CO₂が主溶媒として使用される。そこで極性物質の分離の際にはしばしばアルコールなどの修飾剤が添加される。最近、この修飾剤効果を線形溶媒和関数 (linear solvation energy relationship, LSER) を用いて解析する試みがなされている。LSERは、キャパシティーファクターの対数 (log k') が溶質の双極子性/分極性、水素結合供与性 (酸性度) 及び受容性 (塩基性度) パラメーター

(π_2^H , α_2^H 及び β_2^H), 及び気相/無極性溶媒間の分配係数 (L) により次式で表されると仮定している¹⁴⁾。

$$\log k' = SP_0 + l \cdot \log L + s \cdot \pi_2^H + a \cdot \alpha_2^H + b \cdot \beta_2^H$$

SP_0 は定数であり, 使用するカラムにより異なる。修飾剤添加による l, s, a 及び b の変化を比較することにより, パラメーターの影響の度合いを推測することができる。

Pyo ら¹⁵⁾ は, ODS 充てんカラムを用いた SFC におけるメタノール添加効果を LSER によって考察した。添加量が少ないとき, メタノールはシリカゲル表面の残存シラノール基を被覆する効果が優先的に働き, 添加量が多いときには別の効果, 例えば移動相の密度の増加に伴う溶出力の増加のほうが重要であると推察している。Blackwell ら¹⁶⁾ は, キラル SFC における修飾剤効果を推察するために LSER を利用した。キラル固定相と極性, リガンドの密度及び残存シラノール量がほぼ同じシアノ基結合型固定相を用い, ナフタレンの 1 置換体を試料モデルとしている。アルコール類, アセトニトリル, テトラヒドロフランなど一般的な修飾剤について検討している。SFC だけでなく, CO_2 の亜臨界領域における分離 (subcritical fluid chromatography, SubFC) にも言及している。彼らはまた, SFC あるいは SubFC における酸, アミンあるいは水の修飾剤効果も同様に考察している¹⁷⁾。これらの効果は主に固定相に結合しているシアノ基の双極子性/分極性及び残存シラノール基の酸性度に影響していると推察している。また, SubFC よりも SFC のほうが顕著に効果が表れた。

SFC の保持挙動を熱力学的に考察した例も幾つか報告されている。Shang ら¹⁸⁾ は, 溶質が移動相と固定相間を移動する際のエンタルピーとエントロピー変化から, SFC におけるシリカゲル担体表面のシラノール基の密度の影響を検討した。試料として芳香族炭化水素, フェノール類やアミン類を用いたとき, 移動相の密度が増加するとエンタルピーは低下した。ファントホッフプロットから算出した熱力学的数値から, 低密度の CO_2 における SFC では, 担体表面のシラノール基が極性試料の保持に強く影響を及ぼすことを示唆した。Roth¹⁹⁾ は, SFC における修飾剤効果の熱力学的考察を行っている。SFC における修飾剤は, 1) 移動相の密度, 2) 移動相及び固定相における溶質分子間の相互作用に対して影響を及ぼすことが考えられる。SFC において, 溶質の保持変化に寄与するのは主に 2) の影響であること, 溶質-修飾剤間の相互作用の強さあるいは特異性が増すにつれて, 2) の相対的な重要性も増してくることなどを述べ

ている。

その他, Wang ら²⁰⁾ は, SFC において $\log k'$ と同族体の炭素数が直線関係になることを示し, Mitra ら²¹⁾ は移動相の密度とカラム温度から SFC の保持特性を予測する手法について述べている。Yang ら²²⁾ は, 充てんカラムを用いた SFC の保持時間から溶質の超臨界流体に対する溶解度を見積もっている。極性物質に対しては充てんカラムよりもキャピラリーカラムのほうが良好な一致を示した。

3 移動相・抽出溶媒

SFC における移動相及び SFE における抽出溶媒は, CO_2 が最も多用されているが, 極性物質の分離・抽出には修飾剤の添加が必要となる。そこで, 極性物質にも適用できるような CO_2 以外の溶媒の検討が引き続き行われている。

Li ら²³⁾ は, クロロジフルオロメタン (R-22) の超臨界あるいは亜臨界流体 (SubF) を用いて, 土壌及びポリ塩化ビニル (PVC) 中のアルキル化鉛及びスズ化合物の抽出を行っている。R-22 はフロンの中では比較的低い臨界温度 (96.2°C) を有し, 双極子モーメントがメタノールに近いので極性物質の SFE には有用であるとしている。Roth²⁴⁾ も, 代替フロンである 4 種類のフッ化炭化水素及び 2 種類のフッ化塩素化炭化水素について, SFE の抽出溶媒としての可能性を検討している。溶媒パラメーターを比較すると, 高温, 低圧縮率においてこれら代替フロンの溶出力は CO_2 よりも優れていると述べている。Rouhi²⁵⁾ は, 修飾剤としてフッ素化した界面活性剤を使ってコーヒー中のウシ血清アルブミン (BSA) の SFE を行っており, BSA の生理活性を失うことなく抽出を達成している。

最も一般的な溶媒である水も SFE 用溶媒として最近注目され始めている。水は常温常圧では非常に高い極性を有するが, 温度を上昇させることによりその極性は連続的に減少する。従って, 温度と圧力を制御することにより極性物質から低極性物質まで, その抽出力を連続的に制御できる可能性がある。Hawthorne らは, 超臨界水及び亜臨界水による SFE を精力的に検討している。温度を制御することにより, 土壌や都市大気中の浮遊性物質からの塩素化フェノール類, PAH, 及びアルカン類の選択的抽出²⁶⁾, 産業汚泥や河川たい積物からの PCB の抽出²⁷⁾, あるいは土壌, 触媒及び汚泥からのフェノール及び BTEX (ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン及びキシレン), PAH, アルカン類の選択的抽出²⁸⁾などに成功している。

Williams ら²⁹⁾は、超臨界 CO₂を用いたプロプラノロール、タモキシフェンなどの SFE 抽出を検討しているが、抽出溶媒として高温、高圧のメタノールを単独で使用しても効果的であると報告している。

4 固定相・カラム

SFC における固定相は、HPLC 及び GC で使用するものがそのまま使用できる。カラムについては、充てんカラムとキャピラリーカラムに大別される。

Shen ら³⁰⁾は、無孔性シリカゲルをキャピラリーに充てんしたカラムを用いた GC、SFC 及び LC の検討を行っている。無孔性シリカゲル充てんカラムは、圧力降下が小さいので Fast-GC、SFC 及び LC に適しているとの結果を得ている。

5 検出器

SFC における検出器も HPLC 及び GC に使用されている検出器を使用できる場合が多い。実際には、紫外可視吸光 (UV) 検出器や水素フレームイオン化検出器 (FID) の使用例が多い。これらの検出器を SFC に使用する場合、前者は高耐圧セル、後者はリストリクターの使用が不可欠である。UV 検出器や FID 以外の検出器を用いた最近の報告例^{31)~37)}を表 1 に示した。

HPLC や GC ではポピュラーになりつつある質量分析計 (MS) との結合についても引き続き検討されている。Arpino ら³⁸⁾の総説には、SFC/MS におけるインターフェース、イオン化法などが解説されている。特に最近報告がなされている大気圧イオン化法 (API) を使用した SFC/MS (SFC/API-MS) について注目している。Pinkston ら³⁹⁾は、分離カラムとして中空カラムを用い、

直接導入法のインターフェースを有する四重極型 MS を使用する場合の留意点について述べている。

田尾⁴⁰⁾は SFC/誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) による微量元素のスベシエーションについて触れている。有機スズや有機鉛への適用例を紹介しているが、濃度換算の検出限界が悪いこと、有機スズでは修飾剤の添加によっても分離が改善されないこと、有機鉛では分解や置換基交換が起こりやすいことなど、多くの問題を指摘している。

フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) との結合についても、McKelvy ら⁴¹⁾や Taylor ら⁴²⁾の総説が出ている。Smith ら⁴³⁾は、充てんカラムを用いた SFC/FT-IR について、LC/FT-IR 用に開発した溶媒除去用のインターフェースを使用して検討している。Irganox 1076 を試料としたとき、4000 から 700 cm⁻¹ の波数範囲で良好な IR スペクトルを得ており、修飾剤として使用したメタノールの影響はなかったと報告している。

核磁気共鳴装置 (NMR) との結合については、最近 HPLC との結合の検討が進められている一方、SFC との結合についても検討され始めている。Albert⁴⁴⁾及び Korhammer ら⁴⁵⁾は、各種分離法と NMR とのオンライン結合についての総説の中で、SFC/NMR 及び SFE/NMR の研究例及び有効性について触れている。一般的に SFC の移動相として用いられる CO₂ は ¹H-NMR 測定を妨害しないことを利点として挙げている。Albert らは最近、SFC/NMR 用のプローブを開発した (図 1)。移動相に CO₂ を用い、温度 321 K、移動相流量 2 ml min⁻¹、圧力約 136 bar において溶出してきたフタル酸エステルの ¹H NMR をオンラインで検出している (図 2)⁴⁶⁾。彼らはまた、SFE のオンラインモニタリン

表 1 SFC における UV 及び FID 以外の検出器接続に関する最近の報告例

検出器	試料	移動相	検出限界	直線性	文献
電気化学検出器	フェノール類, PAH	CO ₂ /メタノール	0.72 ng (フェノール)	2 けた以上	31)
電流測定検出器	フェロセン類, ジフェニルアミン, フェノール, ジヒドロキノンなど	CO ₂ /アセトニトリル	20 pg (フェロセン, S/N=2)	(記載なし)	32)
化学発光検出器	インドール類, ニトロトルエン, カフェインなど	CO ₂	60 pg (インドール, S/N=3)	3 けた	33)
化学発光検出器	インドール類, ニトロトルエン, カフェイン, トリアジン系殺虫剤, 鎮痛剤など	CO ₂ /メタノール	276 pg (カフェイン)	3 けた	34)
示差屈折率検出器	アルキルベンゼン, n-ヘキサデシルアルコール, 脂肪酸エステルなど	CO ₂	30 µg (ヘキサデシルアルコール, S/N=2)	2 けた	35)
光散乱検出器	ステロイド, アミノ酸, 糖類, ペプチドなど	CO ₂ /メタノール, クロロジフルオロメタン/メタノールなど	40 ng (コレスタン, S/N=3)	(記載なし)	36)
電子捕獲検出器	ステロイド	CO ₂	(記載なし)	(記載なし)	

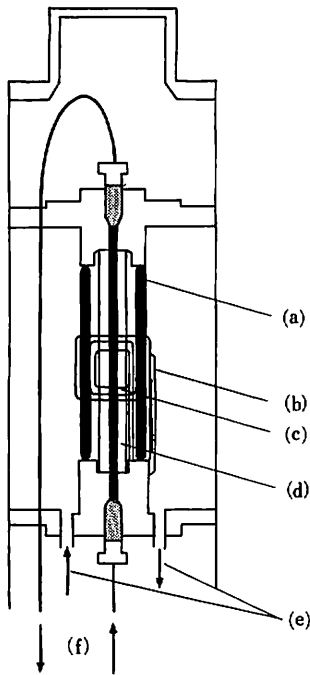
グにも適用し、コーヒー中のカフェインやトリグリセリド、あるいはブラックペッパー中のピペリンの検出を行っている⁴⁷⁾。

6 試料導入

充てんカラムを用いる SFC の場合には、HPLC 用の試料注入器が使用できるが、キャピラリーカラムを用いる場合には、スプリットあるいはスプリットレス法がとられる場合も多い。キャピラリー GC における手法がキャピラリー SFC でも適用できる場合がある。

Chester ら⁴⁸⁾は、リテンションギャップと直接注入法を用いることにより、ピーク形状を悪くすることなく試料量を増やすことができ、かつ注入量の精度を改善することができることを報告している。この方法は簡単でかつ安価であるが、カラムオープンの初期温度及び圧力は、移動相と試料溶媒とで形成される 2 成分系の相変化を考慮して設定しなければならない。同一溶液を連続して 0.1 から 0.5 μl 注入したとき、ピーク面積と高さの相対標準偏差は 0.6 から 1.8% の範囲内であった。

SFE は単独としてではなく、他の分離法と結合して試料の前処理法として利用しても価値が高い手法である。多次元システムにおける SFE の応用については、Greibrokk の総説⁴⁹⁾が詳しい。炭化水素、ポリマー添加剤、環境試料中の農薬や塩素化合物の抽出、天然物や薬物など多種の抽出への応用に触れている。選択性の向上、抽出時間の短縮や操作ステップの簡素化などが利点



(a)固定用容器, (b)高周波コイル, (c)¹H コイル, (d)フローセル, (e)プローブを加熱するための温風の流れ, (f)移動相の流れ

図1 SFC/NMR 用プローブ⁴⁸⁾

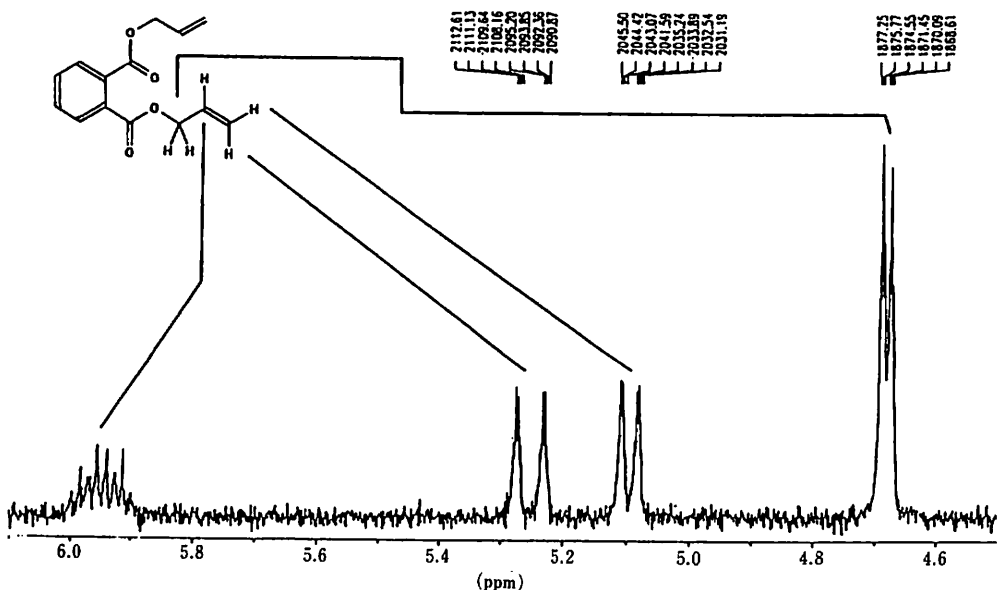


図2 SFC/NMR によるブタ酸ジアリルの ¹H NMR スペクトル⁴⁸⁾

である。Bavelら⁵⁰⁾は、SFE/LCを用いた環境試料中のポリ塩化ジベンゾダイオキシン(PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)、ポリ塩化ビフェニル(PCB)及び農薬の一斉分析のための固相トラップ材料の検討を行っており、活性炭とODSを混合することにより、収率のよいトラップ材料が得られている。

7 キラル SFC

キラル SFC については、キラル HPLC や GC と比較して以下のような利点が考えられる。(1)キラル HPLC や GC のカラムがそのまま使用できる、(2)HPLC と比

較してカラム効率が高いために迅速な分離が可能である、(3)GC のように試料の誘導体化を必要としない場合が多い、(4)CO₂ を主溶媒とする場合には水素結合によりキラル認識する固定相の能力が発揮されやすい、(5)移動相の圧力により溶出挙動を制御できるので、圧力グラジエント法が適用できる。この方法は HPLC の溶出グラジエント法と比較してカラムを速く初期状態に戻すことができるので、迅速な連続分析を可能とする。1996 年の Petersson ら⁵¹⁾の総説では、シクロデキストリン(CD)結合型、アミン及びアミノ酸結合型、あるいはセルロース系キラル固定相などについての実施例が

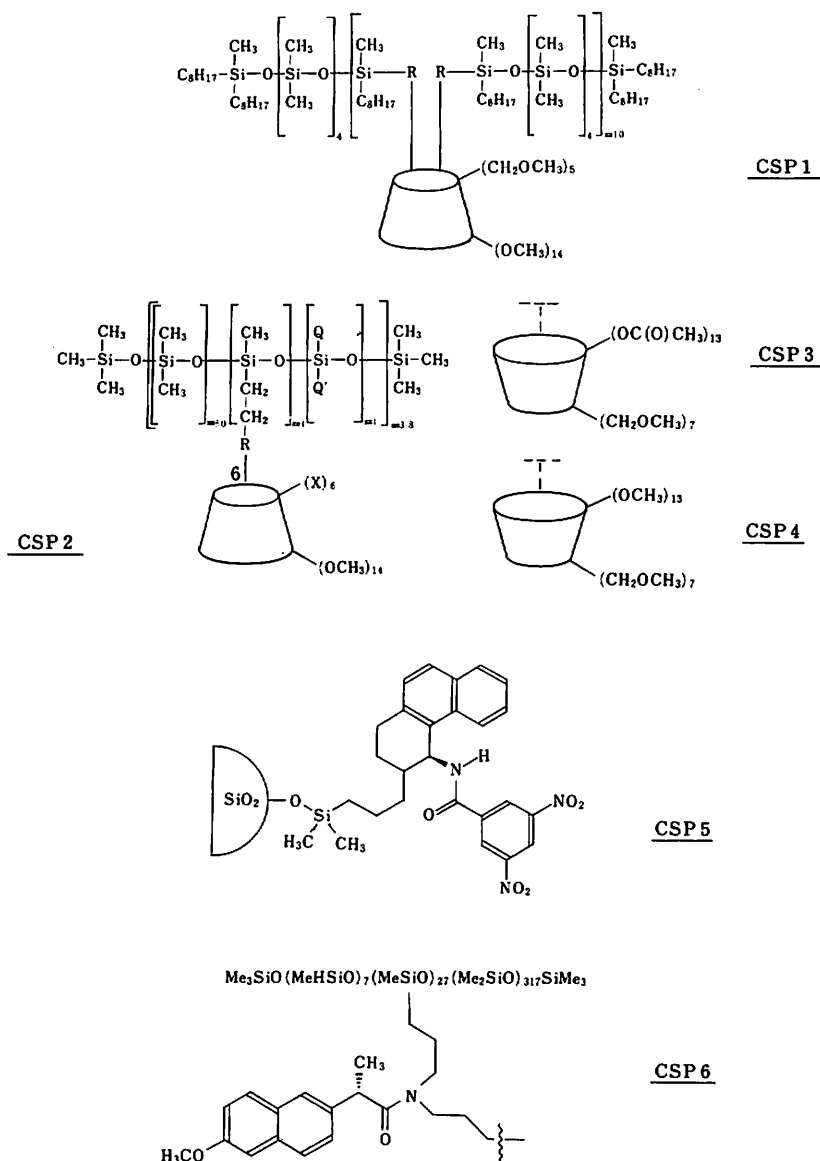


図3 キラル SFC で検討された固定相の例

紹介されている。

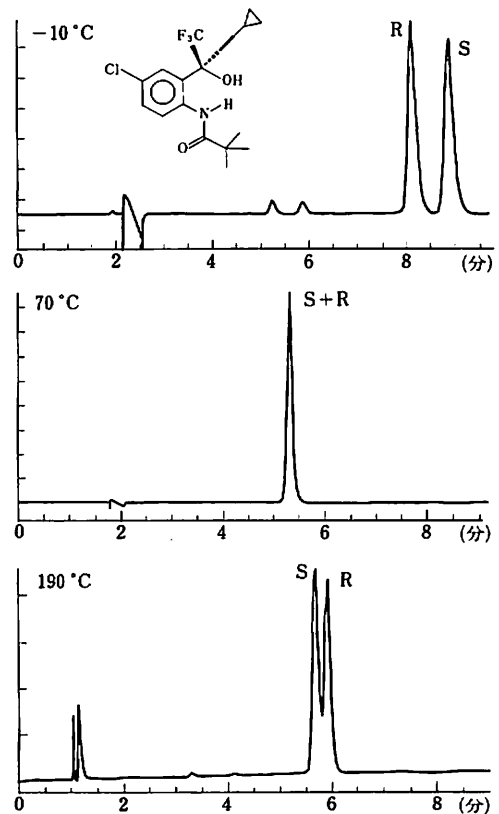
Petersson ら⁵²⁾は、 β -CD 結合型キラル固定相において、CD の結合形態が異なる固定相 (図 3, CSP1~4) を調製し、SFC におけるキラル分離能を比較している。CSP1 と CSP2 の間では保持及び分離能に顕著な差は見られなかった。CSP2 と CSP3 及び 4 を比較した場合は、CSP2 のほうが良好な分離を得た。エステル誘導体化した CSP3 のような固定相は、分離能が低下した。Schurig⁵³⁾は、 β -CD 結合型キラル固定相 (Chirasil-DEX) をキャピラリーに塗布してキラルカラムを調製し、SFC, GC, LC 及び CE の分離挙動を比較している。報告によれば、SFC で得られた分離度は GC と同程度であり、LC と CE の中間であった。理論段数については他の分離法に比べて小さかった。Williams ら⁵⁴⁾も、 β -CD 誘導体キラルカラムを用いた LC, SubFC 及び SFC の比較を行っている。主溶媒として CO₂、修飾剤としてアルコールを用いた SFC では、HPLC よりも分離に最適な溶出時間が短かつ高分離度を得た。アルコールの種類についても検討しており、2-プロパノール、エタノール、メタノールの順に保持時間が長くなり、分離能も向上した。Grosenick ら⁵⁵⁾は、 γ -CD 誘導体をオクタメチレンを介してポリシロキサンに化学結合させた固定相 (Chirasil- γ -DEX) をキャピラリーに塗布して熱処理することによりカラムを調製し、GC 及び SFC によるキラル分離を検討している。固定相中の γ -CD 誘導体の含有率は、保持及び分離能、あるいはキャピラリー内面への固定化率に影響を及ぼした。 γ -CD 誘導体の含有率が 40% (w/w) のとき、最も良好な分離能と固定化率を得た。

Leyder ら⁵⁶⁾は、Pirkle-type のキラル固定相を用いた SFC キラル分離を行っている。検討の結果、アルキルスペースーは長いほうが良く、不斉炭素近傍の置換基は小さいほうが良いとの結果を得ている。彼らはこの結果を基に β -ブロッカーのキラル SFC を行っており⁵⁷⁾、順相系 HPLC と比較して SFC のほうが良好な分離結果を得ている。彼らはまた、プロプラノールをモデル試料として ¹H NMR 及び IR 測定、及び分子モデリングにより分離挙動を考察している。その結果、CO₂ 中ではプロプラノールの立体配座がキラル認識に有利なように変化していることを示唆している。Pirkle ら⁵⁸⁾は、HPLC, SubFC 及び SFC に利用できるキラル固定相 (図 3, CSP5 及び 6) について検討している。CSP5 と 6 の分離能を比較した場合、ポリシロキサンを側鎖に有する CSP6 のほうが良いとしている。

Anton ら⁵⁹⁾は、セルロース系キラル充てんカラム

(Chiralcel OD, OBH 及び ODH) を用いたキラル SFC 及び SubFC を HPLC と比較している。HPLC と比較して SFC 及び SubFC は溶出時間が速くなるが、分離能において優位性は認められなかった。

Stringham ら⁶⁰⁾⁶¹⁾は、キラル SFC において大変興味深い結果を得ている。すなわち、キラル SFC においてカラム温度を上げるとキラル分離能が低下し、ひいては分離しなくなるが、更に温度を上げると溶出順序が変わる (図 4)。彼らはこの現象を以下のように説明している。クロマトグラフィーにおけるキラル選択性は、固定相と溶質分子間のエナンチオメリックな結合エンタルピーの違いと解離しようとする際のエントロピーの違いのバランスで決まる。カラム温度が上昇すると、エナンチオメリックな結合エンタルピーの違いが小さくなり、結果的として選択性が低下して最終的には分離しなくなる。この理論からすると、更に温度を上げればエナンチオマーは溶出順序が逆転するはずである。彼らの見いだしたキラル分離系 “enantropically driven chiral SFC”



固定相: CSP5, カラム圧: 300 bar, 流量: 1.5 ml min⁻¹, 移動相: 10% エタノールを含む CO₂

図 4 キラル SFC における温度による分離能の変化⁶⁰⁾

は、温度を制御するだけでエナンチオマーの溶出順序を逆転できることから今後注目されていくであろう。

8 応用例

SFC 及び SFE の応用例についても、相変わらず数多く報告されている。薬物の SFC あるいは SFE については、Salvador ら⁶²⁾、あるいは Karlsson ら⁶³⁾の総説がそれぞれ詳しい。カロテノイドあるいは糖類の SFC については、Pfander ら⁶⁴⁾、あるいは Lafosse ら⁶⁵⁾の報告がある。Ihara ら⁶⁶⁾は、水/エアゾール OT (AOT)/ペンタン逆ミセル系による水溶性ビタミンの抽出において、抽出物中の AOT の除去に SFE を利用している。環境分析への SFE の応用は Bøwält ら⁶⁷⁾、Barnabas ら⁶⁸⁾の総説があり、Stuart ら⁶⁹⁾は、農薬分析における SFE の重要性を説いている。土壌中の農薬、除草剤及び殺虫剤の SFE については Dean⁷⁰⁾の総説がある。Levy⁷¹⁾は、石油化学における SFC 及び SFE の応用例を解説している。

最近話題になっているダイオキシンの SFE に関して、幾つかの報告がある。環境試料中のダイオキシン類やフラン類は、PAH や PCB などと比べて非常に低レベルの存在が問題となる。従って、実試料分析には様々な困難を伴う。例えば、抽出に際してはマトリックスや他の共存物質の影響をより受けやすくなること、抽出後に妨害物質を取り除くクリーンアップ操作や、場合によっては検出可能な濃度にまで濃縮する操作を必要とすることなどが挙げられる。Larsen ら⁷²⁾は、ダイオキシン類やフラン類の SFE について幾つかの研究例を挙げている。彼らは、オンラインでクリーンアップ操作が可能であることから、SFE 後にダイオキシン類やフラン類を固相トラップする方法を推奨している。また、現状の抽出セルの大きさでは、分析可能なレベルまでの抽出は困難であるとも述べている。

9 まとめ

以上、最近の SFC 及び SFE に関する報告例を紹介してきた。誌面の都合上、多くの報告を割愛させていただいたことをご容赦願いたい。

以前は HPLC 及び GC の技術を SFC に適用しようとする動きが多かったが、最近では SFC の特徴を生かした分析系の開発が行われている感がある。SFC/NMR や enantropically driven chiral SFC などはその一端であろう。また、同一の装置を用いて移動相を液体、超臨界流体あるいは気体と変化させることにより、異なる分離挙動を得るユニファイドクロマトグラフィーについても、

最近 Tong ら⁷³⁾の総説が出ており、今後注目していく必要があるであろう。SFE については、超臨界流体を用いた固相抽出 (SPE) と固相マイクロ抽出 (SPME)、及び他の分離法とのオンライン結合などが興味深い。今後、環境問題を考慮して有機溶媒の使用を控えようという動きがあるなかで、分析化学における SFC・SFE はその重要性を増していくと思われる。また、我が国における研究あるいは利用促進の面から、SFC・SFE が高圧ガス保安法の規制対象外となるような緩和措置が望まれる。

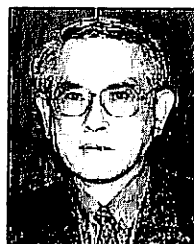
文 献

- 1) E. Klesper, A. H. Corwin, D. A. Turner: *J. Org. Chem.*, **27**, 700 (1962).
- 2) 藤田一紀: ぶんせき, **1985**, 847.
- 3) 前田恒昭, 保母敏行: ぶんせき, **1988**, 332.
- 4) 杉山謙吉: ぶんせき, **1991**, 205.
- 5) 平田幸夫: ぶんせき, **1995**, 651.
- 6) T. L. Chester, J. D. Pinkston, D. E. Raynie: *Anal. Chem.*, **66**, 106R (1994).
- 7) T. L. Chester, J. D. Pinkston, D. E. Raynie: *Anal. Chem.*, **68**, 487R (1996).
- 8) "Fractionation Packed-Column SFC SFE", Edited by M. Saito, Y. Yamauchi, T. Okuyama, (1994), (VCH, New York).
- 9) U. Köhler, P. Biermanns, E. Klesper: *J. Chromatogr. Sci.*, **32**, 461 (1994).
- 10) U. Köhler, E. Klesper: *J. Chromatogr. Sci.*, **32**, 525 (1994).
- 11) C. Bougeon, D. Thébaut, M. Caude: *Anal. Chem.*, **68**, 3622 (1996).
- 12) W. Li, A. Malik, M. L. Lee: *J. Chromatogr. A*, **758**, 117 (1997).
- 13) E. Ibáñez, J. Tabera, M. Herraiz, G. Reglero: *J. Chromatogr. A*, **667**, 249 (1994).
- 14) A. L. Bilie, T. Greibrokk: *Anal. Chem.*, **57**, 2239 (1985).
- 15) D. Pyo, W. Li, M. L. Lee, J. D. Weckwerth, P. W. Carr: *J. Chromatogr. A*, **753**, 291 (1996).
- 16) G. O. Cantrell, R. W. Stringham, J. A. Blackwell, J. D. Weckwerth, P. W. Carr: *Anal. Chem.*, **68**, 3645 (1996).
- 17) J. A. Blackwell, R. W. Stringham, J. D. Weckwerth: *Anal. Chem.*, **69**, 409 (1997).
- 18) D. Y. Shang, J. L. Grandmaison, S. Kaliaguine: *J. Chromatogr. A*, **672**, 185 (1994).
- 19) M. Roth: *J. Phys. Chem.*, **100**, 2372 (1996).
- 20) F.-A. Wang, Y.-L. Jiang, D.-G. Jiang, W.-C. Wang: *J. Chromatogr. Sci.*, **33**, 71 (1995).
- 21) S. Mitra, F. Shi, J. Du: *J. Chromatogr. Sci.*, **34**, 115 (1996).
- 22) J. Yang, P. R. Griffiths: *Anal. Chem.*, **68**, 2353 (1996).
- 23) K. Li, S. F. Y. Li: *J. Chromatogr. Sci.*, **33**, 309 (1995).
- 24) M. Roth: *Anal. Chem.*, **68**, 4474 (1996).
- 25) M. Rouhi: *C & E News*, **5**, 8 (1996).
- 26) S. B. Hawthorne, Y. Yang, D. J. Miller: *Anal. Chem.*, **66**, 2912 (1994).
- 27) Y. Yang, S. Bøwadt, S. B. Hawthorne, D. J. Miller: *Anal. Chem.*, **67**, 4571 (1995).

- 28) Y. Yang, S. B. Hawthorne, D. J. Miller : *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 430 (1997).
- 29) J. R. Williams, E. D. Morgan, B. Law : *Anal. Commun.*, **33**, 15 (1996).
- 30) Y. Shen, Y. J. Yang, M. L. Lee : *Anal. Chem.*, **69**, 628 (1997).
- 31) S. F. Dressman, A. M. Simeone, A. C. Michael : *Anal. Chem.*, **68**, 3121 (1996).
- 32) S. R. Wallenborg, K. E. Markides, L. Nyholm : *Anal. Chem.*, **69**, 439 (1997).
- 33) H. Shi, J. T. B. Strode III, L. T. Taylor, E. M. Fujinari : *J. Chromatogr. A*, **734**, 303 (1996).
- 34) H. Shi, L. T. Taylor, E. M. Fujinari : *J. Chromatogr. A*, **757**, 183 (1997).
- 35) Y. Hirata, Y. Kawaguchi, Y. Funada : *J. Chromatogr. Sci.*, **34**, 58 (1996).
- 36) A. J. Berry, E. D. Ramsey, M. Newby, D. E. Games : *J. Chromatogr. Sci.*, **34**, 245 (1996).
- 37) C. Baiocchi, D. Giacosa, M. A. Roggero, E. Marengo : *J. Chromatogr. Sci.*, **34**, 399 (1996).
- 38) P. J. Arpino, P. Hass : *J. Chromatogr. A*, **703**, 479 (1995).
- 39) J. D. Pinkston, T. L. Chester : *Anal. Chem.*, **67**, 650A (1995).
- 40) 田尾博明 : 分析化学, **46**, 239 (1997).
- 41) M. L. McKelvy, T. R. Britt, B. L. Davis, J. K. Gillie, L. A. Lentz, A. Leugers, R. A. Nyquist, C. L. Putzig : *Anal. Chem.*, **68**, 93R (1996).
- 42) L. T. Taylor, S. L. Jordan : *J. Chromatogr. A*, **703**, 537 (1995).
- 43) S. H. Smith, S. L. Jordan, L. T. Taylor, J. Dwyer, J. Willis : *J. Chromatogr. A*, **764**, 295 (1997).
- 44) K. Albert : *J. Chromatogr. A*, **703**, 123 (1995).
- 45) S. A. Korhammer, A. Bernreuther : *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **354**, 131 (1996).
- 46) K. Albert, U. Braumann, L-H. Tseng, G. Nicholson, E. Bayer, M. Spraul, M. Hofmann, C. Dowle, M. Chippendale : *Anal. Chem.*, **66**, 3042 (1994).
- 47) U. Braumann, H. Händel, K. Albert, R. Ecker, M. Spraul : *Anal. Chem.*, **67**, 930 (1995).
- 48) T. L. Chester, D. P. Innis : *Anal. Chem.*, **67**, 3057 (1995).
- 49) T. Greibrokk : *J. Chromatogr. A*, **703**, 523 (1995).
- 50) B. Bavel, M. Järemo, L. Karlsson, G. Lindström : *Anal. Chem.*, **68**, 1279 (1996).
- 51) U. Petersson, K. E. Markides : *J. Chromatogr. A*, **666**, 381 (1994).
- 52) P. Petersson, S. L. Reese, G. Yi, H. Yun, A. Malik, J. S. Bradshaw, B. E. Rossiter, M. L. Lee, K. E. Markides : *J. Chromatogr. A*, **684**, 297 (1994).
- 53) V. Schurig, M. Jung, S. Mayer, M. Fluck, S. Negura, H. Jakubetz : *J. Chromatogr. A*, **694**, 119 (1995).
- 54) K. L. Williams, L. C. Sander, S. A. Wise : *J. Chromatogr. A*, **746**, 91 (1996).
- 55) H. Grosenick, V. Schurig : *J. Chromatogr. A*, **761**, 181 (1997).
- 56) N. B. Leyder, J. C. Truffert, A. Tambuté, M. Caude : *J. Chromatogr. A*, **666**, 27 (1994).
- 57) N. B. Leyder, C. Sella, D. Bauer, A. Tambuté, M. Caude : *Anal. Chem.*, **67**, 952 (1995).
- 58) W. H. Pirkle, L. J. Brice, G. J. Terfloth : *J. Chromatogr. A*, **753**, 109 (1996).
- 59) K. Anton, J. Eppinger, L. Frederiksen, E. Francotte, T. A. Berger, W. H. Wilson : *J. Chromatogr. A*, **666**, 395 (1994).
- 60) R. W. Stringham, J. A. Blackwell : *Anal. Chem.*, **68**, 2179 (1996).
- 61) R. W. Stringham, J. A. Blackwell : *Anal. Chem.*, **69**, 1414 (1997).
- 62) A. Salvador, M. A. Jaime, G. Becerra, M. de la Guardia : *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **356**, 109 (1996).
- 63) L. Karlsson, A. Torstensson, L. T. Taylor : *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **15**, 601 (1997).
- 64) H. Pfander, R. Riesen, U. Niggli : *Pure and Appl. Chem.*, **66**, 947 (1994).
- 65) M. Lafosse, B. Herbreteau, L. Morin-Allory : *J. Chromatogr. A*, **720**, 61 (1996).
- 66) T. Ihara, N. Suzuki, T. Maeda, K. Sagara, T. Hobo : *Chem. Pharm. Bull.*, **43**, 626 (1995).
- 67) S. Bewalt, S. B. Hawthorne : *J. Chromatogr. A*, **703**, 549 (1995).
- 68) I. J. Barnabas, J. R. Dean, S. P. Owen : *Analyst (London)*, **119**, 2381 (1994).
- 69) I. A. Stuart, J. MacLachlan, A. McNaughtan : *Analyst (London)*, **121**, 11R (1996).
- 70) J. R. Dean : *J. Chromatogr. A*, **754**, 221 (1996).
- 71) J. M. Levy : *J. High Resolut. Chromatogr.*, **17**, 212 (1994).
- 72) B. Larsen, S. Facchetti : *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **348**, 159 (1994).
- 73) D. Tong, K. D. Bartle, A. A. Clifford : *J. Chromatogr. A*, **703**, 17 (1995).



中釜達朗 (Tatsuro NAKAGAMA)
 東京都立大学大学院工学研究科 (〒192-0364 東京都八王子市南大沢1-1)。東京都立大学大学院工学研究科修士課程修了。<現在の研究テーマ>クロマトグラフィー用新規固定相の開発と認識機構の解明。<趣味>テニス。



保母敏行 (Toshiyuki HOB0)
 東京都立大学大学院工学研究科 (〒192-0364 東京都八王子市南大沢1-1)。東京都立大学大学院博士課程修了。工学博士。<現在の研究テーマ>分子認識の分離・検出法の開発。<主な著書>“キャピラリーガスクロマトグラフィー”(共著)(朝倉書店)。<趣味>日曜工作。