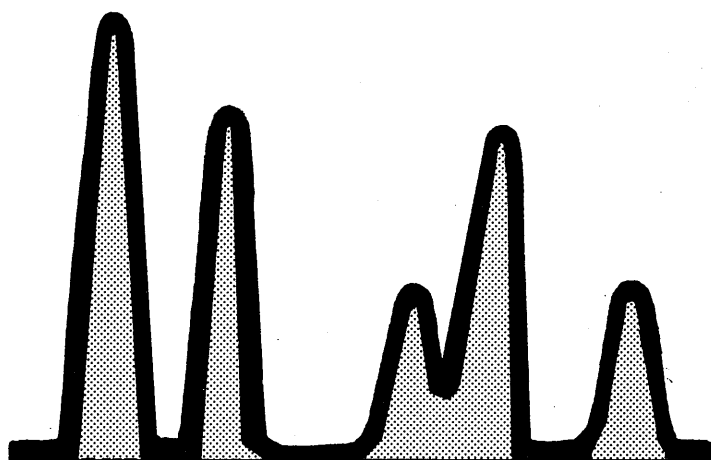


ガスクロマトグラフィー研究懇談会 200回の歩み

(1958年～1995年)



[Ray's Chromatogram in 1954]

日本分析化学会
ガスクロマトグラフィー研究懇談会

ガスクロマトグラフィー研究懇談会200回記念を祝う

日本分析化学会会長 赤岩英夫

研究懇談会200回記念誠におめでとうございます。ご盛会に参加できず誠に残念に存じますが、祝意は人後に落ちません。現在11ある日本分析化学会の研究懇談会のうちでも最も活発な会であることは今さら述べるまでもありませんが、記念講演会のプログラムを拝見していて、際立った特徴に気づきました。それは、分析機器メーカーと大学関係者がまさに一体となって、懇談会を盛り上げているのだということです。

近年分析化学における機器分析の重要性が加速度的に増しておりますが、機器分析法の開発ほど学会と業界の協力を必要とする分野は他に見当たりません。私は常々、機器メーカーの優秀な若手研究者にどんどん分析化学会の年会、討論会で発表していただき、学会の運営にも関与していただきたいものと考えておりましたが、この研究懇談会は協同作業を見事に具現しているようにお見受けいたしました。

願わくは、本懇談会がこの協調関係を保ちながら益々発展して、新しい分離分析法の創出につながって欲しいものと念じております。

日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会200回記念会を迎えて

ガスクロマトグラフィー研究懇談会
運営委員長 保母 敏行

本年2月、本研究懇談会は例会開催200回目を迎えることが出来ました。1958年の会の創設以来37年、これほど長く続くとは設立当初の方々は考えておられたらうかと思うと、感慨深いものを感じた次第です。この研究懇談会の長い活動の中には、種をまき、育て、くじけそうになるのを支え、活気を持たせるよう、いろいろと御骨折りくださった数多くの方々の努力、協力が滲んでいるものと考えます。

分析化学会に長期構想委員会という委員会が出来たのは3年ほど前のことであります。幾つかの検討事項ごとにグループを作り検討した結果を会長宛に答申するという事で、私も2年間委員を勤めました。別のグループの検討事項ではありましたが、中に研究懇談会に関するものもあり、GC懇の運営委員としてもどんな答申が出るのかと興味を持っておりました。GC懇は研究懇談会の草分け的存在で、長く続きすぎたとの印象もあったようであります。しかし、眠っているような研究懇談会がある中で、依然として隔月の例会を活発に開いていると言う事で、びっくりされた面もあったようです。これからも若い血を入れて益々活発にして行ければと願うものです。

上記のように、長く活動が続いているのはその時々の問題解決にGCが大変役に立ってきたという事実によると思います。最近でもGC分析法は水の分析法その他で話題を賑わしております。

本誌のなかで竹田一郎先生が詳しく述べておられますが、1977年の第100回記念会を経て、此の度は例会開催200回の節目を迎えることが出来ました。そこで、運営委員会ではこれを記念して200回記念講演会を行うことを昨年から計画し、実行委員会を設立し、内容の検討を行って来ました。その結果、本日を選び、記念会を開催するはこびになりました。

長い年月を経ており、残念ですが御集まりいただけなくなった方々もおいでです。その様な方々も含め、今日御集まり下さった、新旧委員、会員、関係者の方々、関係各企業の方々にこれまでの御支援を深く感謝申し上げます。また、今後の御支援、御助力も重ねてよろしく御願い申し上げます。

ガスクロマトグラフィー研究懇談会 200回の歩み

(1958年 ~ 1995年)

[目 次]

I ガスクロマトグラフィー研究懇談会200回までの記録			
1.	これまでの概要と現在		
1. 1	発足から新しい展開まで(1958年~1993年)	竹田一郎	--- 1
1. 2	最近の活動(1993年~)	<u>渡辺征夫</u>	--- 7
2.	講演会等の記録	竹田一郎, 長谷川光夫, <u>渡辺征夫</u>	--- 12
3.	文献抄録会の記録	竹田一郎, 長谷川光夫, <u>渡辺征夫</u>	--- 21
4.	資料		
4. 1	委員および担当, 一覧		--- 30
4. 2	「ガスクロマトグラフィー研究懇談会」 (日本分析化学会 創立30周年記念誌より)		--- 32
II ガスクロマトグラフィー(GC研究懇談会)と私			
1.	ガスクロマトグラフィー研究懇談会とデータ委員会	荒木峻	--- 35
2.	思い出すままに	高宮信夫	--- 36
3.	ガスクロマトグラフィーを始めた頃の思い出 -若かりし日を偲んで-	富永幸之	--- 38
4.	研究懇談会に参加した頃	左右田礼典	--- 40
5.	GCの過去, 現在, 未来(by Martin)について	竹田一郎	--- 42
6.	200回GC研究懇談会によせて	渡辺忠一	--- 45
7.	<u>GC懇の文献抄録を担当して</u>	<u>渡辺征夫</u>	--- 46
8.	ECDとの出会い	竹内正博	--- 48
III 200回記念特別講演会			
1.	プログラム		
	表彰者リスト		--- 51
	実行委員会リスト		--- 51
2.	特別講演		
	ガスクロマトグラフィー事始め	荒木 峻	--- 54
	高分子分析とガスクロマトグラフィー	柘植 新	--- 56
	わが国におけるガスクロマトグラフィーの歴史	斎藤 壽	--- 69
	香料分析とガスクロマトグラフィー	豊田高明	--- 75
	ガスクロマトグラフィーの将来	保母敏行	--- 87
3.	記念講演		
	ガスクロマトグラフの検出器	三沢 清	--- 91
	データ処理処理の進歩	吉原桃八	--- 95
	キャピラリーカラムの進歩	渡辺忠一	--- 100
	GCにおける誘導体化法の新技术	金子広之	--- 109

注入技術の進歩	山上 仰	--- 111
前処理-導入技術の進歩-1, ヘッドスペース	恩田宣彦	--- 117
前処理-導入技術の進歩-2, ダイナミックヘッドスペース法(食品への応用)	前田恒昭	--- 121
前処理-導入技術の進歩-3, パージ&トラップ	小川 茂	--- 128
前処理-導入技術の進歩-4, 熱分解	大栗直毅	--- 134
前処理-導入技術の進歩-5, 固相抽出法	福永徳人	--- 141
ハイフェナーテッド技術の進歩	竹田武弘	--- 147

IV 広告(五十音順)

株式会社 島津製作所		
キャピラリーGC, GC/MS		--- 154
ジューエルサイエンス株式会社		
揮発成分濃縮導入装置, クロマト用データステーション		--- 156
電気化学計器株式会社		
大気中揮発性有機化合物類自動分析用試料導入装置/分析システム, パージ&トラップ・ダイナミックヘッドスペース装置		--- 158
東京化成工業株式会社		
光学異性体分離用GCキャピラリーカラム, ガス分析用GCキャピラリーカラム		--- 160
日本分析工業株式会社		
キューリーポイントP&T-GC, キューリーポイントPy-GC		--- 162
株式会社 パーキンエルマー・ジャパン		
空気中揮発性有機化合物の現場検出と定量, 有害大気汚染VOCの自動モニタリング		--- 164
株式会社 日立製作所		
GC用金属キャピラリーカラム, GC/3次元QMSシステム		--- 166
ヤナコ分析工業株式会社		
GC用熱分解ピペッター, 農薬分析用のGC		--- 168
横河アナリティカルシステムズ株式会社		
GC; 1段上の高速性, 生産性の向上		--- 170

V 資料編

1. 会員リスト		--- 173
----------	--	---------

あとがき

I ガスクロマトグラフィー研究懇談会200回での記録

1. これまでの概要と現在

1. 1 発足から新しい展開まで(1958年~1993年)

竹田一郎

1. 2 最近の活動(1993年~)

渡辺征夫

2. 講演会等の記録

竹田一郎, 長谷川光夫, 渡辺征夫

3. 文献抄録会の記録

竹田一郎, 長谷川光夫, 渡辺征夫

4. 資料

4. 1 委員および担当, 一覧

4. 2 日本分析化学会 創立30周年記念誌(1983,3)より

(ガスクロマトグラフィー研究懇談会の発足当時)

1. 1 発足から新しい展開まで (1958年～1993年)

竹田一郎 (元物質工学工業技術研究所)

1. 1. 1 はじめに

この度、GC研究懇談会は200回目の目標を無事通過、現在でも順調に発展を続けております。日本分析化学会の研究懇談会としては、この様に長期間活動を続けているのはGC懇以外では有機微量分析研究懇談会だけの様です。

私事で恐縮ですが、私が「東京工業試験所」に入所したのが、昭和32年4月('57)であり、それ以降、私の上司であった故益子洋一郎先生の指導のもとに、ガスクロマトグラフィーに関する研究を行ってきました。GC研究懇談会の発足は翌昭和33年であり、私が定年で退職した翌年の平成7年2月('95)にGC懇は丁度200回目を記録しました。その間殆どの会合に出席しており、私の全研究生活は、GC研究懇談会との種々の深い関わりのもとに過ごさせて頂いたこととなります。そこで、GC研究懇談会発足時の環境から、私の退職間近な頃までの経過等について記します。

1. 1. 2 発足当時の国内外のGCの事情

この当時の事情に関しては、日本分析化学会編「日本分析化学史」(東京化学同人)に小島次雄先生の詳細な記事があり、またガスクロマトグラフィー研究懇談会の正式な歴史も日本分析化学会の創立30周年記念誌(章末に転載)に記載されているので参照して下さい。以下、私が関与した範囲内で主観的な記述を行います。

[GC研究懇談会のモデルRIAC]

昭和32年('57)頃はいわゆる機器分析の始まりの時点で、有機化合物の分析のメインになっていたのは、赤外線吸収とラマン分析でした。質量分析等もありましたが、非常に高価な、また大がかりなものでとても一般分析に使用するには到りませんでした。

これらのスペクトロスコープによる分析では、混合物の分析は非常にに行いにくく、精密蒸留などにより、元試料を各成分ごとに分離後、これらの方法で同定する手法がかなり一般的になっていました。その様な、事情に対応して、RIAC(RAMAN AND INFRARED ANALYTICAL COMMITTEE?)と言う研究会が作られ、時折会合が持たれ、講演や文献の紹介を行っていました。これらの会のメンバーは優秀な人達が多く、またそれらの理論の背景をなしているものは量子力学で、研究には難しい数学を駆使しており、また勉強会なども頻繁に行っていました。

私などはGCではその様な物が無い為、いささかコンプレックスを感じていたものです。考えてみますと、このRIACがGC研究懇談会のモデルであったと推測します。このRIACに関する記録は、分析化学史等色々調べてみても良く分からず、その後、NMR等多くの機器分析法が開発され、実用になっていったので、おそらくかなり早い時期に発展的に解消したのではと考えております。

[研究懇談会の発足]

昭和32年4月('57)、私は東京工業試験所に入所し、3カ月間の初任者研修を受けたが、資料によれば、その4月、日本化学会第10年会でわが国ではじめての市販用ガスクロマトグラフGC-1A型(島津製作所製)が発表され、非常な活況であったとの事である。研修が終わり、GCの研究を担当する事が決まったが、まだ装置は無く、分析化学誌に掲載された益子先生の解説や海外の文献をたよりに勉強を行うと共に、有り合わせの装置を組み合わせてGCを作り、何とかクロマトグラムを描かせる事ができた。また、三菱レイヨンの高山雄二先生の所等へお伺いして、色々教えて頂き大変有益であった。

同年10月に待ちに待ったガスクロマトグラフ(ポドビルニアク社製9475-2V型)が入荷し、ようやくGC分析の研究を始めることが出来た。翌33年('58)のある日、「今度GCでも研究会を行う事になったので、この文献プリントの印刷を依頼して下さい」と頼まれたのが、私がGC懇にかかわった最初である。(これは、GC懇の第一回ではなく、準備会だった?)

その後、GC懇が正式に発足したが、始めの頃はこれから育ち行くGC分析法に関する懇談会と言う事で、先生方の力のいれ様はすさまじく、色々御協力を頂きました。例えば、文献集に関して、ある先生は、外国文献でGCの報文の掲載されている雑誌の解説付きの一覧表を作成して下さい、また別の先生は、紹介文献の抄録までプリントして持ってきて下さったりで、文献抄録でも実に多くの先生方の熱心なご協力を得ました。

また、懇談会をかねて見学もよく行われました。これは会社の研究所、大学等を次々と会場として使わせて頂き、同時に見学も行う物です。そうなると、こちらも、遠足気分で文献紹介も早めに切り上げ、主として見学に力を入れると言う具合で、見学のある時は通常の会の倍近くの参加者が集まるのが普通でした。また、見せていただいた所も、一つの部屋に2、30台ものGCがずらりと並びびっくりしたり、すばらしく設備の整った研究所に目を丸くしたりで、とても楽しかったのを思い出します。

その様な次第で、GC懇には多くの先生方の努力が注ぎ込まれており、当時GC懇の雑務を担当していた者として、大変有り難く思っております。

その後、富田弘先生(東京工業試験所)が「分取用ガスクロマトグラフィーの研究」でGCの研究陣に参加して下さい、懇談会の仕事も大部分先生に引き継いで頂き、こちらはおかげで楽になりました。しかし、先生には100回記念の終わるまで長期間ずっと世話人をして頂いたわけでとても大変だったのではと推測します。

稿末に、GC懇設立4年後の案内状が見つかりましたので、転載しておきます。

[GC懇のプリントに関して]

GC懇の初期の頃の私の仕事は、主として会場の手配と文献紹介に使用するプリントの作成でした。現在では、印刷、コピー技術が格段に進歩し、プリントの作成も容易になっていますが、当時はいわゆる孔版印刷(ガリ版刷りの少し高度の物)しかなく、抄録者はまず文献を調べた後、それらを手書きまたはタイプして私の所に送ってきます。それらを集めて印刷業者に渡すと、そこでまた青色の印刷用の原紙にタ

イプし直し、謄写印刷する方式でした。その為、ミスタイプの校正が非常に大変なので、原稿の締切はかなり早く、量も毎回同じではなく、どうしてもばらつきます。時には、殆ど集まらない事もあり、いよいよとなると抄録を担当して下さっている先生方と電話で打ち合わせ、図書室にとんでいって文献を探し出して継ぎ足すといった事で、やっとある程度の数を揃えることが出来た事もありました。

現在では、GCの文献調査は、CASのコンピュータ検索や、J.Chromatogr.の抄録等でかなり組織的にできる様になってきておりますが、当時はそれらの方法も未発達で、これらのGC懇のプリントは非常に貴重でした。GC懇の発足数年後には、全部をまとめて再プリントして希望者に配布したこともありましたが、また、その一部は、「ガスクロマトグラフィー文献抄録集」として、抄録を付加してガスクロマトグラフィー（化学の領域増刊、南江堂）や「分析化学」（第8巻、第9号、S34年）などにも転載されました。その後時代と共に文献抄録の重要性も薄れ、GC懇の重点も次第に、講演や見学の方に移っていき、現在では文献抄録は殆ど行われないう状態になってしまいました。

ちなみに、当時の会費は個人は300円であったが、維持会員1000円、会員外2000円と現在から見るとかなり割高でした。この主な理由は、プリント作成、およびその郵送にかなりの費用を要したのが原因ではないかと考えます。

1. 1. 3 第1次変革期

所で、年数が経つうちに初期の頃出席しておられた方々は、皆管理職に出世され、多くの部下を持ち、忙しくなり、GC懇にも来れなくなりました。益子先生も昭和45年（'70）東京工業試験所長となられ、所の筑波移転の業務に忙殺されるようになりました。そして、どんどんメンバーは変わって行きましたが、変わらないのは私一人で、相変わらず気楽な身分が続いていました。ただ、GCも天秤と同じ感覚になってしまうと、懇談会もマンネリ化し、出席者も減少し、文献紹介のみの時は2、30人と寂しくなりました。

その後、昭和54年（'79）の東工試の筑波移転を控えて、それに関する事務処理が、'76、'77年頃より急増し、それに伴いGC懇の回数も激減し、'76年には4回、'77年には1回の記念講演会を行ったのみでした。また、会も初期の目的をほぼ果たし継続する意義も薄れた事、東工試が筑波に移転すると会場が使えなくなることや事務処理も行いにくくなる事のため、世話人から懇談会を解消する提案もなされました。しかし、その提案は否決され、世話人を叶多謙蔵先生（国立衛試）に引き継いで頂き、懇談会は継続される事になりました。

1. 1. 4 1980年代

叶多先生が委員長に成られたころから、懇談会のメインは講演となり、文献紹介も行う方式にかわり、また夏8月には恒例として見学を行う事になりました。会場も、常時使用していた東京工業試験所から主として分析化学会の会議室へ移りました。また、各種の事務処理も全面的に分析化学会に依存する様になりました。懇談会はほぼ2カ月に1度定期的に行われる様になり、この体制は平成3年3月（'91）ま

で、かなり長期間続きました。

キャピラリーカラムの使用が一般的になるに従い、その啓蒙、普及を目的として「キャピラリーカラムの上手な使い方」と題して講演会も開催され非常に盛況でした。また、GC研究懇談会の事業として、GCの保持指標のデータベース化やクロマトグラムデータの収集配布を行いたいとの提案もなされ、途中まで作業が行われたが、意見が合わず中止された事もありました。

この期間中は、運営委員会での合意と言うより、むしろ委員長の裁量に重点がおかれ懇談会の運営が進められました。そのため、この期間の最後の頃には、運営委員会の他のメンバーとの間に一部摩擦を生じる場面もありました。平成3年3月（'91）、委員長は叶多先生より竹田一郎（化学技術研究所）に引き継がれました。

この間約十数年、懇談会はかなり委員長の独断で運営されてきたとの批判もあるが、これだけの長期間、会を無事継続してきたことに対し、叶多委員長の労を多としたいと思います。

1. 1. 5 第2次変革期

委員長が竹田に替わって以後は、以前の反動もあり、徹底的に運営委員会を重視する方式で、方針が決められる様になった。毎回GC懇談会が行われる時は、午前中運営委員会を開き、懸案事項を討議するのが恒例になった。議事録も詳細に取られるようになり、役割の分担も明確になり、時代に合った新しい企画が次々と取り入れられ、GC研究懇談会の活性化に非常に寄与することになった。

例えば、東京都立大学での「GC-MSに関する特別講演会」、「アメリカとヨーロッパのGCの現状」と題したラーネ・マルセル、ビル・バフィンソン両先生の英語による講演や、飲料水の検査基準の変更等に対応した国立公衆衛生院での「水分析に関する特別講演会」等があげられよう。

この間、不慣れな委員長のもとで、貴重な時間を使って色々お骨折り下さった運営委員の方々に、また講演や見学を快く引き受けて下さった先生方に感謝したい。ただ、運営委員会を徹底的に重視し、非常に民主的に事業を進めるとなると、どうしても効率が悪くなる面があり、その辺の折り合いをどの様につけていくか、今後の課題と考えられる。

平成5年4月（'93）竹田の定年退職が間近となり、渡辺征夫（国立公衆衛生院）先生に委員長を引き継いだ。

ガスクロマトグラフィー研究懇談会について

1. 名称 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会。
2. 趣 旨 ガスクロマトグラフィー（G.Cと略称）の学術および応用技術の進歩，普及をはかるべく，同好の人々が集まり，情報の交換，見学ならびに相互親睦を行なう。
3. 行 事 外国文献の紹介を主とし，随時見学親睦会などをおりませ隔月開催する。開催通知は会員に連絡すると同時に分析化学会誌に公示する。
4. 会 場 現在までのところ東京地区に限られ，日本化学会講堂を主とし，随時見学をかねて大学，官公立および民間研究所においても開催する。
5. 会員および費 会員は個人加入でなく，会社，研究所を単位とし，会費は次の通りで毎年4月に納入する。

大学，官公立研究所関係	一口年額	5 0 0 円
日本分析化学会維持会員	"	2, 0 0 0 円
" " 外	"	3, 5 0 0 円

会費一口につき文献集は2部とする。
6. 会 員 数 (1963.5現在)

大学，官公立研究所関係	7 4	} 合計 1 8 4
会 社 関 係	1 1 0	
7. 世 話 人 旧世話人(1958.7～1962.9)

荒木 峻(都立大工)	益子洋一郎(東工試)
丸山 正生(中央大工)	竹西 忠雄(味の素)

現世話人(1962.10～)

高宮 信夫(早大理工)	富永 幸之(三井化中研)
野口 駿(ミツワ化研)	富田 弘(東工試)
竹田 一郎(東工試)	

解 説

1. 沿 革

本G.C研究懇談会は昭和33年7月2日東工試において設置準備会が開催され、荒木 峻、益子洋一郎氏を世話人として発足した。当時本会の目的として以下の5項目が提案されたが、その後本会の主目的を文献紹介；見学および相互親睦におき、他は委員会を構成して処理することとなつた。

提 案	現 状
(1) 情報の交換	} G.C 研究懇談会
(2) 文献の整理と利用	
(3) 共通のテーマの協同	実施していない
(4) 用語の統一	用語委員会→JIS
(5) 保持時間データの整理と利用	ガスクロマトグラフィー・データ・カード委員会パンチカードとして配布

2. 会 場

現在までに実施した会場は次の通りである。

日本化学会講堂（主として本会場を使用している）

東工試，東工大，東大，京大，早大，都立大，横浜国大，理大，

三井化学中研，三菱化成中研，味の素研，島津東京支店，東レ基礎研

3. 文 献

約80の外国雑誌を25名の抄録者が紹介している。

4. 最近の出席人員は約100名程度

東京都渋谷区本町1丁目1番地

工業技術院東京工業試験所内例5211内線325

社団法人 日本分析化学会

ガスクロマトグラフィー研究懇談会

1. 2 最近の活動（1993年～）

渡辺征夫（国立公衆衛生院）

現在、GC懇で行っている活動を総括すると以下ようになる。

1. 研究会（例会）

例会は、年6回、偶数月に行うことを基本にしており、GC懇談会のもっとも重要な活動である。通常、研究会は、講演、トピックス、製品紹介、パンフレット展示などからなり、多くは、分析化学会の会議室で持たれていて、25-50名程度の参加がある。ただし、この内の1回、夏期に研究施設や工場などで見学会と講演会を開催している。

「定例の講演会」

研究会の主要な部分を構成しており、大学、官庁研究機関、民間機関など、様々な分野から講師を募り、多様なテーマについて、1-2時間を要して講演を頂いている。

「トピックス」

機器開発などでの最近の動向、国際学会の報告など多様なテーマで30分以内の時間で報告頂くものである。

「製品紹介」

講演会でテーマとなったことに関連する測定機や機材のお話を、20-30分程度で関連メーカーから報告頂くものである。

「パンフレット展示」

講演会のテーマの関連分析機、周辺機器、資材、あるいは最近開発した機材、などについての資料を、会議室の入り口において必要な人に自由にお持ち帰り頂くサービスである。

2. 特別講演会

特定はテーマを決めて、1日をかけて関連する理論、装置、応用事例、利用上の質疑応答、あるいはその社会背景などについて、講演会を開いている。最近の5年間に次の3回開催している。

- 1) 1991年12月6日 於； 東京都立大学
[ガスクロマトグラフィー／質量分析法の現状]
- 2) 1992年12月8日 於； 国立公衆衛生院
[水・食品分析のための前処理法の理論と実践]
- 3) 1993年12月3日 於； 北トピア
[生体試料分析におけるGC/MSの利用]

3. 「分析化学会の年会」

分析化学会の年会の折に、特別に1時間程度を頂いて、GCに関連した講演会を開いている。例会の開催はほとんど東京近郊に限られており、関東地区以外ではなかなか参加が困難である。年会は、全国各地で開催され、参加者も全国から参集するので、GC懇とし

での全国規模の活動ができる貴重な機会となっている。その意味をあって、講師は年会の開催される地域から選ぶようにしている。最近の演題を列举すると；

第42年会（広島大学）

環境中の微量化学物質分析におけるGCおよびGC/MSの役割とその実際
（岡山県環境保全センター環境化学部大気科学科） 小田淳子

第43年会（九州大学工学部）

水質分析へのGC/MSの利用
（福岡県南広域水道企業団） 木村茂夫

第44年会（北海道大学、予定）

洋上大気境界層中でのハロゲン化炭化水素の動態解明へのGCの活用
（北海道大学地球環境科学研究科） 田中教幸

4. SEPARATION SCIENCES

1992年の秋に分析化学会の理事会からの呼びかけに答えて、クロマトグラフィー関連の4つの研究懇談会が集まり、お互いの情報交換を目的にして、研究発表会を開くことが決まった。そして、翌93年の春（5月）に、北里大学で第1回分離科学関連研究懇談会連合発表会がLC懇の主催で催された。その結果は、参加者も多く、たいへんに好評であったので継続することとしたが、名称が長すぎて不便でもあるので、以後、名称を、SEPARATION SCIENCES'〇〇とする事とし、それぞれの懇談会が交互に主催をして、94年度、95年度と開催されてきた。その概要を以下に示す。なお、96年度は、GC懇が中心となって、都立大学で開催すべく準備が進みつつある。

GC関連研究発表件数

- 93年度（93年5月21日～23日、北里大学白金キャンパス）特別講演のみ
- 94年度（94年2月22日～23日、北里大学白金キャンパス）、14件
- 95年度（95年6月15日～16日、共立薬科大学芝キャンパス）、7件
- 96年度（都立大学南大沢キャンパス、予定）

GC懇からの特別講演

93年度

私とガスクロマトグラフィー（豊橋技術科学大学名誉教授）高山雄二
ガスクロマトグラフィーの基礎について（物質研）竹田一郎

94年度

GC-MS昆虫記（京都工芸繊維大学）山岡亮平

95年度

環境分析とガスクロマトグラフィー（横浜国大環境研）加藤龍夫

GC懇談会からの運営委員

- 93年度、保母敏行、渡辺征夫
- 94年度、保母敏行、渡辺征夫
- 95年度、渡辺征夫、竹内正博
- 96年度、保母敏行、竹内正博（予定）

5. 講習会

1985年に、講習会に類するものを1度開催したことがあるが、内容は特別講演会といったもので、講習会としての性格は薄かった。発足当時は、実習を伴う講習会をしばしば開催していたということでもあり、やはり、技術の底上げを計るには、本格的な講習会が不可欠ということになった。そこで、テーマを「キャピラリーカラムの基礎と応用」として、保母委員の都立大学工学部の施設を利用させて頂きながら、竹内委員が実行委員長として企画し、95年7月19日～21日の3日間で実施することになった。1日目は、終日講演として、2、3日目を実習に当てた。実習では、キャピラリーカラムの接続法から、GC、GC/MSでの利用、それにデータの解析手法まで実用的な課題が組まれた。なお、講演の詳細は、I、3の講演等の記録を参照されたい。

参加者は、当初の予測を大きく越えて、講演だけの受講生；70名、全課程受講生；48名と、たいへんな人気をはくし、受講後の評価も高かった。

6. 出版

大学での教科書や講習会のテキストとして利用できるように、「キャピラリーカラムの基礎と応用」と題して、現在、保母委員が編集長となって計画を進めている。

7. 200回記念事業の準備、実行

講演会、記念パーティ、展示会；これは、一括して行うこととし、95年9月20日に、会場；「北とびあ」で開催することになった。

表彰；200回を機会に、これまでGC懇に貢献のあった方々や企業に対し、感謝の気持ちを込めて、個人には、名誉会員と功績賞を、また企業には、技術賞と有功賞を、お贈りすることとした。

記念出版；200回を単発の催しで終わりにしないためにも、出版物にまとめて残す必要がある。そのために、まず、200回までの歴史を中心にして整理したものと、また、教科書的なものとの2種が考えられた。前者が、この出版物そのものであり、後者は前節(6)の出版として、実行に移されている。

ロゴの作成；GC懇を、あるいはこの度の200回を記念するものとして、ロゴの作成が提案され、竹内委員が作成した、Rayが1954年に得たTCDによるガスクロマトグラムをデフォルメした図案が提案され採択された。

8. GC分析に係わる社会的な活動(政府への働きかけ)

8.1 超臨界流体関連分析装置の普及に関するお願い(94年2月)

国内では、高圧ガス取締法による規制が強すぎて、上記のものの普及や利用に大きな支障を来し、高度な分析が実現できない問題があるので、日本分析機器工業会とともに規制の緩和を要望している。

8.2 ガスクロマトグラフ用ECDに関する規制緩和について(請願)

国内では、放射線機器の管理についての規制が厳しく、ECDの設置、移動などが厳しく規制されているため、排出源や環境での汚染物のモニタリングが現実には不可能となっていて、市民が不利益を被っている現実があるので、その緩和を日本分析

機器工業会とともに要望している。

9. 会誌“ふんせき”との関係

従来は、研究会などのGC懇の活動の案内は、事務局からのダイレクトメールがほとんどであったが、90年以降は、それに加えて会誌に案内を出して、分析化学会の会員に広く呼びかけるようにしている。また、例会も含めて、行った活動の内容を会誌に報告し、出席できなかった会員への広報と、会自身での活動の記憶・記録に務めている。

10. 運営委員会、他

運営委員会は、研究会を開く午前中の時間を用いた定例会、それに、それでは議論する時間が不足したり、緊急に決定する事項が生じた時の臨時の会を開催している。また、分析化学会の年会、SEPARATION SCIENCESの折にも、短時間であっても討議する時間を設けるようにしている。また、200回記念や出版、講習会などの特別な問題について具体的な内容を詰めるために、担当者を中心に可能な委員が参加する担当者会議も開いている。このような会をすべて合わせると、年で平均して10回程度になる。なお、1990年の改革以降、これまでのすべて運営委員会で、竹田委員の尽力により、議事録がすべて作成されてきたが、これにより、議事の継続性、記録性が大きく改善され、本会の計画的な活動に極めて大きな役割を果たしている。

なお、例会を含め様々な会合の後の夕刻を利用して、委員以外の会員も加わった自由参加の2次会を持ち、懇親を深めると共に、議論し尽くせなかった問題や会のあり方などの基本的な課題について、フランクな雰囲気の中で意見交換をしている。

11. 会員

本会では、会員を、個人会員、団体会員、関連企業会員の3種とし、章末に添付した規約のように会費を定めている。この内で、団体会員は、本会の催しものに複数の人間が参加できる、関連企業会員は、それに加えて、宣伝活動を行うことができる、などの特典を有している。現在、それぞれの会員は、個人会員；36、団体会員；27、関連企業会員；13の合計76となっているが、団体会員と関連企業会員では、複数の人間が関与、参加していることが多いので、実質は100名程度となっている。なお、会員名簿は資料編に掲載して有る。

12. 規約、細則

GC懇談会に係わるものとしては、①分析化学会自身の研究懇談会についてのもの、②本会自身の規約、③それに本会自身の運営上の細則、などがある。このうちで、重要な②を章末に転載して有る。

ガスクロマトグラフィー研究懇談会規約

(名称)

1. 本研究懇談会は、社団法人日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会と称する。

(目的)

2. 本研究懇談会は、ガスクロマトグラフィーに関連する学術と応用技術の進歩・普及をはかるため、文献紹介、情報交換、共同研究、見学会並びに相互親睦を行うことを目的とする。

(事業)

3. 本研究懇談会は、前項の目的を達成するため次の事業を行う。
 - ① 定期的に懇談会を開催し、内外の主要雑誌の紹介などを行う。
 - ② 見学会、講習会、講演会等の開催
 - ③ 共同研究の実施
 - ④ 関連資料・研究成果の配布あるいは刊行
 - ⑤ その他
4. 本研究懇談会は委員長と委員若干名を置き、本研究懇談会の企画及び運営を行う。又、必要に応じて臨時委員を選出して事業を行う。

(会員並びに会費)

5. 本研究懇談会の会員は、個人会員及び団体会員から成り、1口3,000円として下記の区分によって会費を納入する。

1) 日本分析化学会個人会員	年額	1口
2) 日本分析化学会団体会員	年額	2口以上
3) 日本分析化学会団体会員にして クロマトグラフ関連事業者	年額	5口以上

本研究懇談会で開催する定期懇談会以外の事業への参加費用は別途定る。

(1990年2月 改正)

2. 講演等の記録

竹田一郎 (元物質工学工業技術研究所)
長谷川光夫 (東京化成)
渡辺征夫 (国立公衆衛生院)

以下に、GC研究懇談会で行われた講演(会)、講習会等の記録を取りまとめた。特に古いものは、手許に詳細な記録が残っておらず、正確を期すのが困難なものもあったが、今後の資料として、分かっているものは、すべて記載するようにしている。なお、120回までで講演の記録が無いものが多いのは、資料の不足だけでなく、この頃は文献抄録だけで講演を行わなかったこともあったことによる。また、行事を同時に企画していたため195回は誤って重複してしまったが、ここで訂正すると混乱をするので、敢えて修正はしないでそのままとしている。

- 第100回 1977年12月19日 於; 教育会館
GC懇100回記念に際して
(都立大工) 荒木 峻
(島津製作所) 春木達郎
(東京工業試験所) 富田 弘
(東京工業試験所) 竹田一郎
- 第?回 年月日 ?
水蒸気キャリアガス気固クロマトグラフィー
(東京教育大・光学研) 野中 照
- 第108回 1979年9月28日 日立那珂工場 見学
- 第109回 1979年12月13日 忘年会
- 第112回 1980年6月27日
水素発生装置の業界の一般の流れ (スタンダードテクノロジー社) 水口氏
- 第113回 1980年8月29日 筑波研究学園都市見学
- 第115回 1980年12月11日
Fused シリカキャピラリーカラムとその応用 (YHP) 渡辺忠一
- 第117回 1981年6月4日
クロマトグラフィーによる残留農薬の分析 (残留農薬研究所) 後藤真康
- 第119回 1981年10月23日
分析機器とコンピュータ・序章 (電総研) 前田浩五郎
- 第120回 1981年12月11日
有機ガス試料の前濃縮について (化技研) 西 末雄
- 第121回 1982年2月26日
GCにおけるデータ処理 (電総研) 前田浩五郎

- 第122回 1982年4月20日
会場, 国立衛生試験所 Middleditch & Brooks
- 第123回 1982年6月25日
昆虫の行動をコントロールする化学物質(防虫) (農技研) 玉木氏
- 第124回 1982年8月27日
ガスクロマトグラフィーに関するJIS通則 (島津製作所) 坂田 衛
- 第125回 1982年10月22日
GC-MSの新技術 (日本電子) 青山鉄美
- 第126回 1982年12月3日
PIDの最近の進歩 (日立製作所) 色摩信義
- 第127回 1983年2月25日
GC分析した醤油の香気成分と官能評価との統計解析
(キッコーマン) 森 修三
- 第128回 1983年4月22日
ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィー (ハートンエルマツ・ジャパン) 恩田宣彦
- 第129回 1983年6月17日
強力磁場を用いたZAB-HF型高性能質量分析計について
(東レリサーチセンタ) 酒井氏
- 第130回 1983年8月26日 化学技術研究所見学
工技院における超大型電算システム(RIPS)とマイクロコンピュータ
(化技研) 竹田一郎
- 第131回 1983年10月28日
マイクロプロセッサの分析機器への適用 (第一システム) 村山二郎
- 第133回 1983年2月24日
GC/IRの最近の進歩 (資生堂研) 難波隆二郎
- 第134回 1984年4月27日
化合物同定のためのGC/MS検索システムについて
(国立公害研) 安原昭夫
- 第135回 1984年6月29日
化学結合型固定相の最近の動向 (ガスクロ工業) 外丸勝彦
- 第136回 1984年8月24日 東レリサーチセンター見学
- 第137回 1984年11月2日
クロマトグラフィー用データ処理システムの最近の動向
(島津製作所) 佐藤達夫

- 第138回 1984年12月7日 忘年会 [益子洋一郎先生 出席]
- 第139回 1985年2月8日
 実用面から見たキャピラリークロマトグラフィー
 (ダウケミカルジャパン) 渡辺忠一
- 第140回 1985年4月26日
 GCのための試料前処理試薬 (東京化成工業) 長谷川光夫
- 第141回 1985年6月14日
 負イオン化学イオン化GC/MS (成蹊大・工) 飯田芳男
- 第142回 1985年8月23日 横河北辰電気 見学
 オートインジェクターHP7673について (横河北辰電気)
- 第143回 1985年10月18日
 キャピラリーカラムのGC/MSへの応用 (日本電子) 松浦健二
- ガスクロマトグラフィー講演会 1985年11月26日
 於: こまばエミナース
- テーマ [キャピラリーカラムの上手な使い方]
- キャピラリーガスクロマトグラフィーの理論 (名工大) 津田孝雄
 キャピラリーカラムの上手な使い方 (ダウ・ケミカル日本) 渡辺忠一
 FSキャピラリーカラムを用いての脂肪酸メチルエステルの高感度分析
 (日立) 秋森伯美
 コールドオンキャピラリーGC Model-103C (大倉理研) 宮崎博夫
 キャピラリーGC HP5890Aについて (横河北辰) 菅野隆二
 温度プログラム カラム キャピラリー インジェクタ の自動化とキャピラリーGC
 (バリアン) 佐久間菊雄
 ナノ・キャピラリーカラム特徴品及びスプリット・スプリットレス試料導入装置 GGC-108
 (柳本) 野村富雄
 マルチディメンショナルGC—分析時間の短縮と分析精度の向上—
 (ガスクロ工業) 谷 弘幸
 キャピラリーGC用の応用流路—キャピラリーカラムの保護、マルチディメンショナルキャピラリーGCへの応用—
 (島津) 塩見紘一
 SUPELCO社キャピラリーカラムについて (スペルコジャパン) 野口政明
 カドレックス社製FSキャピラリーカラム (東京化成) 長谷川光夫
- 第144回 1985年12月6日
 新農薬の開発と残留農薬分析について (農薬検査所) 西島 稔
- 第145回 1984年2月28日
 リテンションインデックスにかかわる最近の話題 (化技研) 竹田一郎
- 第146回 1984年4月11日
 フィールドフローフラクションネーション (慶大医) 星野忠夫
- 第147回 1986年6月27日
 超臨界流体クロマトグラフィー (日本分光) 斎藤宗雄

- 第148回 1986年8月22日 日本電子 見学
 GC/MSの新技法について (日本電子) 青山鉄美
- 第149回 1986年10月24日
 イオントラップGC-MSについて (成蹊大) 飯田芳男
- 第150回 1986年12月12日
 フレーバーのGCと情報処理 (お茶の水女子大) 小林彰夫
- 第151回 1987年2月13日
 ガスクロマトグラフィーの新しい検出器—表面電離検出法とその応用について
 (国立公害研究所) 藤井敏博
- 第152回 1987年4月24日
 ECDの進歩と応用 (都立衛研) 竹内正博
- 第153回 1987年6月12日
 大気中の植物起源有機物質について 横内陽子
- 第154回 1987年8月21日 日本たばこ産業(株)中央研究所 見学
- 第155回 1987年10月14日
 ガスクロの情報処理 (国立衛生試験所) 叶多謙蔵
- 第156回 1987年10月23日
 ガスフィルター 羽生 努
- 第157回 1987年12月4日
 ガスクロマトグラフィー用光学検出器(遠紫外部吸収検出器、ホトイオン化
 検出器、化学発光検出器、超短波励起発光検出器等)の最近の進歩
 (ガスクロ工業) 花井俊彦
- 第158回 1988年2月26日
 最近の工業用ガスとその分析法について (東洋酸素) 荻野 博
- 第159回 1988年4月15日
 競走馬の薬物検査とA. C 亀井克利
- 第160回 1988年6月24日
 SFCの現状 (安部商事) 野村哲夫
- 第161回 1988年8月19日 キッコーマン野田工場見学
 細胞融合による高等植物育種 (キッコーマン) 石井繁彦
- 第162回 1988年10月21日
 マルチディメンショナルGCの最近の進歩 (ガスクロ工業) 古野正浩
- 第163回 1988年12月2日
 昇温GCにおける保持時間の解析 (千葉工大) 中田昌宏

- 第164回 1989年2月24日
RGCと応用 馬場茂雄
- 第165回 1989年4月14日
キャピラリーGCおよびGC-MSによる微量ガス分析
(財)化学品検査協会 田嶋晴彦
- 第166回 1889年6月16日
フレーバのヘッドスペース分析法：最近の動向 (小川香料) 原田公博
- 第167回 1889年8月11日 サッポロビール船橋工場見学
- 第168回 1989年10月13日
原子発光検出器について (横河電機) 山口憲治
- 第169回 1989年12月1日
シミュレーテッド蒸留分析 本城 氏
- 第170回 1990年2月
石油の化学 (日石)
- 第171回 1990年4月27日
大気中微量ハロカーボンと地球環境
(東京大学アイソトープ総合センター) 巻出義紘
- 第172回 1990年6月29日
ガス分析の最近の話題 (東京ガス) 寺崎太二郎
- 第173回 1990年8月30日 資生堂ビューティーサイエンス研究所 見学
香りの心理学的効果の測定について (資生堂)
- 第174回 1990年10月25日
シリコン微細加工小型超高速ガスクロマトグラフィーについて
(日本タイラン) 一岐百合雄
- 第175回 1990年12月7日
高性能キャピラリー電気泳動法の研究 (ベックマン) 佐藤 隆
- 第176回 1991年2月8日
液体クロマトグラフィーのコンピューターシミュレーション
(東レリサーチセンター生物科学研究部) 笹川 立
- 第177回 1991年4月18日
○廃棄物燃焼に伴うダイオキシン問題 (国立公衆衛生院) 渡辺征夫
GC/MSによる環境中のPCDD類の分析 (国立環境研究所) 伊東裕康
PCDD類微量分析用GCカラムの特徴と実験操作法の紹介
東京化成 スペルコジャパン 島津製作所 ジーエルサイエンス 各社
- 第178回 1991年6月18日
地球温暖化関連化合物のガスクロマトグラフ分析 (国立公衆衛生院) 渡辺征夫

- 温室効果ガス分析関連技術について (電気化学計器) 前田恒照
 温室効果ガス分析関連製品について (ジーエルサイエンス) 古野正浩
- 第179回 1991年9月6日 見学と講演会 東京都立衛生研究所
 都立衛生研究所の業務について (都立衛生研) 帆刈
 東京湾の環境汚染モニタリング (都立衛生研) 瀬戸 博
 野菜、果実中の残留農薬 (都立衛生研) 永山敏広
- 第180回 1991年10月9日
 クロマトグラフィーと光学分割 (都立大工) 保母敏行
 光学分割に関するGCとHPLCの現状と将来(住化分析センター) 大井尚文
 光学異性体のクロマトグラフィーに関連した製品の紹介 メーカー各社
- 第181回 1991年12月6日 特別講演会 於; 東京都立大学
 総合テーマ [ガスクロマトグラフィー/質量分析法の現状]
 GC/MSの基本と現状 (京都薬大) 橋本圭二
 MSにおけるイオン化とその応用 (成蹊大) 飯田芳男
 製品紹介 GC/MSメーカー各社
- 第182回 1992年2月28日
 実践裁判化学におけるGC/MSの利用 (警視庁科学捜査研究所) 安藤皓章
- 第183回 1992年4月8日
 窒素・酸素の安定同位体比分析による生成起源の解析—
 温室効果ガスN₂Oへの応用 (東京農工大) 上田真吾
- 第184回 1992年6月15日
 河川水中の微量農薬のクロマト分析 (国立環境研究所) 高木博夫
- 第185回 1992年8月28日 東京ガス(株)基礎技術研究所 見学
 弊社の分析技術について (東京ガス) 寺崎大二郎
 ポータブルガス分析計の開発 (東京ガス) 杉本秀夫
 東京都およびその周辺地域における土壌中のメタン発生状況調査
 (東京ガス) 町野 彰
 研究所紹介 (東京ガス) 兵藤元宣
- 第186回 1992年10月21日 英語による講演会
 アメリカとヨーロッパのGCの現状
 (クロムパック インターナショナル B. V.) Marcel Laane
 アメリカとヨーロッパのGCの現状
 (横河アナリティカルシステムズ) Bill Buffington
- 第187回 1992年12月8日 特別講演会
 (於) 国立公衆衛生院
 講演会テーマ [水・食品分析のための前処理法の理論と実践]
 飲料水の安全性をめぐる最近の国内・外の動向 (国立公衆衛生院) 相沢貴子
 食品中の農薬について (都立衛生研究所) 竹内正博
 前処理法の種類とその理論 (都立大学工) 保母敏行

固相抽出法, 超臨界抽出法, H⁺-ジ&トラップ法及びヘッドスペース法について (メーカー各社)
あなたの試料はヘッドスペース分析に適していませんか

	(島津製作所)	斎藤 壽
濃縮装置、他	(ジーエルサイエンス)	小川 茂
ガスクロの試料導入装置、他	(電気化学計器)	前田恒昭
キャリーポイント ヘッドスペースサンプラーによる揮発成分分析	(日本分析工業)	大栗直毅
Q-Mass910の基本性能と応用、他	(H ⁺ -キノエルマ-ジ ⁺ ハ ⁺ ン)	白根義治
ヤコ自動ヘッドスペースサンプラーについて	(ヤコ分析工業)	辻井弘次

第188回 1993年2月2日

ガスクロマトグラフィーのデータ解析へのケモメトリックスの応用
(キッコマン) 相島鐵郎

第189回 1993年4月13日

Pittscon'93出席報告、H⁺ルシ化フレームホトメトリック検出器の紹介
(都立大工) 保母敏行
キャリーポイント加熱法による熱分解、濃縮及び反応によるGCへの試料導入について
(日本分析工業) 大栗直毅

第190回 1993年5月21日~22日

第1回分離科学関連研究懇談会連合発表会 (Separation Sciences '93)
私とガスクロマトグラフィー (豊橋技術科学大学名誉教授) 高山雄二
ガスクロマトグラフィーの基礎について (物質研) 竹田一郎

第191回 1963年8月30日 日立製作所中央研究所 見学

液体クロマトグラフィーの検出器に質量分析計を用いた分離分析装置の原理と応用
(メテ⁺ィカルエレクトロニクス研究センター) 坂入 実

第192回 1993年10月5日 日本分析化学会 42年会 (広島大学)

環境中の微量化学物質分析におけるGCおよびGC/MSの役割とその実際
(岡山県環境保全センター環境化学部大気科学科) 小田淳子

第193回 1993年10月22日

水中のアミノ酸を誘導体化して分析する方法 (東京化成) 長谷川光夫
第2回アジア分析化学会議 (長春・中国) について (都立大・工) 保母敏行
第15回キャピラリークロマトグラフィー国際シンポジウムについて
(電気化学計器) 前田恒昭
GCを用いた残留農薬の分析法について (日本食品分析センター) 前川吉明

第194回 1963年12月3日 特別講演会

於: 北トピア

講演会テーマ [生体試料分析におけるGC/MSの利用]

生体試料のGC-MS分析及び試料調整 [クリ-ソア⁺、誘導体化法の活用、他]
(東北大学薬学部) 後藤順一

生理活性物質のGCおよびGC-MS分析の実際 [ア⁺ロスタ⁺ラ⁺ソ⁺、脂肪酸、
ホ⁺リ⁺オールなどの分析] (順天堂大学医学部) 村山季美枝

体内薬物動態研究へのGC-MS分析の応用
(山之内製薬・開発研究所) 寺村俊夫

生体試料への卓上型GC/MS (QP-5000) の応用 (島津製作所) 永柳 衍
 固相抽出のGC-MSへの応用 (ジューエルサイエンス) 田中興三次郎
 SPME (固相マイクロ抽出) 法について (スペルコジャパン) 野口政明
 GC試料前処理試薬 (東京化成工業) 長谷川光夫
 ガマトリフ分析データの標準化 (ハ-キソエルマ-ジ-ハ-ソ) 恩田宣彦
 日立GC/3次元QMSシステム (日製産業)
 サンプル自動前処理装置 (HP76867°レフ°ステーション) (横河ナリティカルシステムズ)

第195回 1994年2月22日~23日 Separation Sciences '94
 GC-MS昆虫記 (京都工芸繊維大学) 山岡亮平
 GC関係一般講演; 約14件

第195回 1994年4月21日
 Hall型電気伝導度検出器について (アステック) 保坂 博
 電気伝導度検出器、光イオン化検出器等を用いた大気中微量有機物の
 選択的検出について (電気化学計器) 前田恒昭
 ピッツバークコンファレンス報告 (ジューエルサイエンス) 古野正浩

第196回 1994年6月14日
 大気中の有機汚染物質のフィールド測定と挙動の解析 (工技院資源環境技術総合研究所) 田中敏之
 コプラナーPCBの毒性と分析 (都衛生研) 竹内正博
 第4回大気科学国際会議 (国立公衆衛生院) 渡辺征夫
 アルデヒド類分析用のカラムの紹介 (東京化成) 長谷川光夫

第197回 1994年9月2日 見学 日本食品分析センター多摩研究所
 HRGC/HRMSを用いたダイオキシンの測定について (日本食品分析センター) 柳 俊彦

第198回 1994年10月13日 日本分析化学会第43年会
 水質分析へのGC/MSの利用 (福岡県南広域水道企業団) 木村繁夫

第199回 1994年12月13日
 最近の質量分析法について (横浜国大工) 土屋正彦
 3次元Q-MS (日立製作所) 佐藤氏
 イオントラップMS (フィニガン・マツト社) 外池氏

○ 第200回 1995年2月13日
 高温用及び塩基性化合物用金属キャピラリーカラムについて (フロンティア・ラボ) 森川正巳
 GC-NCI-MSによる環境試料中のジフェニールエーテル系除草剤の定量 (都立衛研) 水石和子
 クライオフォーカスを用いないパーティラップGC/MSによる
 揮発性有機化合物の分析法 (島津製作所) 寺 正成
 トピックス
 超高速GC (ジューエルサイエンス) 古野正浩
 最近のHRCより (フロンティア・ラボ) 渡辺忠一

第201回 1995年4月7日

- キャピラリーガスクロマトグラフィーによる石油化学製品分析の紹介
(出光石油) 小玉 忠
- プロセスGCによる石油類自動分析と装置の現状について
(電気化学計器) 市岡耕二
- 石油化学におけるガスクロマトグラフ分析システム
(島津製作所) 斎藤 壽
- ピッツバー-クォンフォス'95 報告 (フロンティア・ラボ) 渡辺忠一

第202回 1995年6月13日

- GCによる有機組成分析 (東レリサーチセンター) 萩野純一
- 第17回キャピラリークロマトグラフィーシンポジウム
(都立衛生研究所) 竹内正博
- GC/AED、GC/FTIR/MSに関して
(横河アナリティカルシステムズ) 小澤りみ子

第203回 1995年6月15日～16日 Separation Sciences '95

- 環境分析とガスクロマトグラフィー (横浜国大環境研) 加藤龍夫
- GC関係一般研究発表; 約7件

講習会 1995年7月19日～21日

基本課題 [キャピラリーガスクロマトグラフィーの基礎・応用と実習]

[7月19日]

- 最近のキャピラリーGCと今後の展開 (都立大工学部) 保母敏行
- 分離理論と分離の評価 (国立公衆衛生院) 渡辺征夫
- 定性・定量の理論と実際 (元物質工学工業技術研究所) 竹田一郎
- カラムの進歩 (フロンティア・ラボ) 渡辺忠一
- 注入技術の進歩 (島津製作所) 斎藤 壽
- 試料導入技術の進歩 (ジューエルサイエンス) 古野正浩
- 検出器の進歩 (東京都立衛生研究所) 竹内正博
- 最新のGC/MS (東レリサーチセンター) 井垣浩侑

[7月20日～21日]

実習

第204回 1995年8月25日

- ビール製造工程の概要 (麒麟ビール横浜工場 見学) 堀野守克
- (麒麟ビール研修センター)

3. 文献抄録会の記録

竹田一郎 (元物質工学工業技術研究所)

長谷川光夫 (東京化成)

渡辺征夫 (国立公衆衛生院)

GC懇の歴史を考える時に、最近まで、文献抄録会はその活動の基本を成すものであった。雑誌の担当になると、慣れも有るが1回の数十分の報告のために正味で数日の作業量になるほどのハードロードで、これまでに、各抄録者がこの活動のために払った労力は膨大なものと成るであろう。

そこで、その全体像を知ってもらうために、古い資料を紐解きながら、抄録雑誌と抄録者とをまとめた表と、第74回以降の活動の概要を整理した表を以下に示す。何分、古いことで資料が欠けている部分や、記録に不明な点があり、正確な氏名さえ確認できない場合もあった。しかし、記録として、概要を知っていただくことは可能であると思う。

今回は、時間の猶予が無く、十分に検証する余裕がありませんでしたが、次の機会には訂正したいと考えておりますので、資料などの情報を寄せていただければと、希望しております。

ガスクロマトグラフィー研究懇談会 文献抄録者 一覧

雑誌名	歴代抄録者
Acta Chem. Scandinavica	丸山正生 (三共)
Acta Chimica Scandinavica	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Am. Ind. Hygiene Assoc. J.	左右田礼典 (労衛研)
Analyst	佐藤省三 (三菱化成)、T. Sigeoka
Analytical Chemistry	荒木 駿 (都立大工)、高宮信夫 (早大理工)、石谷氏 (早大理工)、保母敏行 (都立大工)、叶多謙蔵 (国立衛生試)、竹田一郎 (化技研)、古谷圭一
Analytica Chimica Acta	丸山正生、妹尾節哉 (三共)、H. Haga、T. Takayama
Archiv der Pharmazie und Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Arch. Ind. Health	左右田礼典 (労働衛生研)
Archives of Biochemistry and Biophysics	丸山正生、妹尾節哉 (三共)

雑誌名	歴代抄録者
ASTM Bulletin Brennstoff Chemie	木村元雄 (三菱石油)
The Biochemical Journal	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Biochemische Zeitschrift	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Biochimica et Biophysica Acta	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Brennstoff Chemie	鈴木敬之甫
Bulletin de la societe chimique de France	丸山正生、妹尾節哉 (三共)、村田洋子 (味の素)
Canadian Journal of Biochemistry & Physiology	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Canadian Journal of Chemistry	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Chemical Engineering News	益子洋一郎 (東工試)
Chemische Berichte	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Chimia	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Chromatographia	色摩信義、栗田信二 (日立サイエンスシステムズ)、高橋秀夫 (日立) ?、渡辺忠一 (ダウケミカル)、外丸勝彦 (ガスクロ工業)
Chromatographic Reviews	H. Iwase
Collection of Czechoslovakia Chemical Communications	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Die Pharmazie	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Doklady Akademii Nauk SSSR	妹尾節哉 (三共)
Drug and Cosmetic Industry	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Environ. Sci. Technol.	富田 弘 (東工試)
Erdol und Kohle	木村元雄 (三菱石油)
Experientia	丸山正生、妹尾節哉 (三共)

雑誌名	歴代抄録者
Fette Seifen Anstrichmittel	野口駿 (ミツワ化研)
Food Research	向井明
Food Tech.	向井明
Fuel	木村元雄 (三菱石油)
Gazzeta chimica italiana	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Hoppe-Seyler's Zeitschrift fur physiologische Chemie	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
HRC & CC	渡辺忠一 (フロンティアラボ)、 牧野将治 (ダウケミカル)
Instrument and Automation	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
Journal of Agricultural & Food Chemistry	丸山正生、妹尾節哉 (三共)、向井明、 富田弘 (東工試)
Journal of the American Chemical Society	今井久雄 (東工試)
Journal of the American Oil Chemist's Society	揚 柄栄 (東大生研)、野口駿 (ミツワ化 研)、向井明、M. Ohnishi
Journal of the American Pharmaceutical Association, Scientific Edition	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
J. Anal. Chem. USSR	渡辺忠一 (ダウケミカル)、富田 弘 (東工試)
Journal of AOAC	M. Ohnishi, 竹田一郎 (化技研)
Journal of the Association of Official Agricultural Chemists	丸山正生、妹尾節哉 (三共)
J. Anal. Chem.	渡辺忠一 (ダウケミカル)
Journal of Applied Chemistry	富永幸之 (三井化学)、富田美佐子
Journal of Biological Chemistry	丸山正生、妹尾節哉 (三共)、渡辺忠一 (ダウケミカル)

雑誌名	歴代抄録者
Journal of Chemical Physics	丸山正生、妹尾節哉（三共）
Journal of the Chemical Society	大井和彦（東洋高圧）、松原功
Journal of Chromatographic Science	尾島辰彦、長谷川光夫（東京化成）
Journal of Chromatography	竹之内邦春、村田洋子（味の素）、 <u>渡辺征夫</u> （公衆衛生院）、富田弘（化技研）、佐藤訓孝（化技研）、竹内正博（都立衛研） 長谷川光夫（東京化成）、尾崎正尚（味の素） H. Iwase（岩瀬廣、味の素？）、Kimura、渡辺忠一（ダウケミカル）
Journal of the Indian Chemical Society	丸山正生、妹尾節哉（三共）
Journal of the Institute of Fuel	木村元雄（三菱石油）
Journal of the Institute of Petroleum	木村元雄（三菱石油）
J. Lipid Research	妹尾節哉（三共）
Journal of Organic Chemistry	丸山正生、妹尾節哉（三共）
Journal of Pharmacy & Pharmacology	丸山正生、妹尾節哉（三共）
Journal of Physical Chemistry	左右田礼典（労衛研）
Journal of the Society of Cosmetic Chemists	丸山正生、妹尾節哉（三共）
J. Sci. Food Agric.	向井明
Mikrochimica Acta	丸山正生、妹尾節哉（三共）
Nature	雨宮良三（東工大）、坂田衛（島津）
Naturwissenschaften	丸山正生、妹尾節哉（三共）、
Oil Gas Journal	木村元雄（三菱石油）
Perfumery & Cosmetics	野口駿（ミツワ化研）
Perfumery and Essential Oil Record	丸山正生、妹尾節哉（三共）、野口駿（ミツワ化研）

雑誌名	歴代抄録者
Parfumerie u. Kosmetik	野口駿（ミツワ化研）
Petroleum	木村元雄（三菱石油）
Petroleum Engineer	木村元雄（三菱石油）
Petroleum Refiner	木村元雄（三菱石油）、鈴木敬之甫
Pharmaceutica Acta Helvetica	丸山正生、妹尾節哉（三共）
Proceedings of the Chemical Society	丸山正生、妹尾節哉（三共）
Quarterly Reviews	丸山正生、妹尾節哉（三共）
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	丸山正生、妹尾節哉（三共）
Separation Sci.	渡辺忠一（ダウケミカル）
Soap and Chemical Specialities	丸山正生、妹尾節哉（三共）
The Annals of Occupational Hygiene	左右田礼典（労衛研）
Talanta	T. Shigeoka
Tetrahedron	妹尾節哉（三共）
Transactions of the Faraday Society	吉本敏雄（ブリジストン）
Uspekhi Khimii	妹尾節哉（三共）
Zeitschrift fur analytische Chemie	丸山正生、妹尾節哉（三共）
Zeitschrift fur Naturforschung	丸山正生、妹尾節哉（三共）、H. Haga
Zhurnal Obshch Khimii	丸山正生、妹尾節哉（三共）
その他、文献名不明	瀧川幸雄（三菱化成）、松隈昭（三菱化成）

[参考資料]

- 1) ガスクロマトグラフィー文献抄録集（I）.
- 2) 分析化学 No.9 s34 p615.
- 3) ガスクロマトグラフィー 化学の領域増刊 南江堂.
- 4) GC研究懇談会 文献抄録集 No.74(1974) - 188(1993).

文献抄録活動の記録

雑誌名	回 西暦	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	
		1972	1972	1972	1972	1973	1973	1973	1973	1974	1974	1974	1974	1974	1975	1975	1975	1975	1975	1975	1975	1975	1975
Anal. Chem	月/日	04/28	06/22	11/02	12/14	02/09	05/18	06/22	08/24	10/26	02/24	04/26		08/30	10/25	12/13	02/21	04/18	06/20	08/22	10/24	12/12	
	竹田	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	叶多	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Anal. Chim. Acta	保母																						
	S. Seno	*				*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	H. Haga										*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Am. Ind. Hyg. Assoc. J	T. 高山																						
	左石田																						
	長谷川	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
J. Chromat.	H. Iwase	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	木村	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	尾崎																						
J. Chrom. Sci	渡辺忠																						
	富田																						
	佐藤訓																						
J. AOAC	渡辺征																						
	長谷川			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Ojima																						
Chromatographia	大西	*																					
	竹田			*																			
	色魔										*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
J. AnaI. Chem. USSR	H. 高橋							*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	外丸												*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	栗田																						
HAC&CC	渡辺忠	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	富田																						
	渡辺忠																						
Z. AnaI. Chem.	牧野																						
	Se. Seno	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	H. Haga										*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

雑誌名	回	95	96	97	98	99	101	102	103	104	105	106	119	120	123	125	126	127	128	129	130	131
		西暦	1976	1976	04/2306/2508/27	06/3008/2510/27	12/1302/2605/18	10/2312/1106/2510/22	12/0302/2504/2206/1708/26													
Anal. Chem	月/日																					
	竹田	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	叶多	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Anal. Chim. Acta	保母																					
	S. Seno																					
	H. Haga	*																				
Am. Ind. Hyg. Assoc. J	T. 高山							*														
	左右田																					
	長谷川																					
J. Chromat.	H. Iwase																					
	木村												*									
	尾崎		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
J. Chrom. Sci	渡辺忠	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	富田										*											
	佐藤訓																					
J. ADAC	渡辺征																					
	長谷川	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Ojima	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Chromatographia	大西																					
	竹田																					
	色魔		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
J. AnaI. Chem. USSR	H. 高橋																					
	外丸																					
	栗田																					
HAC&CC	渡辺忠																					
	渡辺忠	*			*																	
	富田									*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Z. Anal. Chem.	渡辺忠																					
	牧野																					
	Se. Seno																					
	H. Haga	*																				

雑誌名	回 西曆	132	133	134	135	137	138	139	140	141	143	144	145	147	149	150	151	152	153	156	157	158
		12/1202/2404/2706/2911/0212/0702/0804/2606/1410/1812/0602/2806/2710/2412/1202/1304/2406/1210/2312/0402/20	1984	1985	1986	1987	1988															
Anal. Chem	竹田	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	叶多																					
	保母																					
Anal. Chim. Acta	S. Seno																					
	H. Haga																					
	T. 高山																					
Am. Ind. Hyg. Assoc. J	左右田		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	長谷川																					
	H. Iwase																					
J. Chromat.	木村																					
	尾崎																					
	渡辺忠																					
J. Chrom. Sci	富田	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	佐藤訓	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	渡辺征	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	長谷川	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Ojima	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
J. AOAC	大西																					
	竹田				*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Chromatographia	色魔					*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	H. 高橋																					
	外丸																					
	栗田																					
J. Anal. Chem. USSR	渡辺忠																					
	渡辺忠																					
	富田																					
HAC&CC	渡辺忠	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	牧野																					
Z. Anal. Chem.	Se. Seno																					
	H. Haga																					

雑誌名	回 西曆 月/日	159	160	162	163	164	165	166	168	170	171	172	174	175	176	177	178	180	181	183	184	188		
		1989											1990											1991
Anal. Chem	04/1506/2410/2112/0203/0304/1406/1610/1302/2304/2706/2910/2512/0702/0804/1806/1810/0902/2804/0806/1502/02		*			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*				*					
Anal. Chim. Acta	竹田 叶多 保母														*				*					
Am. Ind. Hyg. Assoc. J	S. Seno																							
J. Chromat.	H. Haga T.高山 左右田 長谷川 H. Iwase 木村 尾崎 渡辺忠 富田 佐藤訓 渡辺征 長谷川 Ojima																							
J. AOAC	大西 竹田		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Chromatographia	色麿 H.高橋 外丸 栗田 渡辺忠 渡辺忠 富田 渡辺忠 牧野	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
J. Anal. Chem. USSR	Se. Seno H. Haga																							
HAC&C																								
Z. Anal. Chem.																								

4 資料

4. 1 委員および担当, 一覧

運営委員 (50音順, 所属は就任当時)

懇談会設立当時は, 世話人が会の運営を行っていたが, 分析化学会の懇談会の性格がはっきりするにつれて, 運営委員と呼び名が変わった。なお, 残っている記録に限られ, 第3期では委員の指名の手続きが不明なため, 委員の氏名や任期に一部不正確な部分があることを了解頂きたい。

第1期 (1958年7月~1962年9月), 世話人会と称す

荒木 峻(都立大学工学部)
竹西忠雄(味の素)
丸山正生(中央大学工学部)
益子洋一郎(東京工業試験所)

第2期 (1962年10月~1977年), 世話人会と称す

高宮信夫(早稲田大学理工学部)
竹田一郎(東京工業試験所)
富田 弘(東京工業試験所)
富永幸之(三井化学中央研究所)
野口 駿(ミツワ化学研究所)

第3期 (1977年~1990年4月), 幹事委員会と称す, 委員指名は不明確。

叶多謙蔵(国立衛生試験所); 委員長
色摩信義(日立那珂精器)
竹田一郎(化学技術研究所)
富田 弘(化学技術研究所)
長谷川光夫(東京化成); 議事録
保母敏行(都立大学工学部)
渡辺征夫(国立公衆衛生院)
渡辺忠一(ダウケミカル)
益子洋一郎(元化学技術研究所); 会代表

第4期 (1990年5月~1991年3月)

叶多謙蔵(国立衛生試験所); 委員長
色摩信義(日立那珂精器)
竹内正博(都立衛生研究所)
竹田一郎(化学技術研究所); 議事録
長谷川光夫(東京化成); 関連企業担当
古野正浩(ガスクロ工業); 関連企業担当
保母敏行(都立大学工学部); 会計
渡辺征夫(国立公衆衛生院)
渡辺忠一(ダウケミカル)

第5期 (1991年4月～1993年3月)
竹田一郎(化学技術研究所); 委員長
色摩信義(日立那珂精器)→栗田信二(92,2～)
叶多謙蔵(国立衛生試験所)
竹内正博(都立衛生研究所); 委員会議事, トピックス担当
長谷川光夫(東京化成); 関連企業担当
古野正浩(ジーエルサイエンス); 関連企業担当
保母敏行(都立大学工学部); 会計
渡辺征夫(国立公衆衛生院); 分析化学会担当
渡辺忠一(ダウケミカル); 文献紹介担当

第6期 (1993年4月～1995年3月)
渡辺征夫(国立公衆衛生院); 委員長
栗田信二(日立サイエンスシステムズ)
齊藤 壽(島津製作所)
竹内正博(都立衛生研究所); 委員会議事, トピックス担当
竹田一郎(元物質工学工業技術研究所); 議事録担当
長谷川光夫(東京化成); 関連企業担当
古野正浩(ジーエルサイエンス); 関連企業担当
保母敏行(都立大学工学部); 会計
渡辺忠一(フロンティア・ラボ)

第7期 (1995年4月～)
保母敏行(都立大学工学部); 委員長
井垣浩侑(東レリサーチセンター)
栗田信二(日立サイエンスシステムズ)
齊藤 壽(島津製作所)
白根義治(パーキンエルマー・ジャパン)
代島茂樹(横河アナリティカルシステムズ)
竹内正博(都立衛生研究所); 委員会議事, トピックス担当
竹田一郎(元物質工学工業技術研究所); 議事録担当
長谷川光夫(東京化成); 関連企業担当
古野正浩(ジーエルサイエンス); 関連企業担当
渡辺征夫(国立公衆衛生院)
渡辺忠一(フロンティア・ラボ)

文献抄録担当

第3章の文献抄録会の記録の項に記載

分析化学会事務局のGC研究懇談会の担当

堅谷 修 (～1980.3)
川戸則隆 (1980.4～1988.3)
久米崇史 (1988.4～1989.3)
五藤圭造 (1989.4～1991.3)
田中一二三 (1991.4～現在)

4. 2 日本分析化学会 創立30周年記念誌(1983, 3)より

10.2 ガスクロマトグラフィー研究懇談会

ガスクロマトグラフィー研究懇談会の設立は1958年6月本学会理事会において承認され、荒木 峻、益子洋一郎両氏を世話人として7月、東京工業試験所(工業技術院化学技術研究所の前身)において打合会を開催、同好者相互の情報交換、文献の共同収集配布、共通テーマによる協同研究、リテンション・データの整理、ガスクロマトグラフィー用語の統一を図るなど会の目的について話し合われた。

当時の社会状況は第二次大戦後の混乱からようやくにして立ちなおりにかけているときであり、この年の12月には東京タワーが完成して世界一を誇った。化学界では分光光度計などの分析機器が一般に普及する緒についたところで、ガスクロマトグラフについては我が国では1957年市販されるに至り、それまでカラムあるいはイオン交換クロマトグラフィーなどを用いた長時間にわたる分離分析とそれに続く定性分析操作が、この装置ではわずか十数分で精度よく定量までなされてしまうことに関係者は驚異の目を見はったのであった。

その後種々の原理に基づく多くの分析機器が出現しているが、それでも今もなおこのガスクロマトグラフィーほど関連学・業界で波及効果の高かった分析法はあまり例がないといつてよいであろう。

懇談会は1958年9月8日第1回例会を東京工業大学で開催して、以来1981年末までに120回を数える。

年度	開催数	資料数
1958	3 (1~3)	
59	5 (4~8)	
60	5 (9~13)	
61	5 (14~18)	5
62	5 (19~23)	5
63	6 (24~29)	6
64	6 (30~35)	6
65	6 (36~41)	7
66	6 (42~47)	6
67	5 (48~52)	5
68	7 (53~59)	8
69	5 (60~64)	5
70	5 (65~69)	5
71	4 (70~73)	4
72	5 (74~78)	
73	5 (79~83)	
74	6 (84~89)	7

75	6 (90~95)	7
76	4 (96~99)	
77	1 (100)	
78	5 (101~105)	5
79	5 (106~110)	5
80	6 (111~116)	7
81	4 (117~120)	4

開催地ははじめのころは一定せず、大学、官庁、民間研究所が時に応じて選ばれ、例えば第4回など京都大学で開かれたように必ずしも東京に限られるようなことはなかったが、おいおい東工試で開催される習慣となった。

1961年における会員数は約200、抄録文献種は常時紹介するもの74誌、もしガスクロマトグラフィー関連論文が記載されていれば紹介する、いわゆる潜在抄録雑誌が24種と世界の新知見をあまねく吸収しようという熱意であふれていた。抄録者の数も約30名を数え、会は常に盛会であった。抄録者も抄録誌数も10以下という昨今を思うとき昔日の感に堪えない。

1961年、荒木 峻(都立大工、当時、以下同じ)、益子洋一郎(東工試)、丸山正生(中央大工)及び竹西忠男(味の素㈱)の世話人は、高宮信夫(早大理工)、富永幸元(三井化中研)、野口 駿(ミツワ化研)、富田 弘、竹田一郎(いずれも東工試)に引き継がれた。

ちなみに当時と1981年における年会費は次のとおりで、当時の会費は比較的高くともガスクロマトグラフィーへの関心が強烈だったのか、それとも現在の費用が安すぎるのか、物価の換算を試みるとき興味のそそられるところである。

	1961年度	1981年度
正会員(個人)	300 円	1500 円
維持会員	1000 円	3500 円
会員外	2000 円	5000 円

又、このころの事業として特筆しなければならないのは、当懇談会でガスクロマトグラフィー・データの管理利用のため標準化を図るべきであるとの決議がなされたことを契機として、本学会にガスクロマトグラフィー・データ

委員会（岡宗次郎委員長）が 1960 年 10 月に発足し、ホール・ソート式のガスクロマトグラフィー・データ・カード（GCDC）の出版が実現した。内外の文献から雑誌名、著者、題目、化合物、実験条件、ガスクロマトグラム、保持データなどをパンチ・カードに収録したもので 1970 年までに 8,800 枚が書店及びフィジコケミカル・データ・アソシエーションから発行されている。

なお、コンピュータ技術革新が進み多くの物性データ収集処理システムが広く受け入れられるようになってきている現在、この紙カード方式ではなく磁気ディスクによるガスクロマトグラフィー・データ・ベースとその検索システムの出現が強く望まれる。新しい時代にふさわしい目と方法で、4 半世紀以上にわたって蓄積されてきた保持データを有効利用しない手はないと思われる。

人と同様、分析機器にも興隆期とらん熟期がある。ガスクロマトグラフが実験室の一隅にピベットや天びんと同様な、不可欠ながら何も事新しい存在でなくなるにつれて懇談会もマンネリズムに陥って来たことは否めない。1977 年には第 100 回記念会の 1 回のみが開かれて春木達郎（島津製作所）、荒木 峻両講師による、日本におけるガスクロマトグラフィーのれい明期が回顧された。ガスクロマトグラフは何か月も運転のしっぱなしで隔日徹夜を繰り返す装置の製作・改良に没頭したなど、メーカーの開発競争のすさまじさをかいま見せてなかなか興味深かった。

この席では世話人から懇談会を解消する提案もなされている。会は初期の目的を果たし継続する意義を失ったというものであったが、抄録文献一覧表はガスクロマトグラフィー関連文献検索を行う際価値のあるものであり、会場での会員相互の情報交換の有用性など存続理由は充分にあるとの意見が大半を占めて、その提案は否決された。

会場は東工試が筑波研究学園都市に移転する前後からは本学会会議室が充てられるようにな

り、世話人は叶多謙蔵（国立衛試）となった。会の運営も従来どおり文献紹介、トピックスの講演及び工場見学などから成っている。

ガスクロマトグラフィーがアイデアの申し子と呼ばれるように、他の分析機器とのコンビネーションによる有効利用がますます盛んとなっており、又コンピュータの活用例も著しく増加し、将来はより重要な伴りとなるのは明らかなので、講演の主題はガスクロマトグラフィーのみに限定されず、時に応じて質量分析の手法、コンピュータによるデータ処理の諸問題などいろいろな分野についてまで広げている。

1981 年 10 月における会員数は本学会会員・非会員を合わせて 91 団体である。

昨今の懇談会の問題点は工場見学会など会の主旨からすると、アトラクションというべきものを開催するときは 100 名近い参加者がありなかなか盛会となるが、通常の会合では 30 名前後しか集まらず、往時の栄華を取り戻すような手法を模索しているところである。

メ 毛

II ガスクロマトグラフィー（GC研究懇談会）と私

- | | |
|--|-------------|
| 1. ガスクロマトグラフィー研究懇談会とデータ委員会 | 荒木峻 |
| 2. 思い出すままに | 高宮信夫 |
| 3. ガスクロマトグラフィーを始めた頃の思い出
-若かりし日を偲んで- | 富永幸之 |
| 4. 研究懇談会に参加した頃 | 左右田礼典 |
| 5. GCの過去, 現在, 未来 (by Martin) について | 竹田一郎 |
| 6. 200回GC研究懇談会によせて | 渡辺忠一 |
| 7. GC懇の文献抄録を担当して | <u>渡辺征夫</u> |
| 8. ECDとの出会い | 竹内正博 |

ガスクロマトグラフィー研究懇談会とデータ委員会

荒木峻（東京都立大学名誉教授）

ぶんせき（1984年号，p. 434）の“分析化学のあゆみ”より，転載。

山口 先生は“ガスクロマトグラフィー”という名著をお書きになっておりますが，そのほかに研究懇談会やデータの蓄積に尽力されています。その辺の経緯をお聞かせください。

荒木 研究懇談会は，当時東工試におられた益子洋一郎さんが言いだされ，2人が世話人になって昭和33年9月に最初の会合が東工大で開かれました。世話人には更に丸山（正生）さん（中央大学理工学部教授）と竹西（忠男）さん（味の素）が加わり，ほぼ隔月に会を開いて，主として抄録文献の紹介をしていましたが，なかなか活気に満ちたものでした。

更に，この懇談会の発議で，昭和35年分析化学会内にガスクロマトグラフィー・データ委員会（委員長：岡 宗次郎氏，後に斯波忠男氏）ができ，ホールソート方式のガスクロマトグラフィー・データ・カード（G C D C）が樞書店（後にフィジコケミカルデータ・アソシエーションが引き継ぐ）から発行されましたが，このカードに盛り込む事項について，4人（益子，丸山，竹西と荒木）でいろいろディスカッションしたのを思い出します。このカードは約10年間に8800枚出しましたが，諸般の事情で中止せざるを得なくなったのは残念でした。このカードの内容は今でも充分使用に耐えると思いますが，パンチカードなので，今の時勢にはちょっと合いませんね。

G C D Cの代わりにフィジコケミカル・データ・アソシエーション（野崎朝子さん）が発行元になって昭和46年から数年がかりで出したのが，ガスクロマトグラフィー・データ・シリーズ（第1集～第10集）です。そのときの編集も4人組です。

思い出すままに

早稲田大学名誉教授 高宮信夫

早稲田大学では研究活動促進の試みの一つとして、昭和31年にグループ研究制度が作られた。その結果いくつかの研究グループが結成され、各グループ毎に専門や立場の異なる方々が共同して、一つの研究テーマを取り上げそのテーマの各部分をそれぞれ専門の立場から解決して行くこととなった。この制度による研究グループの一つとして「天然ガス研究委員会」が設けられ、構成メンバーは応用化学科、鉱山科（当時）、機械工学科等広い分野にわたっている。この研究会で取り上げられた問題の一つにガスの分析法がある。これを機会に質量分析器、赤外分光分析器、ガスクロマトグラフの得失について検討した。この内、この時期特に急速に注目されるようになってきたガスクロマトグラフが従来の吸収法、燃焼法に勝る長所を有し、また、ガスのみでなく極めて多数の有機化合物の分析にも適する優れた装置であって、比較的少ない費用で試作も可能であろうという見通しがつけられた。そして更に詳細な調査と試作の役目が私に与えられた。

この研究開発試作にあたっては、まず研究室で利用できるものを掻き集めた。北辰電機製作所の協力により、炭酸ガスメーターとして使われていた熱伝導度セルを入手し、出力電圧は研究室にあったミリボルトメーターで読み、その数値をグラフ用紙にプロットした。最初カラムはビニール管を使用し、充填剤は活性炭、アルミナゲル、シリカゲル、白土、膠質土等を用いガス試料の分析を行った。キャリアーガスは水素、窒素を用いガス流速はガスメーターで計ったがこれは余り正確では無かった。ガス試料はガス容器よりゴム管とガラスコックを使って導入するという簡便法であったが、ともかく、混合ガス試料が分離されてピークが幾つも現れた。最もプリミティブな方法ではあったが、ともかく手製のガスクロマトグラフが出来たのであった。この結果に北辰電機製作所は大変興味を示し、以後電子管式自動平衡記録計、流量調節器、流量計、アテネーター、熱伝導度セル、試料導入器等の改良と私達への供与が実現したのである。そして私たちは主として充填剤の研究に中心を置くこととなった。吸着剤の次には珪藻土耐火煉瓦を粉碎してメッシュを揃え、DOP、DNP、TCP等を用いて分配型用充填剤をつくった。こうして苦労しながらもガスクロマトグラフィーの研究を行ったのも今から見れば楽しい思い出である。

ガスクロマトグラフィーの初期の研究を行った方々は似たような経験をお持ちのようである。益子洋一郎さん、三宅 担さんも初期の研究者であったが、初めの頃は全く状況が分からず研究者相互の交流も無かった。日本化学会の年会のときだったかと思うが益子洋一郎さんから声が掛り研究懇談会を作りたいので参加しないかとお誘いがあった。そして昭和33年（1958）9月にガスクロマトグラフィー研究懇談会は発足した。このときの主要メンバーは益子洋一郎、荒木 峻、丸山正生、竹西忠男で、それに佐藤省三、富永幸之、筆者などが加わり、東工試の富田 弘氏が幹事と

なった。後に幹事は竹田一郎氏に変わったが、それ以来今年で200回目のガスクロマトグラフィー研究懇談会を迎えるとはよくも続いたものだと思うと同時に、関係者の皆さんの熱意とご努力に頭の下がる思いがするのである。この事は同時にクロマトグラフィーの発展が著しく次々と新たな展開があり、新技術の開発と応用範囲の拡大が多くの研究者の興味を引き付けているからだと思う。

1960年7月には日本GCデータ委員会(GCDC)が設立され、私もそのメンバーの一人として参加した。文献に現れたガスクロマトグラフィーデータを出来るだけ多く集めデータカードに整理して収録し、検索しやすくしようという試みであった。このデータカードを作るのはなかなか大変な作業であった。またガスクロマトグラフィー研究懇談会の度に行った文献抄録を1958年から2年間は分析化学会誌に掲載したが、1960年からはガスクロマトグラフィー文献抄録集として南江堂発行の「化学の領域」増刊号の形で刊行されている。

1960年7月から1964年3月までは工業技術院のガスクロマトグラフィーJIS原案作成委員として原案の作成に携わったが、一方米国では1960年10月にASTMの試案としてガスクロマトグラフィーによる分析法がD-1717-60T, 37th Ed. 894-8に掲載されているのを後になって知った次第である。

思えば昭和30年代は日本にとって大きな躍進の時期であった。昭和30年代初期はトランジスタラジオ、テレビジョン、電機冷蔵庫、電機洗濯機、電機掃除機、エアコン、自動車、オートバイ、石油化学、ポリマー、コンピューター、プリンター、カラー写真、エレクトロニクス、印刷技術、ジェット機、機器分析などの近代的な道具や技術、方法などが発達の一層の緒についたばかりの頃であったのだ。

このような時期に、たまたまガスクロマトグラフィーの発達の初期に、この分野の研究に参加出来たことは私にとって大変幸せなことだったのだと思っている。今回、200回記念誌「ガスクロマトグラフィー研究懇談会200回の歩み」への執筆依頼を受け、さらにまた来たる9月20日の200回記念講演会後の式典において名誉会員に迎えられというご案内を頂き一層幸せを感じると共に感謝申し上げる次第である。

私は昨年3月で早稲田大学を定年により退職したが、その後早稲田大学理工学総合研究センター顧問研究員となり、東京電機大学へ非常勤講師として講義に行く日以外は殆どここ早大理工総研の研究室で研究に従事している。今はガスクロマトグラフィーを離れ、全く別の分野であるピートの利用研究のグループに属しているが、ガスクロマトグラフィーを含む機器分析法には常に強い関心を持っている。

名誉会員に迎えられからは、何かお役にたつことはないものかと考えてはみたが、今のところ何も思い浮かばない。何かあったらお引き受けしたいと思っている。

蛇足ではあろうが、機器分析法は一般的に言えば、精度の向上、より使いやすく、より簡便に、より小型にを指向する必要がある、また応用範囲の拡大も重要な問題であるので、まだまだ発展の余地があるものと考えます。

おわりに、ガスクロマトグラフィー研究懇談会の一層のご発展を祈るものである。

ガスクロマトグラフィーを始めた頃の思い出 —若かりし日を偲んで—

富永幸之

この度、ガスクロマトグラフィー研究懇談会が例会200回という輝かしい歴史を打ち建てられ、記念特別講演会を開催されますことを、心からお慶び申し上げます。一口に200回と申しましても、37年間の永い間活発な活動を維持するということは、並みたいていな事ではありません。その間、懇談会を支えてこられた関係者の方々のご努力に、衷心より敬意を表したいと存じます。また、このめでたい機会に名誉会員にご推薦下さいましたことは光栄の至りであり、大変嬉しく存ずる次第です。なお、200回記念誌へ原稿をとのご依頼がありましたが、十分調査する時間がなく正確を期することが出来ませんので、私のアルテリーベとしてのガスクロマトグラフィーとの出会いを主に、思い出を書いてみたいと思います。

1954年（昭和29年）1月、私は三井化学工業株式会社目黒研究所の理学測定研究室に所属し、分光研究に従事していました。当研究室は、戦前から紫外・赤外・ラマンなどの分光測定、X線回折並びに発光スペクトル分析を行っていましたが、当時は染色布の拡散反射分光測定装置、蛍光染色布の蛍光分光測定装置の製作および赤外自記分光光度計並びに質量分析計の試作研究が進行していました。そんなある日、到着したばかりのJ. Appl. Chem, 1月号（1954）に「GAS CHROMATOGRAPHY I. The separation and estimation of volatile organic compounds by gas-liquid partition chromatography」と題するN. H. Rayの報文が目飛び込んで来ました。その内容のすばらしさ、装置の簡便さもさることながら、移動相に気体を使用するクロマトグラフィーの将来性にすっかり魅了されてしまいました。

“一目惚れ”とでもいうのでしょうか。早速研究所の雑誌会で紹介したところ、所長をはじめ多くの研究者の強い関心を引くところとなりました。

時あたかも日本の化学工業は、石炭化学の時代が終焉に近づき、石油化学工業の黎明期に突入しておりました。ヨーロッパにおける石油化学工業の揺籃期に、高压法ポリエチレンおよびポリエステル繊維の創始者として知られているイギリスのICI社の研究所に所属していたRayは、1952年にMartinらによって創始されたgas-liquid partition chromatographyを、石油化学工業に関係の深い炭化水素、アルコール、エーテル、エステル、アルデヒドおよびケトン類混合物の分離・定量法に応用し、各同族体の炭素数と保持容量の対数との間に直線関係があること、さらにこの技術はmgスケールの揮発性有機化合物大部分の分析に適用されるであろうことを示唆していました。今にして思うに、彼の報文は、現在のGCのプロトタイプとも云うべき要素をすべて含んでおりました。

一方私は、早速手造りを始めたいと思っていましたが、従来からの分光研究に加えてZieglerポリエチレン混合触媒に関する研究の開始と共に、触媒生成機構および重合機構の研究に参画したため、自作の装置ができたのは2年後でした。しばらくはこの装置を使って炭化水素類その他の分析を行っていましたが、性能に限界があるので、市販装置導入を

検討しました。

GCの装置が最初に製品化されたのは米国でした。1955年3月 Burrell社がKromotog I を初めて市販して以来、5月には Perkin-Elmer社がVapor Fractometer 154を、その後数週間の間Podobielniak社がChromacon 9400を、Research Equipment社がDistillograh D-100を市販し、Beckman、CECおよびその他の数社が製作を始めました。私が機種を選定を行った1956年末には、国内にはVaper Fractometer 154およびChromacon 9400が輸入されていたにすぎませんでした。検討の結果、種々の研究を行っているグループからの多様なニーズに対応して迅速に分析法を確立する目的には、P. E. 社のVaper Fractometer 154-C が最適であると判断して1957年末に導入しました。

その後約5ヶ月間、多方面の分析に実用してその性能もほぼ把握できたので、装置の解説とその応用例について化学の領域第12巻（1958年8月1日発行）に発表したところ、多数の方々から別刷の請求がありましたが、同年11月にはチェコスロバキアのJaroslav Janakからも請求を受け、驚かされたことを昨日のように懐かしく思い出しました。彼は早くからフェノール類のGC分離を行っており、当時はカテコール類の研究を行っていたことを後日の報文で知りました。私の報文の中に例示したフェノール類の分離例があったので興味を引いたのではないかと思います。この頃はGC研究者が情報に敏感になっていたことが窺えます。また、この年の9月にはガスクロマトグラフィー研究懇談会の第1回例会が東京工業大学で開催され、毎回多くの雑誌に発表された文献が紹介され、その内容は最初しばらく分析化学会誌に、その後は化学の領域 増刊、ガスクロマトグラフィー第三集以降に収録されたので、特に自分のレパトリー外の研究の動向を知る上で非常に参考になったことを思い出します。

いつの頃からかはっきり思い出せないのですが、GCの討論会が東京・京都・名古屋の持ち廻りで開催され、GC研究者の良い交流の場となっていました。京都開催の一夜、疎水ぞいのバーで益子先生とウィスキーを飲みながら、GCの将来の発展についてお話をした時のことなどが目に浮かびます。名古屋では武内先生主催で名古屋大学で開催されましたが、残念なことに、その後先生が急逝され、一回で終わったように思います。

思い出すままに書いて来ましたが、21世紀の分離技術には何が出てくるのでしょうか。保母先生の特別講演：GCの将来に期待して筆を擱きたいと思います。

研究懇談会に参加した頃

左右田礼典

私がこの研究懇談会に加わったのは、1958年頃だったと思う。その当時、赤外線分光器の自動化と共に、増加した分光光学関係の研究者が、赤外ラマン研究懇談会を組織していた。その会に加わっていた私に、その会の世話役の一人であった益子洋一郎氏から、ガスクロマトグラフ関係でも研究会懇談会を始めるので参加したらと勧められたのが切っ掛けであった。しかし、最初から参加したのではなく途中からであったように思う。当時、私は大学から今の産業医学研究所の前身で発足したての労働衛生研究所に移ったばかりで、労働環境中の有害物の分析には当時の分析化学のなかで脚光を浴び出したガスクロマトグラフが必要になる可能性があると考えていたのも、ガスクロマトグラフ研究懇談会に加わった動機の一つであったように思う。研究懇談会での最初の仕事の一つが文献紹介であった。細かいことは忘れたが、京王線の初台駅前にあった東京工業試験所（現在の物質工学工業研究所）の一室に集まって、それぞれの受け持ちの文献の簡単な紹介をし、さらにその紹介した文献の要約を書かされて、それが南江堂の『化学の領域増刊号』に掲載され、確か原稿料も頂戴したような気がする。日本分析化学会に入会したのもガスクロマトグラフ研究懇談会に参加してから後であった。私が担当した文献は、労働衛生に関係する雑誌が主で、当時の化学関係の分野ではあまり知られていなかったものが多かった。従って、私の担当した文献の多くはガスクロマトグラフ分析法の基礎ではなく、懇談会出席者にとってはあまり関心がなかったようであるが、私にとっては応用例として多少の参考になる文献も多かった。

労働衛生研究所における私の当初の研究目標は、珪肺病の原因の解明であったが、同時にその頃から問題になりだした有機溶剤中毒の予防のための作業環境中の有害物質分析も重要なテーマであった。後者のテーマの一つは、当然のことながら混合有機溶剤分析であり、しかも液体試料の分析ではなく低濃度の気体試料の分析であった。従来の測定は、ガス検知管によるか、環境空気を適当な捕集溶媒に通じて対象試料を捕集し、主に吸光光度分析法によって行われていた。そのような事情から私は、作業環境中の混合有機溶剤のガスクロマトグラフ分析法による測定が必要になると感じていたのでその勉強を始めた。その頃の労働衛生研究所の予算は経常的なものがほとんどで、機械器具予算も少なかったし、その時代まだそれほど普及していなかったガスクロマトグラフ装置などを購入することは不可能であった。それで、研究懇談会における研究者の苦労話や体験談などあるいは雑誌の解説などを参考に、装置の自作を試みた。ただ労働衛生研究所が開所してからそれほどの年月が経ていなかったため、使い古しや廃棄処分寸前の機械器具がなく、簡単にいわゆる廃物利用をすることが困難で苦労した。カラム恒温槽には電気乾燥器を改造して用いたが、新品の乾燥器をうまくごまかして廃棄してから、外部に持ち出して工作した。検出器には、風速計に使用されていた熱伝導度計の検出部を加工してもらい、熱線風速計用の細い金属線を自分でコイル状にまいたものを電気スポット溶接でとりつけて用いた。検出器の体積も数

cm³ はあったと思う。試料の導入部は、気体試料だけを考慮して作成した。注射液のバイアル瓶を利用して、それをガラス細工でT字管にしてカラムにつないだ。カラムの管には、購入した銅パイプをガスバーナーで赤くなるまで加熱してから水道水で急冷して曲げやすくしたものを用了。一番困ったのは充填剤であった。参考書には珪藻土に液相物質をしみこませると書いてあったので、レンガを細かく砕き、よく洗ってから十分に乾燥して篩で粒度を揃え、ポリエチレングリコールのアセトン溶液であったと思うが、それにこの珪藻土粉を入れて一日位放置してから乾燥したものを、先に作成したカラム用銅管に木槌で叩きながら充填した。今から思えば担体が悪くなかったのであるが、そのカラムを用了時には試料成分が途中で吸着され、クロマトグラム上で全く検出されなかった。担体については、その後色々の方に教えていただき購入して用了。

ベンゼンとトルエンの混合ガスを含む試料空気を調製し、その試料空気を注射筒に採取してから、苦勞して作ったこの装置に注入し、はじめてクロマトグラムを得た時の嬉しさが思い出される。その後、労働衛生研究所で島津製作所製のGC1Bを購入できるようになり、私の手製の装置も廃棄された。現在の分析機器の装置が、ちょうど家庭の電気器具のように、そのハードウェアの内容は分からなくても手近なものとして利用されるようになっているのを見ると、全く感無量である。

今私の手元には、当時の文献や資料が何一つないため、以上の内容は私のうろ覚えを抛り所としているので、かなり曖昧な所があることをお断わりします。

GCの過去、現在、未来 (by Martin) について

竹田一郎 (元物質工学工業技術研究所)

200回の講演会で、過去のGC懇の歴史のみを懐かしんでいてもあまり生産性が無いので、何か適当なテーマはと探していたところ、GC懇100回記念での原稿が出てきました。これは、GCの創始者の一人でノーベル賞を受賞した A.J.P Martin が、丁度GC懇が設立された昭和33年('58)に「GCの過去、現在、未来」との題で講演を行ったものを、その当時の予想と、100回記念の当時('77年)との比較で、その予測がどの程度的中していたかを検討しようと言う物でした。以下、その原稿を要約します。

この報告は、始めの1/3は過去でGCの発明のいきさつが書いてあり、現在は殆どなく、後の2/3が未来になっています。この未来の部分は13項目ありますが順に見ていきます。

1) まず、「分析としての蒸留は殆どGCに置き換わるだろう」と言うのがあり、これはシミュレイテッド・ディスティレーションの報文がその後かなり見られたことでも正解であったと思います。

2) 次に、Open tubler カラムについては、同じ時に Golay が発表しており、その事にも少しふれています。Nothing が最高のパッキングだったといった面白い表現を使っています。

3) 次にカラム温度はより高温の方へ向かい、より揮発性の少ない物の分析へ向かうだろう。それにより高温用の液相が開発されるだろう。と言っておりこれは大体その方向に向かっていたと考えられます。ただし、高温用の液相として、熔融塩の使用があげられていますがこれは実験的報告は出たものの、一般には使われませんでした。また、高沸点物質の分析に関しては、大体予想の方に向いていたのですが、担体の活性度が下がった事、と検出器の感度が上がった事のために、むしろ低液相カラムに向かった面もあったとおもいます。

4) 検出器としては当時TCDが一般に使用されていましたが、ガスのイオン化による物が最も主な方法になるだろうと予言しており、現在のFID、ECD等の普及からみても正解であったと思われる。

5) 次に、分離しにくい物の分離では1/4マイルもの長さのカラムも使われるようになるだろう。と言っています。これは、400mにも成るわけですが毛管カラムではこの程度の物も使われていたようです。(ただ、Martin は一本のカラムではなく、短いカラムを2つ交互に接続して展開を行う方法も考えていたようです。)

6) 次は、GCの分取用への応用ですが、これはやっと始まったばかりでしたが、Martinは「高純度の物をそう多量でなく分取するにはGCは疑いもなく最良のしかも便利な方法であろう」と言っています。ただ、分取用GCはその後の発展と言ういみでは彼が期待した程では無かった様に思われます。

7) 次に、生物的検出器として「蛾」の様な物の利用も少し述べています。これも、一部報告され、TCDと比較して極度に高感度が得られるとの事でしたが、その後の発展はあまり見られませんでした。

8) 次に、熱力学的データの収集や、触媒の性質の解明のため、GCのカラムの前に触媒を置く反応GCの方法についても述べています。この方法も、その後かなり使われたと思います。

9) 次に、Keulemans から示唆のあったものとして、カラム入口での熱分解GCを挙げています。この方法は、非常に良く使われている事は皆様ご存じの通りです。

10) 次に、プロセスGCについて述べておりますが、これもかなり使われていると思います。

11) 次は、データ処理ですが、これに関しては、「今の所人々は記録紙に描かれた図形をマニュアルで測定しているが、この様なことは人のやることではなく積分器それもピーク面積に適当な補正を行った後の数値を必要とするようになるだろう」と述べています。この辺は最近のデータ処理装置にそのまま該当しそうです。

12) 次に、他の装置との接続に関して、GC/NMR、GC/UV、GC/MS、GC/IRなどを挙げております。一部を除いては最近の流行になっています。

13) 最後に、計算機を使い磁気ドラムにGCの古いデータを蓄えておき、それらを用いてGCで分析した物の試料名、及びその重量%を打ち出すようになるだろうと言っております。

こうして見てみますと、この20年間(100回当時)で、GCは非常な発展をしましたが、その基本的な考え方や、問題点はほとんど20年前に皆押さえられており、それらの発展的な研究の成果として最近のGCの進歩がもたらされた面が多いように思われます。そして、今後のGCの発展していく方向も大筋としては、このMartinの考えたルールに従ってより精妙に、より深く、より広く研究が進んでいくのではと考えた次第です。

ただ、GCの今後の発展方向も20年前にMartinが考えた通りです。と言うのも頼なので、私としては今後大きな影響を与えそうなものとしてマイクロプロセッサの関与を挙げておきました。何しろ、最初のプロセッサの4004が開発されたのが、昭和44年('69)、有名な8ビットのパソコンであるアップルIIが発売されたのが丁度100回記念の年で、私もTK80というトレーニングキットをいっていた状態でした。従って、Martinにはマイクロプロセッサの関与を予言しようにもどうする事も出来なかったのです。

それから18年、200回目を迎えた訳で、もう一度Martinの予言を再検討してみました。

まず、この18年近くのGCの進歩と言う意味で、最近のGCの本やGC懇での講演より該当する項目を抜き出してみました。

- a) FSキャピラリーカラムを用いた高分解能の分析。
- b) 金属キャピラリーカラム

- c) 光学活性物質のGC分離
- d) 熱分解GC
- e) キュリーポイント加熱熱分解GC
- f) ヘッドスペース法
- g) SFC
- h) マルチディメンジョナルクロマトグラフィー
- i) 昇温分析
- j) プロセスGC
- k) 固相抽出のGCへの応用
- l) ポータブルGC

これらを見てみると、昇温分析、SFCを除いては、基本的には Martin の予想項目の中に入っていると考えられその先見性に驚かされます。しかし、その各項目中の研究の深化、それに伴う分析可能分野の急激な拡大という面を考えると驚異的な物があったと思います。また、装置を主とした進化について見てみますと、温度設定から試料の注入、結果の解析に到るまでの、すさまじいばかりのコンピュータ化が挙げられると思います。

所で、次回の300回記念の頃までにはGCはどのような発展を遂げるのでしょうか？
ぜひ皆様方にもいろいろと予想を立てて頂けたらと考えております。

200回GC研究懇談会に寄せて

フロンティア・ラボ(株)
委員 渡辺忠一

200回GC研究懇談会おめでとうございます。

私がこの会に参加させて頂いたのは1970年からで、実に25年になります。この間GCにおける技術的な発展と、その応用には目を見張るものがあり、今日ではようやくこの技術の全貌が見えてきたように感じられます。そしてこれからはさらに種々の検出器・前処理法等がエレクトロニクス関連の進歩に支えられ、より実用的な発展過程を辿り、他の分析技術と相互補完・融合しながら進歩するのではないかと思います。

私事ですが、この会との最初は日立製作所に在席していた時の上司である故中村亨さんがGC懇談会があるので勉強がてら参加してみないかと勧められたのが最初でした。全く度素人である私がこの会に参加できたのも、良い上司に恵まれたからと今でも感謝しております。この懇談会の25年間おいての主なる仕事は文献抄録、その時々トピックス紹介とこれら発表者依頼であり、陰の幹事役でした。私の文献抄録は1973年から始まり最初の雑誌はChromatographiaの創刊号からで約6年間行い、その後勤務先の変更によりこれは同僚の色摩さんへ譲り、続いてJournal of Chromatographyを約4年間行い、High Resolution of Chromatography(HRC)が創刊されるに伴い、10年以上行なってきました。初期の私にとりましてはそれぞれの文献量が非常に多く、また分野も多岐にわたるため、未熟な小生にとっては非常に重荷でした。そのため文献抄録開始から約10年間は、紹介の数日前から睡眠時間が短くなり、しかも麦酒も控えめにしてベストを尽くしましたが、文献の内容を正確に伝えたかどうかは疑わしい思いです。当時の自分にとっては未経験の分野が多く、また難解な新規内容が多いため、恩師である富田弘先生、竹田一郎先生や同僚に大変御迷惑をかけた事を記憶しております。これらの雑誌はキャピラリーカラムの材質が金属からガラスへ代わり(Chromatographia, HRC)、その後溶融シリカ(HRC)となるキャピラリーGCの全盛期における文献が集約され、これらのジャーナルを読破できるチャンスを与えていただき、この経験は現在でも生きており大変感謝いたしております。また個人にとってのGC懇談会の魅力は、初台にあった旧東京工業試験所の富田研究室から始まって、毎回GC懇談会が終了すると、その後に幹事や抄録者が一同に集まり、新たな文献内容の討論はもとより人生論まで、麦酒から始まって髭のウイスキーを仲間にして歓談し、飲み終わると自動的に次回を楽しみにした事です。今でもこの2ヶ月に一度の色々な分野の人とのスペシャル・ミーティングが続いておりますが、2次会、3次会は現在の自分を形成させ・進歩させて頂いています。またこの間に皆様にさまざまな御迷惑をおかけしたことは疑いもなくここに感謝とともにお詫びを申し上げます。

ガスクロマトグラフィー研究会が200回以上続き、大いにわが国の学問・産業発展に尽くした事は間違いもない事実ではありますが、またこの間の幹事長・文献抄録者そして分析化学会GC懇談会担当者の努力なくしては今日の姿はありません。これからも大変ですがよろしくお願いいたします。

G C懇の文献抄録を担当して

渡辺征夫 (国立公衆衛生院)

私が、最初にG C懇に参加したのは、1982年4月の第122回の Middleditch 等の講演会の時であった。私の研究対象が、ガス状の大気汚染物の分析であり、G Cが重要な分析・研究手段であったので、その日の内に正式に入会した。以後、都合を付けてほぼ毎回出席するようになった。私の職場では、生物系に較べて、化学系は少なく、ましてG Cやガス分析で相談できる人はほとんどおらず、G Cユーザーズクラブ的なこの会は貴重な意見交換の場となった。

そのような状態で、1年近く経過した後、文献抄録を担当してくれないか、というお話が、当時の委員長の叶多さんよりあった。それまでも毎回、文献紹介があり、皆さんが楽しそうにやっておられるのを見て、気楽に引き受けてしまった。しかし、見ると行うのは大違い。苦難の時代の始まりとなった。

分担した雑誌が、J. Chromatography で、その奇数号であったが、その作業量に驚いた。この雑誌は、当時、本院の図書館では予算の関係で購入を止めてしまっていたので、まず、例会の7-10日前頃に、隣の東大医科学研究所の図書室に夕刻出かけて行くことから作業が始まる。そこでは最初に、目的の巻が製本や貸出しで不在でないかを雑誌台帳で厳密に確かめる。万一、不在の巻をお願いしようものなら、窓口の意地悪おばさんに“ありません”と、誇らしげに一本取られるのが癪であったためだが、その図書室の方々は、利用者から声が掛かった時には、2、3呼吸程度を置いてから返事をする、あるいは、貸出し依頼者には“貸出し状に日付が入っていない”とか、雨の時には“濡らさないように”とか、何か非があれば、一言二言、必ず注意をするといった、特に外部の人間には指導の気風に満ちたところで、それを考えただけで行くのがおっくうになった。かといえ、借りないわけにもいかないので仕方ない、そこで所外者のための1晩借出しで貸り受けて、多い時には、製本後の雑誌6、7冊を袋に入れて、エッチラ、エッチラ、広い構内を横切って、研究室まで下げてくる。これで、やっと、第1関門の通過である。

次いで、目次部分だけ2部コピーを取って、その1部をメモ書き込み用として、G Cに関連する雑誌を、4分類で拾って以下のようにマークを入れる。

A ; 応用, I ; 装置, T ; 理論, R ; 総説, レビュー

この際、表題だけでは不明なものがあるので、G Cに関わりが有りそうなものは本文まで目を通す必要がある。そして、残りの1部を原稿として事務局送付のために、余分な部分やコピーの時できた回りの隈を除いて、B5の台紙に張り付けて、各巻ごとに報文の頭に1から順に鉛筆で通し番号を入れて、マークを控えから写して発送である。同時に、夜間のコピー機の空いた時間を利用して、G C関連のする報文(通常1回に、20-50編のコピー)を取り、翌朝、医科研に本を返却する。ここで一段落、第2関門、通過である。しかし、これから本当に気の重い1週間が始まる。

通勤の途中、あるいは土曜・日曜日、など余裕がある時に、1つでも2つでも文献を読んでおく。それをしないと直前の2、3日前になって、終日、文献読みにふけらねばなら

ないことになる。担当を承諾した時には、数が多いし、Abstract だけ読んで、簡単に紹介できるのではないかと考えたが、とんだ見違い。1編、数分にも満たない紹介でも、多くの場合、報文の最低半分程度は読まないと、紹介の体を成さないことを発見、当初の自分の思慮の足りなさをしみじみと思い知らされた。

これまでの文献読みは自分の仕事に関係したものだけであったので、用語も研究目的も理解し易かったが、専門外まで読む対象を広げると、一気に大変となった。また、他人に説明するには、報文の意味を理解するのも数倍の努力が必要で、かつ、最後まで説明できるほど明確に理解できないものが出てくる。研究室の雑誌会では、紹介するものは専門とする1、2の報文であるが、GC懇では、それが専門外も含めた数十の報文で、紹介する時間も短いのであるから、第3の関門の通過はたいへんである。

また、読むために開けておいた時間が、突発的な事務処理などで食われて、予定どうりにはできなくなることもしばしばである。しかし、すでに目次を送ってしまっているのに、止めることもできない。仕方なく例会の前日は明け方まで文献読みといたことになる。その上、当日、うまく説明できず不本意な状態で終わることも多かった。そんな状態でも、何とか終われば、その後の開放感とビールの味は格別であった。

文献抄録に例会の多くの時間を割く方式は、1992年初めまで続き、以後は特に注目されるものだけを紹介するよう変わった。それは、コンピュータ検索が進み、自分に必要な文献を見つけるのが容易になったことと、抄録担当者がかつてほどそれに時間を取れなくなった状況であろう。

抄録担当者の中では、私はもっとも新人であったが、それでも足掛け8年間ほど係わったことになる。その期間に、コピーした報文の量は、ぎっしり段ボール1箱分有る。第I章で紹介しているように、文献抄録活動は30年余りの期間、主要な活動であった訳で、この間に各雑誌の担当者が払った努力の積算量は膨大なものとなろう。それが、例会の参加者や抄録担当者に、どのような役に立ったか定かではないが、私について言えば、少なくとも、聴衆としては、重要な文献の見落としが少なくなったし、担当者としては、文献を読む速度の向上と、普通ならば読まない分野のものの中に面白い内容を発見して、研究の上で参考になったことなどが上げられよう。

GC懇の例会によく出てこられる方々は、この10年ほど余り変わってはおらず、全体に高齢化が進んできた。しかし、皆さんの努力もあって、特別な催しなどでは、若い人も多くなり、かなり若返ってきた。私どもが現役を退いたときに、大きな断層を生まないように、意欲有る若き研究者・技術者を育てるのも、GC懇の重要な使命だと思う。そんなときに、我々が苦勞した文献抄録を体験するのは、教育的に見てたいへん有用だと思うのであるが！

私が民間会社を辞し現在の職場、東京都立衛生研究所に入った1970年代前半は、重金属、PCB、有機水銀などによる公害問題で世の中は騒然としていた。特に、PCBによるグローバルな環境汚染がスウェーデンのS. J. Jensenによって確認され、魚介類を多食するわが国においては、食用魚類の汚染実態調査が行政研究機関の急務であった。研究所において私が担当した業務はPCBの分析法の開発であった。当時PCBの分析法は確立されておらず、前処理法としてヘキサン抽出、フロリジルカラムによるクリーンアップ法などが検討されていたが、ECD-GCによるクロマトグラムは除去しきれずに残っている脂質の影響で振り切れてたままになってしまうのが常であった。その頃のECDは、 ^3H を線源とする定周波パルス型（最高使用温度235℃）であり、ダイナミックレンジも狭く、汚れに対して極めて脆弱という非常に使いにくいものであった。その後 ^3H に代わって最高350℃まで使用可能な ^{63}Ni 線源が普及したが、この場合でも脂質が残留しているような試験液を注入すると、一回で使用不能になってしまうことがちよくちよくあった。一度汚染してしまうと、ECDを取り外し洗浄するわけだが、これがまた非常に厄介であった。放射線源を使用しているため、セル解体が禁止されており、アルカリ性の洗浄剤を注入し、当時出始めた超音波洗浄器にかけたものであった。この洗浄操作も初めのうちはままならず、洗浄剤の濃度が高すぎたり、超音波の照射時間が不適当であったり、かなりの経験が必要であった。こんな面倒なECDに嫌気がさし、途中で放り投げてしまう者もいた。「ECDにはうんざりする」、「時間の無駄が多すぎる」等、不満たらたら。私も初めはそう思った。（ECDの管理に関する規制も面倒くささの一因である。）

しかし、ある日、ECDの検出原理が被検物質の電子捕獲反応であるなら、被検物質と電子との反応を速度論的に取り扱えないかという一寸したアイデアが浮かんだ。そんなことが浮かんだのも、実は私は元々、有機化学が専攻で、学部、修士課程とも反応速度論をやっていたためであった。この考えがひらめいた時、私は居ても立ってもいられなくなり、図書室に駆け込んだ。誰かが既に論文を出しているだろうと思ったからである。文献調査すること数時間、J. A. C. S.に載っている W. E. Wentworthらの論文が見つかった。私はそれらの論文を一気に読み上げ、それからはそのことばかりを考える毎日が続いた。PCBや有機水銀の分析は程々に切り上げ、ECDそのものにのめり込んでいった。（幸い、ECDのトラブルは前処理法として脂質を苛性カリで分解除去する、いわゆるアルカリ分解法が出現したによってめっきり少なくなっていた。）

研究の進行に伴って、ECDに印加するパルス条件を変えるためのパルス発生器が必要となったが、備品費が無く新品が買えないため、あちこちのジャンク屋を巡ったり、見よう見まねで信号変換回路を作製したりしたのもこの頃である。苦勞の甲斐あって、日化志に最初の報文が載ったのを期に、荒木先生にお読み頂いたところ、「な

かなかおもしろいじゃないか。もう少し突っ込んでみたまえ」と励まして下さったのを、今でも覚えている。苦節xx年「ECDの応答特性に関する研究」としてまとめ、学位を頂くことが出来たが、これもECDとの出会いがあったらこそと思う。

その後、ECDは定電流型に改良され、直線性も大幅に拡大し、昔に比べて格段と使い易くなった。しかし、最近はGC/MSの普及と共にECDの役割も縮小してきている感がある。確かにGC/MSはECDに匹敵する感度を有するが、ECDには単に高感度検出器であるに留まらず、物質の電子親和性を測定することが可能な検出器であることを忘れてはならない。すなわち、電子親和性と相関する事象をECDの応答として定量化することが出来る可能性を秘めている。現在、電子親和性と相関する事象として化学物質の毒性、特に発ガン性や生理活性を考え、基礎的検討を開始したところである。ECDにはまだまだ出番がある。

メモ

III 200回記念特別講演会

1. プログラム

表彰者リスト

実行委員会リスト

2. 特別講演

ガスクロマトグラフィー事始め	荒木 峻
高分子分析とガスクロマトグラフィー	柘植 新
わが国におけるガスクロマトグラフィーの歴史	斎藤 壽
香料分析とガスクロマトグラフィー	豊田高明
ガスクロマトグラフィーの将来	保母敏行

3. 記念講演

ガスクロマトグラフの検出器	三沢 清
データ処理の進歩	吉原桃八
キャピラリーカラムの進歩	渡辺忠一
GCにおける誘導体化法の新技術	金子広之
注入技術の進歩	山上 抑
前処理-導入技術の進歩-1, ヘッドスペース	恩田宣彦
前処理-導入技術の進歩-2, ダイミクヘッドスペース法(食品への応用)	前田恒昭
前処理-導入技術の進歩-3, パージ&トラップ	小川 茂
前処理-導入技術の進歩-4, 熱分解	大栗直毅
前処理-導入技術の進歩-5, 固相抽出法	福永徳人
ハイフェネーテッド技術の進歩	竹田武弘

表彰者リスト

名誉会員	荒木峻 富田 弘 富永幸之 丸山正生 左右田礼典 高宮信夫
功績賞	竹田一郎
技術賞	株式会社 島津製作所 株式会社 日立製作所 横河アナリティカルシステムズ株式会社 ジーエルサイエンス株式会社
有功賞	東京化成工業株式会社 シグマアルドリッチ スパロ ジャパン 株式会社 株式会社 パーキンエルマー・ジャパン ヤナコ分析工業株式会社 日本分析工業株式会社 電気化学計器株式会社 フロンティア・ラボ株式会社 株式会社 大倉理研 日本電子株式会社

200回記念 特別講演会 実行委員会委員

保母敏行（都立大学工学部）； 実行委員長
井垣浩侑（東レリサーチセンター）
栗田信二（日立サイエンスシステムズ）
斉藤 壽（島津製作所）
白根義治（パーキンエルマー・ジャパン）
代島茂樹（横河アナリティカルシステムズ）
竹内正博（都立衛生研究所）； 総務，会場担当
竹田一郎（元物質工学工業技術研究所）
長谷川光夫（東京化成）→ 金子広之； 会場担当
古野正浩（ジーエルサイエンス）； 関連企業担当
前田恒昭（電気化学計器）
渡辺征夫（国立公衆衛生院）； 記念誌担当
渡辺忠一（フロンティア・ラボ）

ガスクロマトグラフィー研究懇談会 200回記念 特別講演会

1995年9月20日(水) 10時~18時
於; 北とぴあ(北区王子) / 飛鳥ホール

[特別講演会プログラム]

1. 開会の挨拶
保母敏行(東京都立大学工学部, 200回記念実行委員長) 10:00
2. ガスクロマトグラフィー研究懇談会200回の歩み
竹田一郎(元物質工学工業技術研究所) 10:10
渡辺征夫(国立公衆衛生院)
- ③ 特別講演1: ガスクロマトグラフィー事始め
荒木 峻(東京都立大学名誉教授) 10:30
- ④ 特別講演2: 高分子分析とガスクロマトグラフィー
柘植 新(名古屋大学工学部) 11:00
- ⑤ 特別講演3: わが国におけるガスクロマトグラフィーの歴史
斎藤 壽(島津製作所) 11:45

昼休み

6. 特別講演4: 香料分析とガスクロマトグラフィー
豊田高明(高砂香料工業) 13:15
7. 記念講演の部
 1. ガスクロマトグラフの検出器
三沢 清(ヤナコ分析工業) 14:00
 2. データ処理処理の進歩
吉原桃八(日サインシステムズ) 14:15
 3. キャピラリーカラムの進歩
渡辺忠一(フロンティア・ラボ) 14:30
 4. GCにおける誘導体化法の新技術
金子広之(東京化成工業) 14:45
 5. 注入技術の進歩
山上 抑(横河ナリティカルシステムズ) 15:00
- 休憩 15:15

6. 前処理－導入技術の進歩－1, ヘッドスペース
恩田宣彦 (パーキンエルマー) 15:30
7. 前処理－導入技術の進歩－2, ダイミクヘッドスペース法 (食品への応用)
前田恒昭 (電気化学計器) 15:45
8. 前処理－導入技術の進歩－3, パージ&トラップ
小川 茂 (ジューエルサイエンス) 16:00
9. 前処理－導入技術の進歩－4, 熱分解
大栗直毅 (日本分析工業) 16:15
10. 前処理－導入技術の進歩－5, 固相抽出法
福永徳人 (シグマアルドリッチジャパン スペルコ) 16:30
11. ハイフェネーテッド技術の進歩
竹田武弘 (島津製作所) 16:45
8. 特別講演5 : ガスクロマトグラフィーの将来
保母敏行 (東京都立大学工学部) 17:00
- [表彰式] 名誉会員, 功績賞, 技術賞, 有効賞 の表彰 17:30
- [懇談会] 北とぴあ, 宴会場 18:00 - 19:30
- [展示会] ガスクロマトグラフ関連メーカーの出品 10:00 - 17:30
出品会社一覧; 申込み順
パーキンエルマー・ジャパン, 日本分析工業, 電気化学計器, 島津製作所, ジューエルサイエンス,
日立サイエンスシステムズ, 東京化成工業, シグマアルドリッチ スペルコ ジャパン, フロンティアラボ,
横河アナリティカルシステムズ株式会社, システムインストルメント

ガスクロマトグラフィー事始め

荒木峻（東京都立大学名誉教授）

ガスクロマトグラフィー研究懇談会の200回を心からお喜び申し上げます。ガスクロマトグラフィーとのかかわりについて、昔のことを何か書けとのことですが、昔ガスクロマト関連のメーカーの依頼でPR誌に寄稿したものの中から無断で2～3転載させていただいて責をふさぐことにします。

私がガスクロマトグラフィーに関心を持った最初は、1955年の Analytical Chemistry 2月号に掲載された、Separation and Analysis of Gases and Volatile Liquid by Gas Chromatography だったと記憶する。当時まず試みたのが、固定相にシリコン油を使い、アルコールなどを分離しようとしたのだから、うまくいくわけがない。まして、手製の熱伝導度セルでしかも、キャリアガスが窒素ときていて、今から考えると最悪の条件下であり、ひどくテリングした。得体のしれないピークしか得られず途方にくれたものだった。やみくもに手をつけた罰というものである。次第に理由がわかってはきたものの、なんでそんなところからスタートしたのか未だによくわからない。

〈ガスクロ・エキクロ〉

ガスクロマトグラフィーやガスクロマトグラフは一般に「ガスクロ」と略称されるが、小生この言葉にはいささか抵抗を感じる。クロは黒に通じ、田川水泡の“ノクロ”を連想させるからかもしれない。もう大分前の話であるが、新橋のさるレストランでガスクロマトグラフィー関係の委員会を開いたことがある。このとき、入口の案内に“ガスプロ委員会様”とあったのには大笑いであった。

クロマトグラフィーが“クロマト”と略称される習慣からすると、せいぜい“ガスクロマト”といたいところである。“薄層クロ”という人はいないと思うが、“液クロ”は大分使われているようだ。（そのうち“カラクロ”だの、“ハククロ”という人がでてくるかな）日本人はどうしてこうせっかちなのだろう。

ガスクロマトグラフがぼつぼつ使われはじめたころ、ダイレクトメールの広告の中に“ガス着色法”（気体着色法だったかもしれない）という言葉があり、内容から推察して“ガスクロマトグラフィー”のことであると判ったが、この和訳にはずいぶん苦心したことだろう。しかし、こればかりはいただけない。

〈液体を流す〉

いまどき、気-液クロマトグラフィーの“液”が、担体にまぶした液体であることを知らない人はないだろう。これも昔話になるが、パイプに液体を充たしガスを流したが、うまくいかないといってなげいたということを知ったことがある。本人は大真面目だったのだろうが、これは一寸無理というものであろう。しかし現在われわれのところでは、蒸留につかう充てん物をつめたカラムに、液体とキャリアガスを counter current に流す

方式の連続ガスクロマトグラフを動かしている。純物質の調製用として蒸留とは違った持味があり、共沸混合物などわけなく分離できる。

〈外国語の翻訳〉

用語の翻訳は慎重でなければならないが、日本語はかなという便利な表現法を持つため、昨今は意味をとらえての翻訳は行われず、かな書きですます場合が多い。特に一般の用語の場合、かな書きすることにより新鮮な印象を与えるという錯覚？すらある。

クロマトグラフィーはついに翻訳されずじまいであり、あとででてきたガスクロマトグラフィーも、これにならったわけであるが、分析化学会で後者についての用語を決める段階での、“分離管かカラムか”の論争は有名である。(分析科学第13巻1287ページ, 1964)

当時の記事を見ると、column を分離管とした理由は 1) column という用語そのものが英語としても妥当でない 2) column の本質的な役割は成分の分離にある。 3) 現に慣用されている用語が妥当でないときには、よい言葉を見つけて普及させるという理想をもつこと、であった。これについては賛否両論があったが、分析化学用語、さらにそれを受けてできた J I S (分析化学用語：ガスクロマトグラフィー部門) で“分離管”が採用された。しかし、残念ながら20年近くたった今日でも、3) の理想にほど遠く、最近改定された J I S (分析化学用語：クロマトグラフィー部門) では結局カラムが採用された。カラムに変更された大きな原因の1つは、老舗の方のクロマトグラフィーがカラムを通しており、最近の高速液体クロマトグラフィーでも、それを踏襲していることである。知恵を絞ってつくられた言葉も使われなければ何の役にもたたない。

〔原典〕

西尾工業 News Letter Vol. 2, No. 1 (1973, 1月) より一部修正転載

柳本製作所 The Yanaco News Vol. 13 No. 1 (1984, 1月) より一部転載

高分子分析とガスクロマトグラフィー

名古屋大学工学部 柘 植 新

1. はじめに

ガスクロマトグラフィー(GC)が Martin と James の偉業によって、世に登場したのが、1952年のことである。そして、本邦でガスクロマトグラフ(装置)の市販が開始されたのが1957年であり、翌1958年(昭和33年)に本GC研究懇談会が発足した。本会が、今日までの37年余の長きにわたって研究会を営々と続けられ、今回200回の記念講演会を開催されたことに対して、本会を支えてこられた関係各位に心より敬意を表する次第である。

少々私事にわたるが、筆者が現在もお世話になっている名古屋大学工学部に入学したのが、奇しくも当GC研究懇談会の発足した年であり、その3年後に故武内次夫教授の研究室に配属になり、そこで戴いた卒研のテーマが「GCの放射線イオン化検出器の開発」というものであった。このテーマには、卒論・修論を通じて3年間取り組み、不十分ながらも、二三の研究論文と小著「ガスクロマトグラフの検出器」[武内、柘植共著：東京化学同人(1965)]を著すきっかけとなった。筆者は修士課程を終えて、一旦は民間会社の研究所(現三菱化学)に所属したが、GCを中心に用いる高分子分析との係わりを本格的にもち始めたのは、会社に無理をお願いして再び大学に戻った1965年頃からである。振返って見ると、日進月歩の発展を遂げてきたGCの諸技術をその都度、最大限に利用させて貰いながら、分析化学の本流からは少々異端視されていた高分子分析の周辺を約30年余も徘徊してきたことになる。

今回は、この記念すべき講演会に、筆者が最もお世話になった分析手法であるGCを中心に利用した高分子分析の進歩について述べる機会を与えて下さったことに感謝したい。また、これまでに筆者が関与した高分子分析の研究で、少なくとも十数台に及ぶガスクロマトグラフ(装置)を使い潰してきたが、この機会にその「供養」を兼ねて、お礼旁々主観的なGCの小史を分離カラムの変遷と検出・同定法の発展に絞って、触れてみたいと考えている。

2. GCを用いた高分子分析

気体状態の試料成分をキャリアーガスに乗せて、分離カラム中に展開させ、各成分の吸着能や分配係数の差によって分離を行なうGC分析は、その原理からして、気体状態になりうるもの、より正確に云えば、分離カラムの温度(通常は $-50\sim$ 約 400°C)で数 Torr 以上の蒸気圧をもち得る分子にその適用が限定されている。したがって、高分子分析にGCを直接適用することには、もともと大きな制約がある。通常の分析対象として分析者が手にする高分子試料は多くの場合、表1に示すような素材の組合せから成る複合材料であり、それらの構成は低分子化合物(A)と重合体(B)に大別することができる。

表1. 高分子材料の分析対象成分とGC分析のための試料処理法と適用法*

分析対象成分	試料の前処理法および適用法
低分子化合物 (A)	
未反応モノマー, 残存溶媒	(1) 溶媒抽出法 (2) 再沈殿法 (3) ヘッドスペース法 (熱脱着法) (4) その他
重合添加剤 (開始剤, 停止剤, 分散剤, 乳化剤, 触媒など)	
配合添加剤 (可塑剤, 安定化剤, 充填剤, 加硫剤, 着色剤など)	
重合体 (B)	
高分子重合体 (MW ≥ 10000)	(5) 分解法 { 化学分解法 熱分解法 その他 (6) 逆ガスクロマトグラフィー
オリゴマー (MW < 10000)	

* 高分子分析ハンドブック、日本分析化学会編、紀伊国屋書店(1994) p. 51.

前者の低分子化合物 (A) のほとんどは、分子量 500以下であり、(1)溶媒抽出法、(2)再沈殿法、(3)ヘッドスペース法などにより重合体と分離した後、そのまま、あるいはエステル化などの誘導体化を併用して揮発性を増加させることにより、比較的簡単にGC分析の対象となるものが多い。一方、後者の重合体 (B) については、スチレン単位で重合度 5以下 (分子量 約500以下) の低分子のオリゴマーなどを例外とすれば、蒸気圧や熱安定性などの点から一般にはそのままでは、GC分析の対象とはなり得ない。したがって、これらの重合体については(5)の分解法により試料高分子を揮発性をもつ比較的小さいフラグメントに分解してからGC分離して、組成分析や構造解析を行なうか、(6)の逆ガスクロマトグラフィー (inverse-GC) と呼ばれる手法により、分析対象とする重合体をGCの固定相液体 (液相) として用い、試験溶質としては通常の揮発性のある低分子化合物を用いて、液相と試験溶質の分子間相互作用を反映する保持データから、もとの高分子の融点やガラス転移点などの諸物性を解明する方法などが適用される。また、(5)の分解法には、オゾン分解や加水分解などの化学的分解法と熱エネルギーによる物理的な熱分解法がよく用いられている。

・素材高分子の分子特性とそれらの測定法

さまざまな分野で活用されている高分子材料の諸物性は、元の素材高分子の分子特性に依存するところが大きい。表2に、素材高分子の解析対象となる分子の諸特性とそれらの測定方法をまとめて示した。この表に挙げられている5項目のすべてにGCが用いられており、特に熱分解GC (PyGC) は重合体を対象とする2~5のすべての項目で広く活用されている。以下本稿では、筆者らが関与してきたPyGCによる、高分子の末端基構造の解析や数平均分子量の決定などへの最近の応用例をいくつか紹介しながら、この間のGCの進歩を振り返って見るつもりである。

表 2. 素材高分子の分子特性とそれらの測定法*

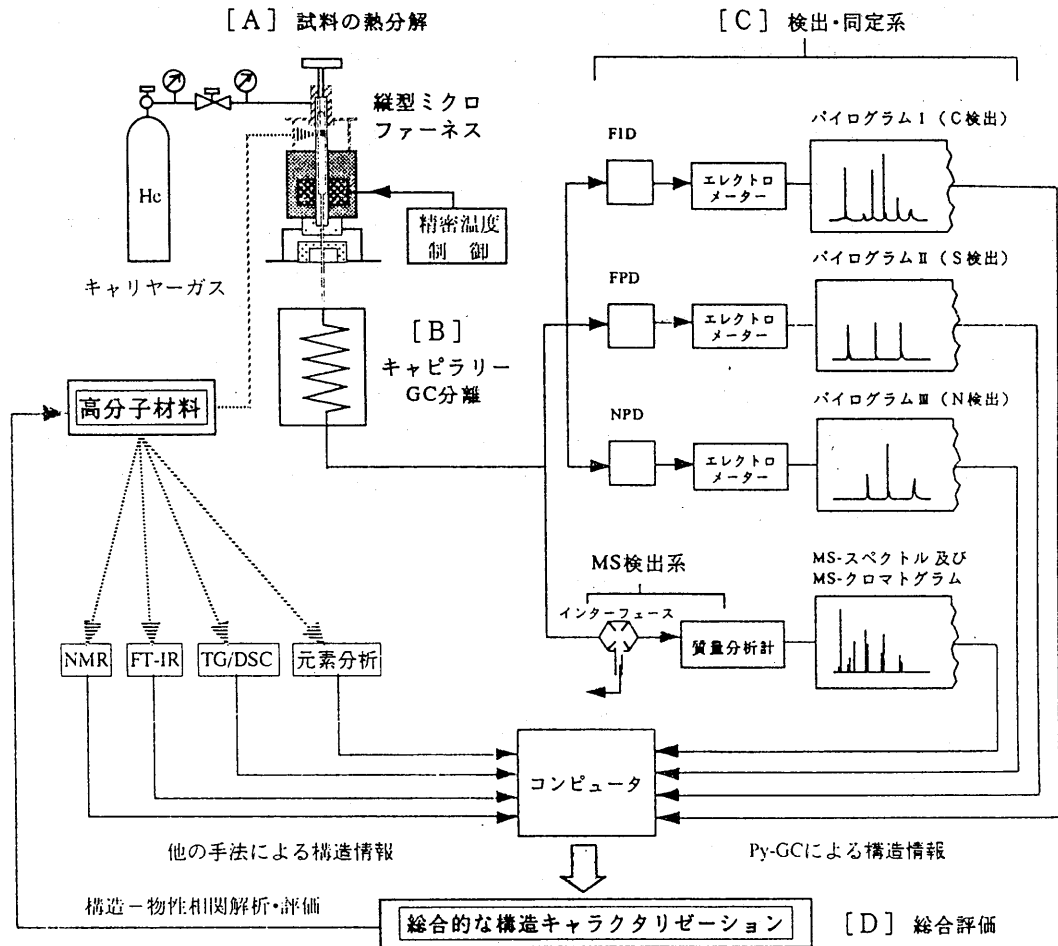
1. 純度 残存溶媒, 触媒, モノマーなど	化学分析法, 諸クロマトグラフィー (GC, TLC, HPLC など), 質量分析法 (MS), 分光学的方法 (IR, NMR など), 発光分析, 原子吸光法など
2. 平均分子量と分子量分布 数平均分子量 (\overline{M}_n), 重量平均分子量 (\overline{M}_w), 粘度平均分子量 (\overline{M}_v), Z 平均分子量 (\overline{M}_z), 分子量分布, 多分散度 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) など	浸透圧法, 蒸気圧降下法, 沸点上昇法, 光散乱法, 超遠心法, 粘度法, サイズ排除クロマトグラフィー (SEC), 熱分解 GC など
3. 微細構造 ・分岐構造 短鎖分岐 長鎖分岐 ・立体規則性 平均立体規則性, 立体規則分布, 立体規則性連鎖長分布など ・結合様式 異種結合, 1,4-または1,2-結合, シスまたはトランス構造など ・末端基構造	IR, NMR, 熱分解 GC など 溶液論的方法, NMR IR, NMR, TLC, 熱分解 GC など IR, NMR, 熱分解 GC, 化学分解 GC または HPLC など IR, NMR, 熱分解 GC, 滴定法など
4. 共重合体の化学構造 ・平均化学組成 ・化学組成分布 ・連鎖構造 連鎖数, 平均連鎖長, 連鎖長分布など	元素分析法, 化学分析法, IR, NMR, 熱分解 GC, 化学分解 GC または HPLC など 分別 (クロス分別など), TLC, SEC, HPLC など IR, NMR, 熱分解 GC, 化学分解 GC など
5. ミクロゲル ・ゲルの重量分率 ・ゲルの性質	濾過, 超遠心-重量法 元素分析法, 化学分析法, IR, 熱分解 GC, 熱分析法など

* 実験化学講座 (第 4 版) 15 (分析)、日本化学会編、丸善(1991) p. 358.

3. PyGCの最近の進歩とそれを支えた諸要因

PyGCの手法が、合成高分子の定性および組成分析などに、初めて適用されたのは1954年のことであるから、PyGCもすでに40年余の歴史をもっていることになる。しかしながら、PyGCの手法が高性能化され、試料の微細構造や熱分解機構などの高次なキャラクタリゼーションの分野で、広く活用されるようになったのは、比較的最近のことである。図 1 に筆者らが最近用いている、PyGCの測定システムの略図と、その進歩を支えた諸要因を脚注で[A]~[D]にまとめて示した。以下に、これらの諸要因の内、GCの一般的な発展と密接に関係する分離カラムおよび、検出・同定法の進歩について、少し詳しく述べる。

図1. PyGCの測定システムの略図と進歩を支えた諸要因



[A] : 高分子試料の特性的な熱分解の達成

- 試料ホルダー自由落下方式の縦型マイクロファーネス熱分解装置の開発(US-Patent) :
 [試料量: 10~100 μ g ; 熱分解温度: 200~800 $^{\circ}$ C (\pm 1 $^{\circ}$ Cで制御)]
 試料の化学構造を反映した瞬間熱分解の達成と再現性の飛躍的向上

[B] : 複雑な熱分解生成物の高効率分離

- 高性能分離カラムの測定システムへの導入:
 充填金属カラム \rightarrow 充填ガラスカラム \rightarrow (充填カラムからキャピラリーカラムへ) \rightarrow ガラスキャピラリーカラム
 \rightarrow 溶融シリカキャピラリーカラム \rightarrow 内壁をCVDで不活性化処理したステンレスキャピラリーカラム
 分離効率の飛躍的上昇 [N: 数千段(充填カラム) \rightarrow 十万段以上] : パイログラムの分解能の飛躍的改善(異性体分離など)
 上限測定温度の上昇 [200~250 $^{\circ}$ C \rightarrow 250~400 $^{\circ}$ C] : 高沸点成分の溶出・分離 (> C 100)
 内壁の不活性化の飛躍的進歩: 高極性化合物の溶出・分離(エポキシ化合物、遊離脂肪酸やアミン類など)

[C] : 特性的なパイログラムの測定

- 通常検出器 [FID (C検出)] と選択検出器 [FPD (S検出)、NPD (N検出)] の同時検出によるパイログラムおよび、Py-GC/MSによるパイログラム (MSクロマトグラム) とMSスペクトルの同時測定: パイログラム上の特性ピークの高感度・高選択的な同定・定量の達成:

[D] : Py-GCと他の手法による構造情報についての総合評価による高分子の微細構造解析

- 解析対象の高分子試料についてPyGCによって測定される構造情報と、他の手法 (NMR、FT-IR、TG/DSC、元素分析など) によって得られた相補的な構造情報とをコンピュータを介して総合して、もとの高分子試料の各種微細構造を高感度かつ簡便に解析する、実用的な高分子分析法の確立:

3.1. 分離カラムの進歩と高分離能パイログラムの測定

Py-GC の高性能化に大きな役割を果たしたのは、GC 分離カラムにおける従前の充填カラムに代る、高分解能のキャピラリーカラムの実用化と普及である。しかしながら、当初Golay-カラムとして1957年に登場したステンレスのキャピラリーカラムは、炭化水素を中心とする極性の低い化合物の分離には画期的な高分離能を示したが、極性の大きな化合物の分離にはステンレス内壁の吸着活性のため、キャピラリーカラム本来の威力が必ずしも発揮されず、Py-GC への有効な適用は1960年代～70年代後半にかけて広く普及したガラスキャピラリーの時代まで待たねばならなかった。このガラスキャピラリーカラムを用いる Py-GCの適用によって、高分離能パイログラムが多くの論文で報告されるようになった。

図2に筆者らが、同じ試料 [アクリロニトリル-スチレン (AN-St) 共重合体] について、充填カラムを用いて1972年に発表した研究報告からのパイログラムと、その後開発されたガラスキャピラリーを導入して1980年に発表したパイログラムを対比して

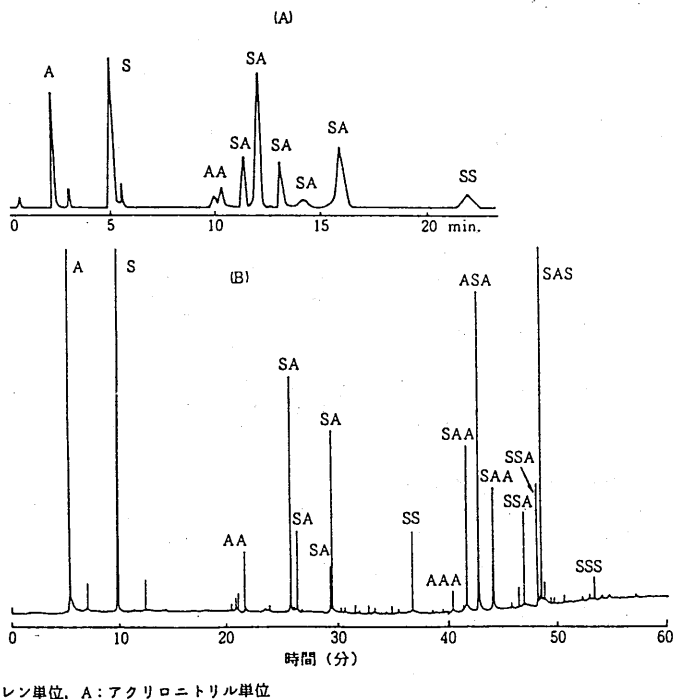


図2. 充填カラムとガラスキャピラリーカラムで分離した共重合体のパイログラムの比較測定 [試料: AN-St共重合体 (AN/St = 50/50) 0.1~0.5 mg]

(A) 充填カラムによるパイログラム

熱分解温度: 470°C; 分離カラム: 銅管 [3mm i.d. x 2 m, 10% の PEG-20M を含浸した Diasolid-L (80/100 mesh) と 10% の アピエゾングリース-L を含浸した Diasolid-L (80/100 mesh) を混合充填]; カラム温度: 60~200°C (16°C/min)

[山本善行、柘植 新、武内次夫: 高分子化学, 29, 407(1972)]

(B) ガラスキャピラリーカラムによるパイログラム

熱分解温度: 510°C; 分離カラム: ガラスキャピラリー [0.3 mm i.d. x 50 m, ジメチルポリシロキサンを内壁に被覆]; カラム温度: 50~250°C (4°C/min)

[T. Nagaya, Y. Sugimura, S. Tsuge: *Macromolecules*, 13, 353(1980)]

示した。充填カラムの場合には、ニトリル化合物の分離にPEG-20Mなどの極性液相の使用を余儀なくさせられているため、カラム温度の上限が低く、ダイマー群までしか分離されていないが、ガラスキャピラリーでは、カラム材質がかなり不活性であるため、より高温まで使用可能な無極性のOV-101の分離カラムで、トライマー群までのピークがシャープに分離されている。因みに、これらの充填カラムとキャピラリーカラムのステレンについての理論段数はそれぞれ、約3,000および20,000段であった。しかしながら、この一世を風靡したガラスキャピラリーも、機械的強度の弱さとそれに伴う取り扱いの困難さや耐久性の低さ、そしてガラスといえども脂肪酸やアミンなどの強極性化合物に対しては、なお表面の吸着活性が問題になることなどがやがて明らかとなり、Py-GCの分野でも従来からの充填分離カラムと完全に置き代るまでには至らなかった。

この窮状を救ったのが、1979年から80年初頭にかけて彗星のごとく登場した熔融シリカキャピラリーカラム (fused-silica capillary column : FSCC) であった。これは、近年目覚ましい進歩を遂げている光ファイバー製作技術をGCの分離カラムに適用したもので、材質に高純度のSiO₂ (熔融シリカ) を用いてキャピラリーを作成し、水分による応力腐食を防ぐために、表面をポリイミドなどの耐熱性樹脂膜で被覆したものである。こうして作成されたFSCCは、その内壁が化学的に極めて不活性であり、弾力性に富み機械的強度もガラスと比較して格段に強く、従来のGCでは誘導体化を併用しないと分離が困難であったアミン類や遊離の脂肪酸、さらには反応性に富んだエポキシ化合物などの分離にさえ適用できるようになり、本格的な高性能Py-GCの実用化に大きく寄与した。

図3に、内壁が著しく不活性なFSCCを用いるPy-GCをアミン類などの強極性の熱分解生成物を生ずるポリアミド {12.6-ナイロン: $[\text{NH}(\text{CH}_2)_{12}\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n$ } に適用した例を、同じ固定相液体を用いたガラスキャピラリーカラムによるパイログラムと対比して示した。両者を比較して最も顕著な差は、ガラスキャピラリーカラムで得られたパイログラム上では、ほとんどピークを形成しないかあるいは”だんご状”のピーク塊としてしか観測されなかった飽和・不飽和の脂肪族アミンのピーク対が、FSCCで分離されたパイログラム上では、明瞭に分離されて観測されていることである。

さらに、FSCCの不活性さを示す適用例として、図4にエポキシ樹脂の硬化過程を追跡したパイログラムを示した。未硬化樹脂のパイログラム上で観測されていた、ジグリシジルエーテルやモノグリシジルエーテルなどのエポキシ化合物は硬化後の樹脂のパイログラム上では、ほとんど消失していることがわかる。ここで観測されているエポキシ化合物はそれらの高い反応性のために、FSCCが登場する以前のGCでは全く分離の対象外とされていたものである。

また、今日用いられているFSCCのほとんどの固定相液体は架橋型あるいは化学結合型と呼ばれる形態でカラム内壁に固定されており、この技術は固定相液体の耐熱性を向上させる結果も招来し、最近ではカラムの使用限界温度が450℃前後のものも実用に供され始めている。このような状況では、固定相そのものよりもむしろポリイミド

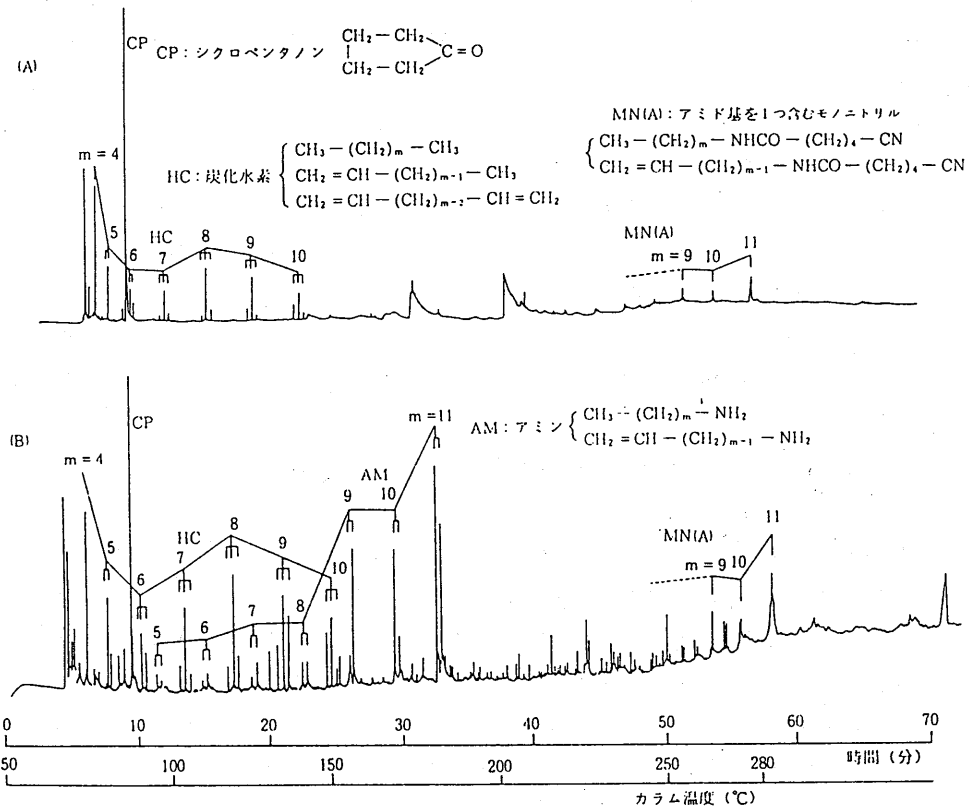


図3. ガラスキャピラリーカラム及びFSCCで分離したナイロンのパイログラム比較 [S. Tsuge, H. Ohtani, M. Matsubara, M. Ohsawa: J. Anal. Appl. Pyrolysis, 11, 188(1987)]

熱分解温度: 550°C. 試料: 12.6ナイロン(約0.1 mg).

(A) ガラスキャピラリーカラムによるパイログラム

分離カラム: ガラスキャピラリー (内径0.3 mm × 長さ50 m, ポリジメチルシロキサンを内壁に被覆したもの) 50 ~ 250°C (4°C/min) 昇温

(B) 熔融シリカキャピラリーカラムによるパイログラム

分離カラム: 熔融シリカキャピラリー (内径0.2 mm × 長さ30 m, 架橋型ジメチルポリシロキサン) 50 ~ 280°C (4°C/min) 昇温

などの外壁被覆膜の耐熱性が問題になってきており、より高温に耐えるアルミニウムで外壁を被覆したFSCCもその後、市販されるに至った。図5に高密度ポリエチレン(HDPE)とポリジメチルシロキサン(PDMS)を600°Cで分解し、アルミニウム被覆のFSCCで分離して得られたパイログラムを示した。前者については、C₆₄(分子量: 約900)、後者についてはジメチルシロキサン単位の43量体: D₄₃(分子量: 3182)までの高沸点の熱分解生成物が観測されている。しかしながら、アルミニウム被覆のFSCCは、熔融シリカとアルミニウムの熱膨張係数の大きな違いがら、以外にも急速な熱衝撃に弱く、とくに-50°Cといった低温から使用限界温度までの昇温操作などの際に、折損しやすいことが難点の一つとして指摘され、最近では殆ど用いられていない。

こうした状況下で、カラム基材としては、Golayが最初に用いたステンレスが強度および耐熱衝撃性に優れていることから、再び見直されてきている。極く最近に

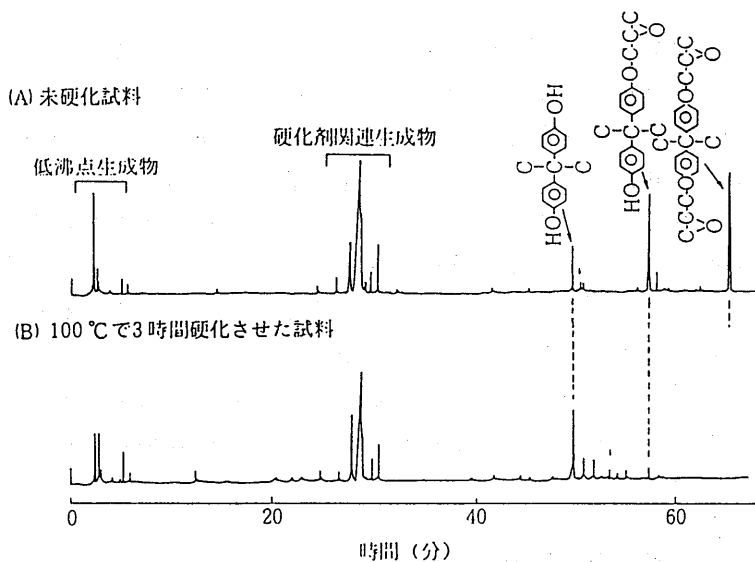


図4. 硬化前後のエポキシ樹脂のFSCCで分離したパイログラム

熱分解温度: 600°C, 試料: 0.15 mgのエポキシ樹脂(ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(DGEBA; 100部)と, メチルヘキサヒドロフタル酸無水物(MeHHPA; 80部))
 分離カラム: 溶融シリカキャピラリー(内径0.2 mm×長さ50 m, 架橋型の5%フェニルメチルポリシロキサン), 50~280°C(4°C/min)昇温
 [H. Nakagawa, S. Tsuge, T. Koyama: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 12, 97(1987)]

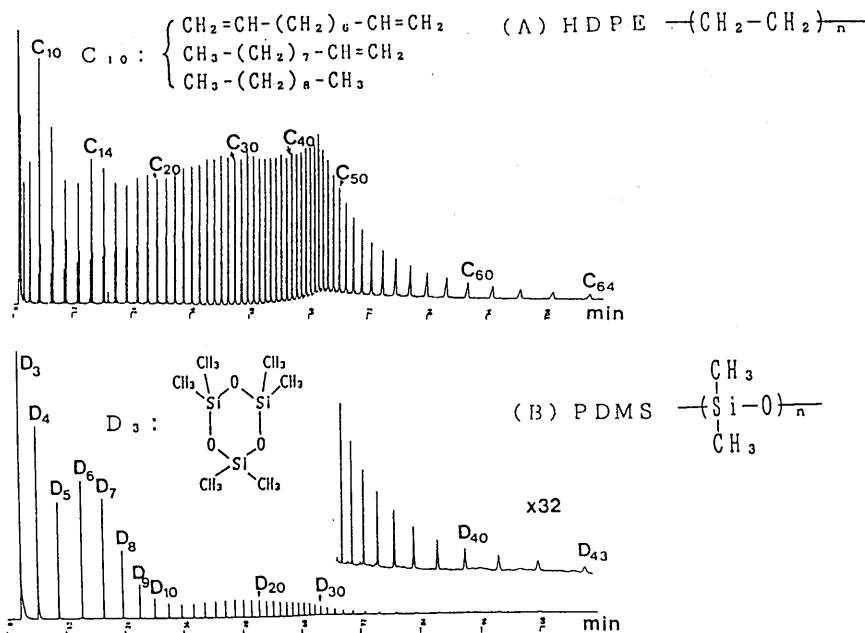


図5. アルミニウム被覆のFSCCで分離した高分子のパイログラム

(A): 高密度ポリエチレン[HDPE]; (B): ポリジメチルシロキサン[PDMS]
 試料量: 約 0.1mg; 熱分解温度: 600°C; 分離カラム: Al被覆FSCC
 [0.25 mm i.d. x 25 m, 0.1 μmジメチルシリコン(OV-101)];
 カラム温度: 40~350°C(5°C/min)
 [S. Fujimoto, H. Ohtani, K. Yamagiwa, S. Tsuge: *J. High Resol. Chromatogr.*, 13, 397(1990)]

なって極性化合物の分離でもFSCCに肉薄するか、あるいはそれを凌駕する性能を有するステンレスキャピラリーカラムが開発され、Py-GC に早くも活用され始めている。Golay の時代（1950年代）と異なっているのは、近年の新素材や集積回路などの飛躍的な進歩を支えてきた諸技術の一つである、化学蒸着法（Chemical Vapor Deposition : CVD）などの技術進歩により、当時では全く不可能であった金属キャピラリー内壁の不活性ガラス化処理や不活性合金化処理などが、自在に行えるようになったことである。この分離カラムが Py-GCの一層の高性能化に寄与することが予想される。

以上述べてきたGC用キャピラリーカラムの開発経過を表3に、まとめて示した。Golay に始まった金属キャピラリーカラムが最近になって、発展的に見直されたことは、GCの分離カラムの変遷にも、技術進歩に促された「温故知新」が当てはまっていることを物語っている。

3.2. GCに用いられる固定相液体の変遷

ここで、GC分離における選択性の鍵を握る固定相液体（液相）をめぐる最近の動向を見ておこう。図6に、無極性液相の標準とされるスクアラン（ $C_{30}H_{62}$ の分岐構造をもつ飽和炭化水素）と強極性液相の代表でもあるTCEP（テトラシアノエトキシプロパン）の中間の極性をもつ23種類の比較的よく用いられている液相を、相対極性（Mc-Reynold's Constant）の順に配列した。充填カラムが全盛の時代には、これらを含む、200種類を超える液相が分離対象物質の極性に依じて、使い分けられてきた。しかしながら、液相を保持する内壁が著しく化学的に不活性なFSCCに分離カラムの主体が移行してからは、液相は図中で右側に化合物名称と化学構造を示したシリコン系を中心とする5種類に、ほぼ使用が限定されてきている。さらに、通常のGC分析の95%程度までは、かなりの極性をもった化合物を含む試料系についても、熱安定性に優れ、試料成分をほぼ沸点順に分離・溶出するポリジメチルシロキサンあるいは5%フェ

表3. GC用キャピラリーカラムの開発経過と特徴

年代	新しい技術	材質	開発を求めるニーズ	契機となった事項	問題点
- 1957	Golay の中空キャピラリーの提唱	金属(ステンレス、鉄など)	GC分離の高性能化	GC分離の理論的考察	極性化合物への不適合
- 1959	Desty等のガラスキャピラリーの開発	軟質ガラス	極性化合物への適用	ガラスキャピラリーの機械的強度	脆弱性、高極性化合物
- 1979	DandeneauとZerenerの溶融シリカキャピラリーの開発	溶融シリカ (高純度石英)	高極性化合物への適用	光ファイバー技術	温度限界(350℃) 機械的強度
- 1986	LipskyらのAl被覆した溶融シリカキャピラリーの開発	溶融シリカ (高純度石英)	温度限界の向上	シリカ被覆→アルミ被覆	熱衝撃に対する弱さ
- 1988~	Takayamaらの金属キャピラリーの開発とフロンティアでの実用化	大型不活性ステンレス	温度限界と機械的強度の向上	表面処理技術の向上 (CVDなど)	磁場型MSへの直結

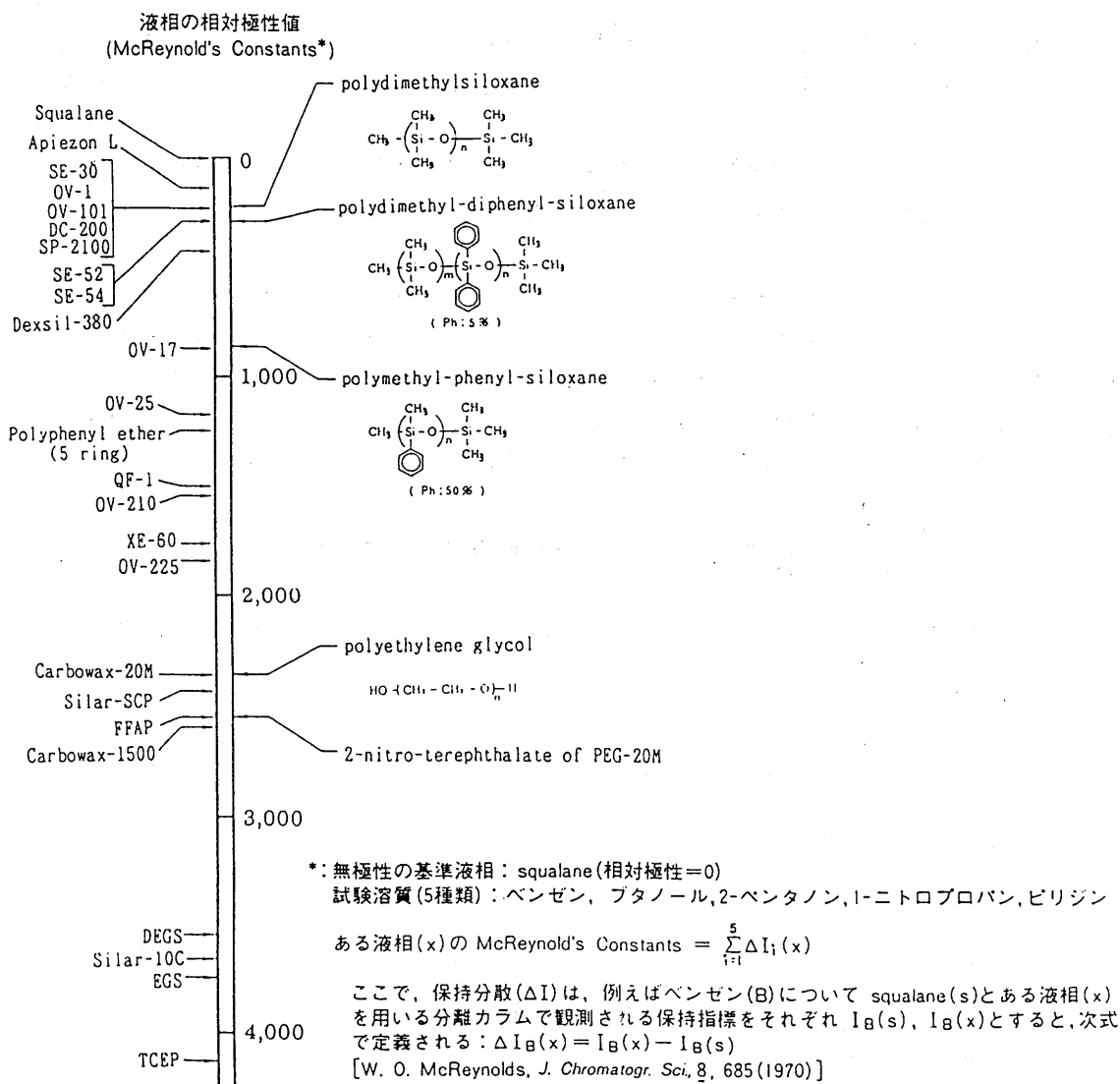


図6. GCに用いられる固定相液体の化学構造と相対極性

[柘植 新: 分析化学データブック(第4版)、日本分析化学会編、丸善(1994) 63]

ニルのポリジメチルジフェニルシロキサンを液相として用いる分離カラム一本で、十分処理できる。このように、化学的に不活性なキャピラリーカラムで必要とされるGC用液相の種類が激減したことは、GC分析に際して不可欠であった、かなり年数を要する経験と「感」が必要であった”適性液相の選択”から、分析者を基本的には開放したのみならず、実験室間でのGCによる測定データの相互比較を著しく容易にした。

3.3. パイログラム上のピークの検出・同定

パイログラムは通常、試料の熱分解によって生成した多くの成分のピーク群から構成されている。構造既知の高分子試料などの場合には、その熱分解機構から予想され

る成分や、従来すでに報告されている信頼性のあるパイログラム上のピーク成分の保持値の比較などから、観測したパイログラム上の主な成分ピークについてはある程度の推定を行なうことができる。しかしながら、未知試料について得られるパイログラム上のピークは、それらの保持データを保持指標などに換算すれば、当該ピーク成分のおおよその沸点などを推定することはできるが、一義的な同定をすることは困難である。

一方、GCでは、水素炎イオン化検出器(FID)に代表される汎用検出器に加えて、各種の選択的検出器が活用できる。表4に、GCに用いられる主な検出器とそれらの諸特性をまとめて示した。この表に示した選択的な検出器のうち、高分子のPy-GCでは、硫黄またはリンを含む化合物に選択性をもつ炎光光度検出器(FPD)および窒素またはリンを含む化合物に選択性をもつ熱イオン化検出器[FTD(またはNPD)]がパイログ

表4. 実用化されているGC用検出器の諸特徴*

検出器の名称	検出可能な化合物	最小検出量 (pg) ^a	直線範囲
[汎用検出器]			
熱伝導度検出器 (TCD) (Thermal Conductivity D.)	キャリアーガス以外	1,000	10 ⁶
水素炎イオン化検出器 (FID) (Flame Ionization D.)	有機化合物一般	50	10 ⁶
ヘリウムイオン化検出器 (HID) (Helium Ionization D.)	He 以外	10	10 ⁴
光イオン化検出器 (PID) (Photo Ionization D.)	無機・有機化合物一般 (特に不飽和化合物)	50	10 ⁶
[選択的検出器]			
電子捕獲型検出器 (ECD) (Electron Capture D.)	有機ハロゲン, 有機金属	0.1	10 ³
炎光光度検出器 (FPD) (Flame Photometric D.)	硫黄-, 燐-, 錫-化合物	10	10 ³
窒素・燐検出器 (NPD) ^b (Nitrogen Phosphorous D.)	窒素-, 燐-化合物	1	10 ⁵
電気伝導度検出器 (ELCD) ^c (Electric Conductivity D.)	ハロゲン-, 硫黄-, 窒素-化合物	5	10 ⁶
表面イオン化検出器 (SID) (Surface Ionization D.)	3級アミンなど	0.5	10 ⁴
酸化・還元化学発光検出器 (RCD) ^d (Redox Chemiluminescence D.)	窒素-, 酸素-, イオウ-化合物	100	10 ⁴
酸素感応 FID (O-FID) (Oxygen Specific FID)	酸素化合物	100	10 ⁵
[複合検出システム]			
GC-質量分析 (GC-MS)	キャリアーガス以外	10	10 ⁶
GC-フーリエ変換 IR (GC-FTIR)	IR 吸収のある化合物一般	5,000	10 ³
GC-原子発光検出 (GC-AED)	キャリアーガス以外	10	10 ⁴

a : 最小検出量は最適条件下での目安値。

b : NPD は別名 FTD (Flame Thermoionic D.) と呼ばれる。

c : ELCD は別名 HALL-Detector と呼ばれる。

d : RCD は別名 SCD (Sulfur Chemiluminescence D.) と呼ばれる。

* 柘植 新 : 分析化学データブック(第4版)、日本分析化学会編、丸善(1994) 64.

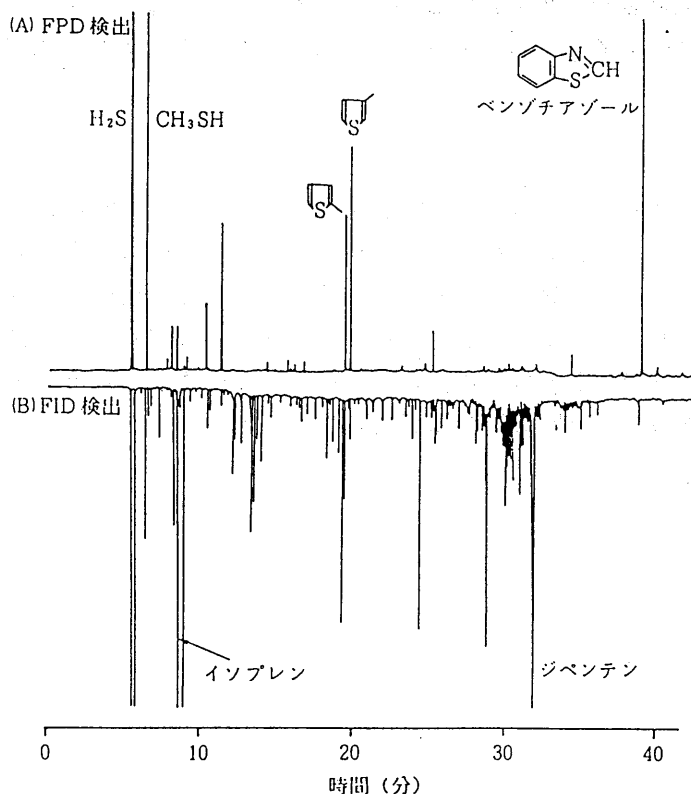


図7. FID および FPD同時検出による加硫ゴムのパイログラム

(A): FPD検出(Sモード)によるパイログラム; (B): FID検出によるパイログラム
 試料: 硫黄加硫した天然ゴム(約 0.3 mg); 熱分解温度: 630°C; 分離カラム:
 FSCC(0.2 mm i.d. x 50 m, 架橋型ポリジメチルシロキサン); カラム温度:
 0~280°C (4°C/min)
 [H. Nakagawa, S. Tsuge, K. Murakami: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 10, 31(1986)]

ラム上のピーク同定の有効な補助手段として、よく用いられている。図7に、FID と FPD の同時検出を硫黄加硫した天然ゴムのPy-GCに適用した例を示した。FID検出ではゴムの主成分を反映する複雑な炭化水素ピーク群に埋もれて、判然としなかった加硫促進剤や硫黄の橋架け構造を反映する微量の含硫黄成分のピークが、FPD検出によるパイログラム上では、はっきりと選択的に検出されていることがわかる。

しかしながら、上述してきたピーク「同定法」でもなお一義的なピーク同定をすることは原理的に困難である。パイログラム上の成分ピークの厳密な同定に近づくには、最近目覚ましく進歩し実用的にも広く普及している、質量分析法(MS)やフーリエ変換赤外分光法(FTIR)などの分子スペクトル法を組み入れた、Py-GC-MSあるいはPy-GC-FTIRや、さらに最近実用化された原子発光検出器(AED)を利用するPy-GC-AEDなどの複合分析法を活用することが、最も有効である。筆者らは、これまでの高分子分析の研究に於いて、GC-MSには測り知れない程お世話になってきたが、ごく最近になって、先に図1で示したこれまでのPyGC測定システムに、異性体の識別や官能基別の検出を可能にするFTIRおよび、GCで取り扱う殆どの化合物の構成元素(C, H, N, O, S, P, Cl

,F,Br など) 別の同時検出を可能にする AEDなどを、新たに導入して、システムの性能向上をさらに進めているところであり、GCの進歩の利用は果てしなく続くようである。

4. おわりに

本稿では、高分子分析への応用という視点から、ほぼ「熟成の域に達している」と久しく云われてきたGCが、ごく最近だけに限ってみても、なお目覚ましい進展を遂げてきていることを、その分離カラムと検出・同定法を中心に概観してきた。そして、最近のGCの歴史を敷衍して、「まだまだ私共の分野にも利用させて戴くことのできる、新しい進歩が期待できるはずだ」と虫のいいことを考えている。ともかく、これまで恩恵に浴したGCの不断の進歩に感謝しつつ、筆を置きたい。

我が国におけるガスクロマトグラフィの歴史

島津製作所 齋藤 寿

1952年に分配ガスクロマトグラフィに関する最初の報告が A.T.James と A.J.P.Martin によってなされてから、40年以上が経過しているが、その間のガスクロマトグラフィの発展は著しいものがある。現在では、分離分析にはガスクロマトグラフ (GC) は、なくてはならない装置といっても過言ではない程普及している。これはガスクロマトグラフィが他の分析手法と比較して、分離能、感度、操作性等の点で優れていたためといえる。

1) ガスクロマトグラフィの幕開け

ここで少しクロマトグラフィの歴史を振り返ってみよう。クロマトグラフィの歴史は古く、当時、ロシアの植物学者であった M.S.Tswett が、混合植物色素をこの手法を用いて初めて分離した1906年(明治39年)までさかのぼる事になる。これは、吸着物質が詰まった管の上端から混合植物色素を入れ、ついで溶媒を流すと、溶媒の流れとともに各色素が管中を違った速度で移動し、それぞれ別々の位置に色素のバンドができ、混合色素を分離したというものである。しかし、この方法は長らく無視され、1941年になって A.J.P.Martin と R.L.M.Synge により液体を固定相とする方法(液-液クロマトグラフィ)が開発された。この時、Martin 等は、すでに移動相に液体を用いず、ガス体を使用する気-液クロマトグラフィの有用性、すなわち、ガスクロマトグラフィの有用性について示唆したけれども、その後、数年間、誰も注目せず、再び彼ら自身により試みられることになった。

1952年に Martin は、James とともに、初めて気-液クロマトグラフィを用い低級脂肪酸の分離定量を試みた。これがガスクロマトグラフィの幕開けといえる。

Martin 等の考案した装置は、キャリアーガスに窒素を用い、検出器として自動滴定を利用している。

2) 最初の市販ガスクロマトグラフ

海外：1952年の James と Martin の報告以降、チェコスロバキヤの Janak, イギリスの Desty, Ray といった研究者達によって、手製の装置によって研究が進められた。装置面では、1954年に N.H.Ray が、今日のガスクロマトグラフの原型ともいえる、検出器に熱伝導度セルを用いた装置を考案している。

この Ray の報告のわずか1年後の1955年には、すでに、アメリカの3社、Burrell 社、Perkin Elmer 社、Podbielniak 社より最初の市販ガスクロマトグラフが導入されている。Perkin Elmer (パーキンエルマー) 社のモデル154は、熱伝導検出器(サーミスター)を備え、カラム槽は空気浴で150Cまで加熱できるようになっていた。

1956年の Pittsburgh Conference では、上記3社に加え、Beckman 社と、Fisher

Scientific 社の 2 社が新たに加わった。

国内：日本国内の状況はどうかといえば、1956年（昭和31年）の見本市に初めて上述のパーキンエルマー社製のもが展示され、これらのうち1台は九州大学、工学部工業化学科に、もう一台は大日本セルロイド堺工場研究室に納入されたばかりといった状況であった。

国産のガスクロマトグラフとしては、同年、1956年（昭和31年）2月に、島津製作所が丸善石油株式会社中央研究所からの発注によって、同研究所の協力を得て製作し、納入したガスクロマトグラフが、国産第一号である。

翌年の1957年（昭和32年）4月の東京大学で開催された日本化学会に島津製作所よりガスクロマトグラフGC-1Aが展示され好評を得た。これが国産第一号の市販汎用ガスクロマトグラフといえる。この年の10月には、10台のGC-1Aが市場に出荷された。検出器は熱伝導度検出器（TCD）である。

翌年の1958年（昭和33年）7月には、島津製作所よりデュアルカラム流路を世界で初めて採用した普及型ガスクロマトグラフGC-2Aが日本分析化学会近畿支部主催の分析講習会に出品された。また、日立製作所が市販ガスクロマトグラフKGL-1をこの年（1958年）に発表している。この年の後半になって、国内メーカー数社が参入している。

このように、日本における国産第一号の市販ガスクロマトグラフが1956年（昭和31年）と、Martin等の発表からわずか4年後で、その後の装置の普及も比較的早く、海外での状況と比べても、それ程差がなかったことは特筆すべきことと思われる。

その後、国内では、普及型ガスクロマトグラフが、次々と市場に投入された。1963年には、まだ世界にも珍しかった多段昇温ガスクロマトグラフ法ができ、4種類の検出器を同時装着が可能で、自動分取装置、熱分解装置、プレカット装置等がつけられる多機能ガスクロマトグラフ（島津製作所GC-1C）が開発されている。ガスクロマトグラフは、その後、さらに性能を向上していくとともに、コンパクト化していき、コンピュータ化につながって行く。その間にオートサンプラーが製品化され、自動化が進むことになる。

3) 新しい検出器の出現

1960年以降になると、カラムの分離効率に関する理論も進展し、充填剤の開発も進みガスクロマトグラフの応用範囲も広がっていった。この発展の最も重要な要因の一つとして、それまでの熱伝導度検出器（TCD）に加え、水素イオン化検出器（FID）、アルゴンイオン化検出器（AID）、電子捕獲検出器（ECD）などの新たな高感度検出器が出現したことがあげられる。

水素炎イオン化検出器（FID）は、海外では、1958年にアルゴンイオン化検出器（AID）とほぼ同時に市場に導入されているが、国内では、1959年に島津製作所によっ

て最初に国産化されている。FIDは、1960年の前半には、島津製作所に加え、柳本製作所、日立製作所、日本電子から製品化され普及していった。ECD、熱イオン化検出器(FID)といった、今日でもよく使用されている選択性検出器もこの時期に、国産化されている。炎光光度検出器(FPD)は、それらより遅れ、1971年に島津製作所により国産化されている。

これらの検出器のうち特にECD、FPDは、その後、1970年代の残留農薬、PCB、悪臭等の公害、環境問題と関連して、おおいに活躍することになる。

また、その後、各種の新しい検出器が開発されて行く。

4) キャピラリーカラムの出現

また、1957年(昭和32年)にGolayにより理論的に導き出されたキャピラリーカラムは、1959年(昭和34年)には、既に、FIDを装備したガスクロマトグラフに組み込まれ、パーキンエルマー社(モデル154)、F&M Scientific社(モデル202GC)から市販された。

日本国内では、日立製作所が1962年にキャピラリーカラム(Golayカラム)を取り付けたFID付きガスクロマトグラフ(KGL-2A)を発表している。国内では、当時Golayカラム(ゴーレーカラム)とも呼ばれ、その高分離能が注目されたが、特許があり、他の国内メーカーが自由に使用できなかったこと、カラム負荷量が小さいため微量成分の検出には不向きであること、カラム材質が金属であるためカラム内面が比較的活性であることなどから、石油化学等の一部の分野を除いてあまり普及しなかった。このキャピラリーカラムは、その後、1960年後半からヨーロッパを中心にガラスを材質としたガラスキャピラリーカラムに関する研究が盛んに行われた。日本においてもゴーレーカラムの特許が切れ、国内唯一のガラスキャピラリーを製造するガラス延伸機GDM-1Aが島津製作所により製品化されたこともあり、1970年前半からガラスキャピラリーカラムがある程度扱われるようになった。しかしながら、材質がガラスであるため折れやすいという操作上の問題があり、キャピラリーカラムの本格的普及は、1979年にR.Dandenneau等により報告された、柔軟性があり、内面が不活性であるという画期的なキャピラリーカラムであるフューズドシリカキャピラリーカラムの出現を待たなければならなかった。1980年には国産のフューズドシリカキャピラリーカラムも現れ、キャピラリーガスクロマトグラフィが急速に発展していくことになる。また、化学結合タイプの液相をもつキャピラリーカラムの出現もキャピラリーGCの発展に大きく寄与している。これらの発展に対応してガスクロマトグラフもキャピラリーカラムの性能を充分発揮できるようなものが開発されていくことになる。

1975年には、ガラスキャピラリーカラム用に設計された超小型ガスクロマトグラフGC-mini-1が島津製作所から市販された。このあたりから、従来の充填カラムからキャピラリーカラムを中心としたガスクロマトグラフへと移行していく動きがみられる。

5) コンピュータガスクロマトグラフ. 周辺機器

ガスクロマトグラフは1960年の後半から1970年前半にかけて、モジュラータイプ、オールガラス流路タイプ等、各社から次々と新しいモデルが発表された。そのなかには試料導入部、カラム、検出器を1つのユニットにまとめ、最高4個のユニットを1台の装置に任意に着脱できるように構成され、クロスコンタミネーションを防ぐようにしたモデルもある。(1971年、島津製作所、GC-4BM)

GC用液体用自動試料導入装置(オートサンプラー)は、1969年にHP社製のものが輸入されている。国産品は、1973年に島津製作所よりGC-6A用として発表されている。その後、各モデルに対応したオートサンプラーが開発され、自動化、省力化に貢献している。

1970年後半になると装置のマイコン化の動きが出てくる。1978年には、マイクロコンピュータ制御により自動分析ができるコンピュータガスクロマトグラフGC-R1Aが島津より発表された。これは、試料に応じカラムや検出器の温度、あるいは検出器の選定など数項目にわたる分析条件を、あらかじめファイルに設定しておけば、あとは押しボタン一つで本体の操作からデータ処理までできるというものである。

データ処理関係では、1969年(昭和44年)に島津製作所よりデジタルインテグレーターITG-1Aが発表された。その後数種のモデルが次々と開発され、インテグレーターが広く使用されるようになっていく。1978年(昭和53年)には、従来、クロマトグラムは記録計で、成分名、含有量、分析条件などの計算データはデータ処理で、それぞれ別の記録紙に記録されていたものを、分析結果が1枚の記録紙にプリントできるデータ処理装置クロマトパックC-R1Aが開発された。(島津製作所)その後、クロマトグラムの記憶、再解析等の機能が取り込まれ広く普及していくことになる。最近ではパーソナルコンピュータを用いたタイプも使用されている。

6) 最近のガスクロマトグラフ

先に述べたようにフューズドシリカキャピラリーの出現により、キャピラリーGCの需要が急激に拡大してきたことにより、最近のガスクロマトグラフはキャピラリーカラムの使用を主体にした装置になっている。またキャピラリーカラム用の各種試料注入ユニットも開発されている。この中で特に注目しなければならないのは、キャピラリーカラム用のキャリアガス流量制御機能である。従来、機械的に制御していたものに代わって、流量センサー、圧力センサーを用いた電子式フローコントローラーが新たに開発され、それを組み込んだキャピラリーガスクロマトグラフGC-17Aが1992年に島津製作所により製品化されている。このガスクロマトグラフは、キャリアガス流量、圧力、線速度のデジタル設定だけでなく、世界に先駆けスプリット比のデジタル設定が可能となっている。また、最近では、検出器用ガスもデジタル設定可能になっている。最近、海外製品の中にも同様な機能をもつガスクロマトグラフがでてくる。今後はこの種のガスクロマトグラフが主流になっていくものと思われる。

7) ガスクロマトグラフの年表

日本分析機器工業会三十周年記念誌 (社団法人日本分析機器工業会、平成2年) より引用

ガスクロマトグラフ		ガスクロマトグラフ	
		45	子膜用, GC法): 柳本製作所
1955年	1956・GC用熱伝導度検出器 (TCD): 島津製作所		1971・GC用フレームホットメトリック検出器 (FPD): 島津製作所
昭30	1956・ガスクロマトグラフ: 島津製作所		1971・アルコールメータ (AL-71F) (FID, 記録式飲酒検知器): 柳本製作所
	1957・ガスクロマトグラフ (GC-1A) [量産商品]: 島津製作所		1971・ガスクロマトグラフ (JGC-20K) (FID, TCD, ECD, FTD, EPD): 日本電子
	1958・ガスクロマトグラフ (KGL-1): 日立製作所		1971・ダブルオープンガスクロマトグラフ: 日立製作所
	1958・ガスクロマトグラフ (GC-2A) [デュアルカラム, デュアル流路]: 島津製作所		1973・非メタン炭化水素計 (HCM-3A): 島津製作所
	1959・GC用水素炎イオン化検出器 (FID): 島津製作所		1973・オートサンプラー付ガスクロマトグラフ (GC-6A/AOC-6): 島津製作所
	1959・昇温ガスクロマトグラフ (GCG-500): 柳本製作所		1974・ガスクロマトグラフ (5830A) [データ処理機能内蔵, 輸入品]: YHP/HP社
1960年	1960・プロセスガスクロマトグラフ (GCP-A): 島津製作所		1974・GC用ホール電気伝導度検出器 [窒素, 硫黄, ハロゲン検出, 輸入品]: アステック/Tracor
昭35	1960・ガスクロマトグラフ (GCG-1) [水素炎イオン化検出器 GC]: 柳本製作所		1974・ヘリウムイオン化検出器付自動ガスクロマトグラフ (AG-100H): 柳本製作所
	1962・ガスクロマトグラフ (KGL-2A) [Golayカラム, FID]: 日立製作所	1975年	1974・ガラスキャピラリーカラム: 日立製作所
	1963・ガスクロマトグラフ (GC-1C) [多機能 GC, 3検出器, 自動分取]: 島津製作所	昭50	1975・超小形ガスクロマトグラフ (GC-mini 1) [超小形, キャピラリーカラム]: 島津製作所
	1963・分取ガスクロマトグラフ (GC-10A): 島津製作所		1975・キャピラリーカラム (G-SCOT) [Support Coated Tubular Column]: ガスクロ工業
	1964・GC用エレクトロンキャプチャ検出器 (ECD): 島津製作所		1975・スチームクロマトグラフ (701SSC-1) [スチームガスキャリアー方式]: 大倉理研
1965年	1965・ガスクロマトグラフ (JGC-920) (FID, TCD, ECD, MCS, MTCD, ArID): 日本電子		1976・ガスクロマトグラフ (350) [保温スプリット付キャピラリーカラム専用 GC]: ガスクロ工業
昭40	1965・GC用フレームサーミオニック検出器 (FTD): 島津製作所		1977・ガソリン分析計 (GB-1A) 島津, 柳本他
	1965・ガスクロマトグラフ (GC-3A, -4A) [小形単機能化]: 島津製作所		1978・ガスクロマトグラフ (GC-7A/GC-RIA) [コンピュータ制御, データ処理]: 島津製作所
	1966・ガスクロマトグラフ [TCD, FID, FPD, ECD採用, 輸入品]: アムコ/マイクロテック社		1978・自動臭気分析装置 (AOA-1A) [自動分析計]: 島津製作所
	1967・LPG分析装置: 島津, 日立, 柳本, 東洋科学産業他		1978・ガスクロマトグラフ (COS-GC) [ICカード, 分析及び運転条件自動設定可]: 島津製作所
	1969・GC用オートサンプラー (7670) [輸入品]: YHP/HP社		1978・ガスクロマトグラフ (G-180) [非放射線形 ECD搭載]: 柳本製作所
	1969・ガスクロマトグラフ (GC-5A) [オールガラス化流路]: 島津製作所		1978・溶存ガス分離導入分析装置 (DGA-MU) (GC法によるガス分析): ガスクロ工業
1970年	1970・差圧式ガス透過率測定装置 (GTR-10) [高分	1980年	1979・金属中 O・N・H 同時分析装置 (EMGA-1300) [熱分解, GC-TCD法]: 堀場製作所
		昭55	1979・ガスクロマトグラフ (663) [マイコン内蔵, データ処理内蔵]: 日立製作所
			1980・フェーズドシリカキャピラリーカラム: ガスクロ工業
			1981・ガスクロマトグラフ (GC-9A) [ホストコンピュータとのネットワーク可能]: 島津製作所
			1981・全自動ヘッドスペース濃縮導入装置 (GC用): ガスクロ工業
			1981・コールドトラップシステム [キャピラリーカラ

ガスクロマトグラフ		ガスクロマトグラフ	
	ムのクライオフォーカシング装置) : ガスクロ工業 1981・GC用光イオン化検出器 (PID) : 日立製作所 1982・GC用光イオン化検出器 (PID) : 島津製作所 1982・ヘッドスペース分析システム (HSS-1A) (トリハロメタン分析システム) : 島津製作所 1982・化学結合型フューズシリカキャピラリーカラム (液相固定化) : ガスクロ工業	1987・シンナー計 (PG-02) [専用器, 警察庁採用] : 柳本製作所 1987・マイクロセンサガス分析計 (M-200) [シリコン微細加工技術応用] : 川鉄商事/日本タイヤ 1988・等圧式ガス透過率測定装置 (同圧式 GC 法) : ガスクロ工業 1989・GC用原子発光検出器 (5921 A) (輸入品) : 横河電機/HP社	
1985年 昭60	1985・GC用ヘッドスペースサンプラー (19395 A) (揮発成分測定, 輸入品) : 横河電機/HP社 1985・GC用表面電離検出器 (SID) : 島津製作所 1986・GC用 FT-IR 検出器 (5965 A) (輸入品) : 横河電機/HP社 1986・ガスクロマトグラフ (GC-15/16A) [CRT表示システム GC, BASIC] : 島津製作所	1990年 平2	1992. ガスクロマトグラフ (GC-17A) [キャピラリー、電子フロコン搭載] : 島津製作所

8) 参考資料

1. Leslie S. Ettre LC/GC, Volume 8, Number 9. (1990)
2. 島津製作所史、(昭和42年)
3. 島津製作所110年史 (昭和60年)
4. 日本分析機器工業会三十周年記念誌、(社団法人 日本分析機器工業会 平成2年)

香料は揮発性の高い化合物の複雑な集合体でありますからガスクロの分析対象として最適であり、香料業界は研究開発や品質管理においてこの分析手法から大きな恩恵を享受しているのであります。

本来ならば天然物分析を含め「香気分析とガスクロマトグラフィー」としたいところではありますが、後にご説明致します如く、そのタイトルは余計不適切でありまして、結局のところ、この表題は「香料業界における分析とガスクロマトグラフィー」という意味でありますことをご了承下さいませようお願い致します。

香料とは食品、化粧品、医薬品その他諸々のものに香気を付与する目的で人間が作り出すものでありまして、その分析に要するひとつひとつの技術についてこの分科会でお話するほど科学的なものは含んでおりませんが、複雑な組成物を全体的に把握しなければならぬという特殊性は他の分野にないもので、皆様のご参考になるものを含んでいると考えられます。

思いつくままに香料業界の特殊性を抜き出していきますと脈絡のないお話しになってしまいますが、今回は試料の性質、検出器、試料採取・導入法、保持時間の管理、今後の展望といった順で進んで参りたいと思います。

《試料の性質、分離能のこと》

一般の化学品は最終製品に近付けば近づくほど純度が高くなりますが、香料の場合は全く逆で、単一成分ないし、それに近い単純組成の原料に始まり、最終品に近づくほど複雑な組成になります。言葉を代えれば、きたなくなるのでありまして、組成が複雑になればなるほど製品としての香料はグレードの高いものとなるから困ったものであります。

香料作りの人間が手本にしております天然花やそれから採取される天然精油はその最たるもので、それを分画し、成分を分画すればするほど、その下からそれまで見えなかった新たな細かい成分が湧いて出て、その成分数は無限ではないかと思わせる位であります。

キャピラリーガスクロの出現によっていかに複雑な香料分析においても成分の重複することはなくなるだろうといわれたこともあるのですが、さに非ず。

ごく普通に使用される香料原料であってもその成分数は優に二三千を越え、高砂香料におけるキャピラリーガスクロの標準的な分析時間、約1時間をそのピークの平均的半値幅約0.1分で除してやると600の区分になります(図1)。先程の単品数をそれに当てはめれば1区分当たり数個の化合物が存在することになり、いかなキャピラリーガスクロといえども全領域でこれだけの成分が常に重複する危険性をもっているのであります。

以上の理由から、香料分析において「分離能はもう十分」といえる限界などないよう

に思われますのでこの機会をお借りし、ガスクロ分科会の皆様方により高分離のガスクロ分析法開発をお願いするものであります。

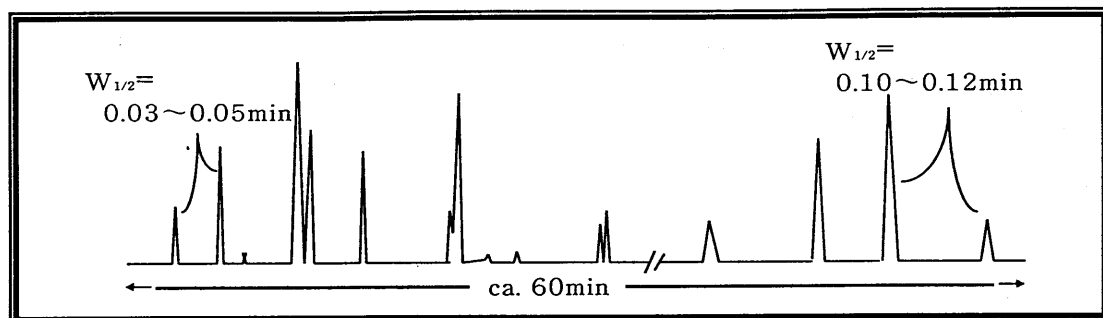


図 1 高砂香料における標準的なキャピラリーガスクロの模式図

《検出器のこと》

クロマト法によって香料の組成物を分離し、様々な検出器を用いてばらばらの化学物質として検出することはできることはご承知の通りであります。

すなわち、TCDの様な汎用検出器、FID、FTD、FPDの様な選択的検出器、また、それらを統合したAED等によって成分の定量分析を行うことができます。しかし、香気成分分析の分野において最も良く利用される効率的な手法はMSとの組み合わせによるGC/MS法でありましょう。これを用いることにより未知組成の試料から定性分析でその組成を明らかにすると同時にそれら成分の定量分析を行うこともできます。

しかし、残念ながら、いかに高等な検出器を用いて分析したとしても、検出できるものはあくまで物質の量でありまして、われわれが本当に知りたい、また、客観的に評価したい「香気」あるいは「におい」そのものの質・量を検出する手段は未だ存在しないのであります。

嗅覚、味覚は視覚、聴覚、触覚と異なり、その質や量を数値表現できていないので、それを機器的に検出できないことは当然であります。

ところが、全く存在しないというのは言い過ぎかもしれません。

なぜなら、香料の世界には独特の「香気検出器」が存在するからであります。それは官能ガスクロ（あるいは嗅ぎガスクロ=Sniffing GC）という手法で、分取ガスクロの応用に当たるものであります（図 2）。

本当の検出器とはいえないのですが、分析カラムの後方、検出器の隣に人間が居り、流路を分岐してTCDやFID等、何らかの検出器によってクロマトグラムを描かせながら、その出現するピーク毎の香気を官能評価し、そのクロマトグラム上に香気について感じたことを記録するものであります。香気評価に経験を積んだ人であれば何ら他の機器の助けを借りなくとも組成物の成分を言い当てることができます。

また、この方法によれば、初めて体験する構造未知の化合物であっても、それが組成物中でどのような位置を占めるものか、即ち、どのような重要度をもった成分であるのかを判断することができます。

また、もうひとつ重要な特徴は、閾値の低い化合物、人間が低濃度で感じ取ることのできる化合物では機器的な検出法が及ばない相対量の少ない試料でも検出できる点にあります。

嗅覚における閾値は%から ppb で、その範囲が 10^6 以上にも及び、検出器が反応しないベースラインを描いている部分でその化合物を感じ取ったり、多量の夾雑物の中に埋没し、クロマトグラム上では判別できない量の成分を識別することもできるのであります。

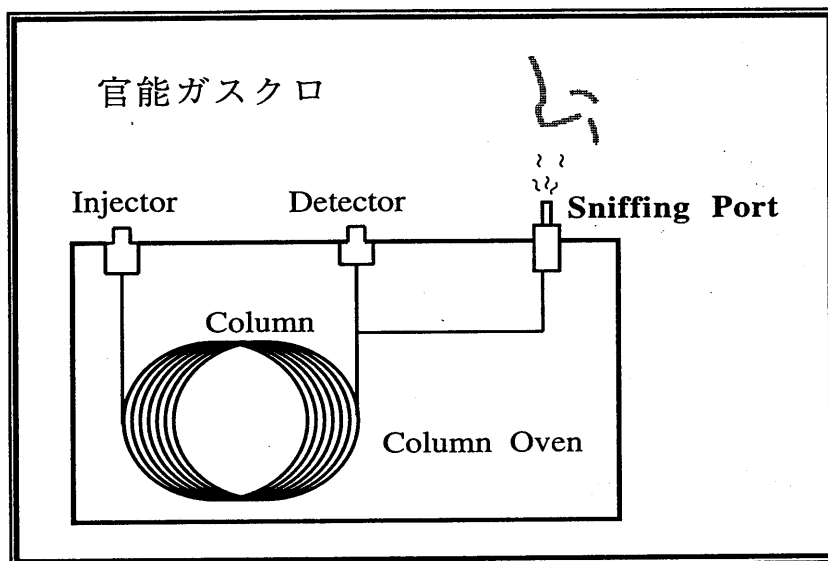


図 2 官能ガスクロ

〈試料採取法のこと〉

植物体の香気成分を分析する時、それが花、葉、実、何を対象とする場合であってもすべて、水とそれに溶解しやすい成分からなるマトリックス中に存在する香気成分を分離濃縮しなければなりません。

香料作りの先輩たちは昔からこれを実践の場に活かしており、われわれはその知恵を分析技術に応用させてもらってきました。

例えば、昔から香料素材として重要視されてきた花の場合、先ず、石油エーテルないしヘキサンで花を抽出して主成分の水、糖分等水溶性成分を除き、脂溶性の成分のみを取り出します。溶媒を濃縮して得られるワックス状の半固体を業界用語で「コンクリート」といいます。この「コンクリート」を多量のエタノール中に加熱溶解し、冷却時、析出するエタノール不溶の炭化水素、多くは植物組織由来のパラフィン炭化水素ではありますが、それをろ別します。ろ液を濃縮して得られるやや粘稠な液体をやはり業界用語で『アブソリュート』といいます。大層な名前ですが、極性物質、非極性物質の両極を除去したために香料製作時、様々な溶媒や他の香料組成物との溶解、混和が容易であることと、香気的最も重要な部分が濃縮されているという意味を兼ね備えた表現であろうと思われます (図 3)。

しかし、溶媒に対する溶解性のみによる成分分画の能力には限界がありますし、香氣成分の濃縮という目的からすれば、不揮発性成分の分離は行われておらず不完全なものであり、さらに、二度の溶媒濃縮によって香氣の最も重要な低沸点成分まで除かれてしまうため品質的に不満なものであります。

そこで、次に考え出されたものが植物の水蒸気蒸留による揮発性成分の濃縮であります。この方法によれば、植物由来の不揮発性成分は完全に除去され、品質の良い素材が得られそうに思われるのですが、残念ながらそうはいきませんでした。

植物は蒸留の間中、水蒸気温度に晒されるため本来植物中に存在しない成分を生じたり、生成する油が多量の水に洗われることによって水溶性の高い成分、即ち、アルコール類を失ったりして本来の植物の香氣とは全く違ったものになってしまいます。この様に香料素材であるアブソリュート、水蒸気蒸留によるオイル等は天然植物の香氣に比較すれば甚だ不満なものであります、今なお香料製作において重要な地位を占めております。

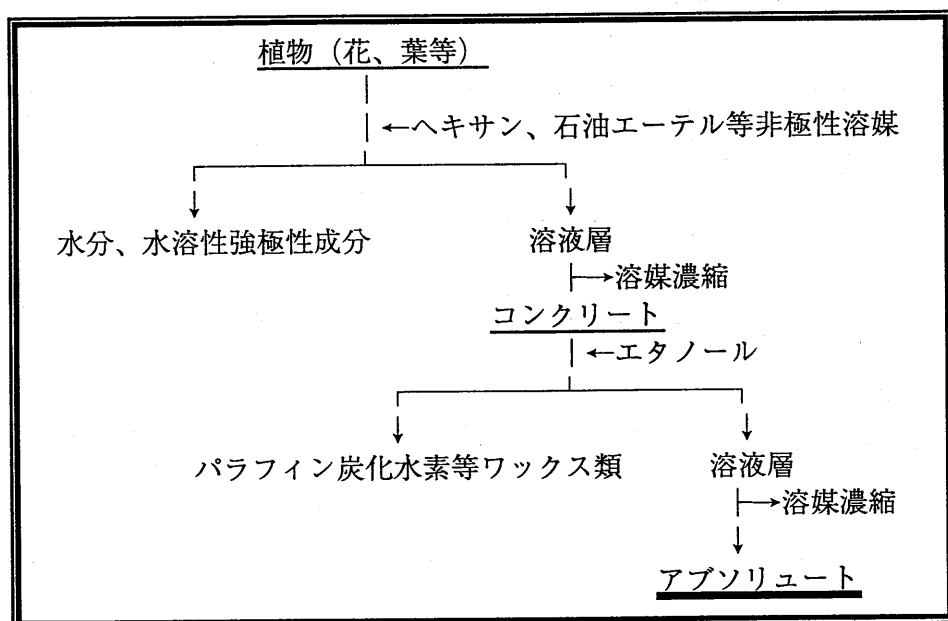


図 3 香料素材の製造法

工業スケールで製造されているこれらのものを購入して成分分析するのは容易であります、本来の植物の香氣を分析、再現しようとする時、われわれ現代人は新たな方法を編み出さなければなりません。

《分析試料採取、導入法のこと》

特殊な場合を除いて香料は液体であることが多く、一般にマイクロシリンジでガスクロに導入されます。これは最も確実で、安心できる方法あり、この点については何も特別なことはありません。

試料導入法の中で香氣成分分析に独特のものが気体の導入でありましょう。

なぜなら、香気は全て気体状態であり、香気の成分をできるだけ忠実に分析するとなれば、われわれが鼻で感じている成分を含む空気そのものをガスクロに導入しなければならぬからであります。

一般にヘッドスペース分析法と呼ばれるこの試料導入法は香料業界以外ではあまり馴染みがないと思われまますので、この点について少し詳しく解説します。

ヘッドスペース分析法にはさまざまバリエーションが存在し、一言で説明することはできませんが、大きく分類するとスタティック法とダイナミック法になります。

前者は容器中に密閉された試料のヘッドスペースガスの一定量を気体のままガスクロに導入するものであり、後者は多量の気体試料から何らかの吸着剤を用いることによって成分を濃縮した後にガスクロへ導入する方法であります。

前者は分析試料の量、形状、温度を正しく制御してやることにより極めて再現性の良いクロマトを与えます。ガスクロに導入する気体量によって分析の感度を調整するので、当然、気体量が多くなればクロマトの先端部においてピークの形状は幅太でだらしく、分離の悪いものとなります。その様な現象を防止するためにインジェクション部やカラム先端を強冷し、分析開始まで揮発成分を狭い範囲にフォーカスしておくという方法も採用されています。

何はさておき、この方法の最大の特徴は複雑なマトリックス中に存在する香気成分を何ら前処理することなく分析できるという点でありまして、香気を付与した様々な最終商品をそのまま比較分析し、品質管理に役立てることが出来ます。最も人間の鼻が感度の高い高揮発性成分において香気異常に係る成分の異常をクロマトによって視覚化し、量的に取り扱うことができるので非常に有効であります。

しかし、試料を一定容量の容器に閉じ込め、全て分析条件を規格化することによって再現性、信頼性を得ているこの方法は、反面、規格化された容器に収容できない試料の香気成分分析には利用できないのであります。

その様なスタティック法の欠点を補うのがダイナミック法であります。

これはエアポンプによって分析対象となる大気を吸着管に導き、有機性ポリマーや活性炭等の吸着剤に大気中の有機物を吸着濃縮し、その後、吸着管からそれらの成分を脱離してガスクロ、GC/MSによって成分分析するものでありますから、試料がどのような形状のものでも対応できますし、極めて希薄な大気試料をも濃縮分析することができます(図4)。

	再現性	感度	機動性
スタティック法	◎	△	×
ダイナミック法	△	◎	◎

図4 スタティック法・ダイナミック法の機能比較

ダイナミック法は公害分析における大気試料捕集のために開発された方法で、われわれ香料業界は香気成分分析において誠に都合の良い分析手段として使わせてもらって

います。

ただし、公害分析の場合は分析対象が終末的化学反应生成物で、比較的丈夫なものであることが多く、吸着剤からの脱離においてかなり強烈な条件を適用しても構いません。すなわち、脱離効率を上げるために高温の熱脱離や臭気の強い溶媒による抽出も可能であります。また、1試料中の分析目的物が少数でありますから選択的検出器を用いることによって圧倒的な環境物質の妨害なく目的物のみを選択的に検出することができます。

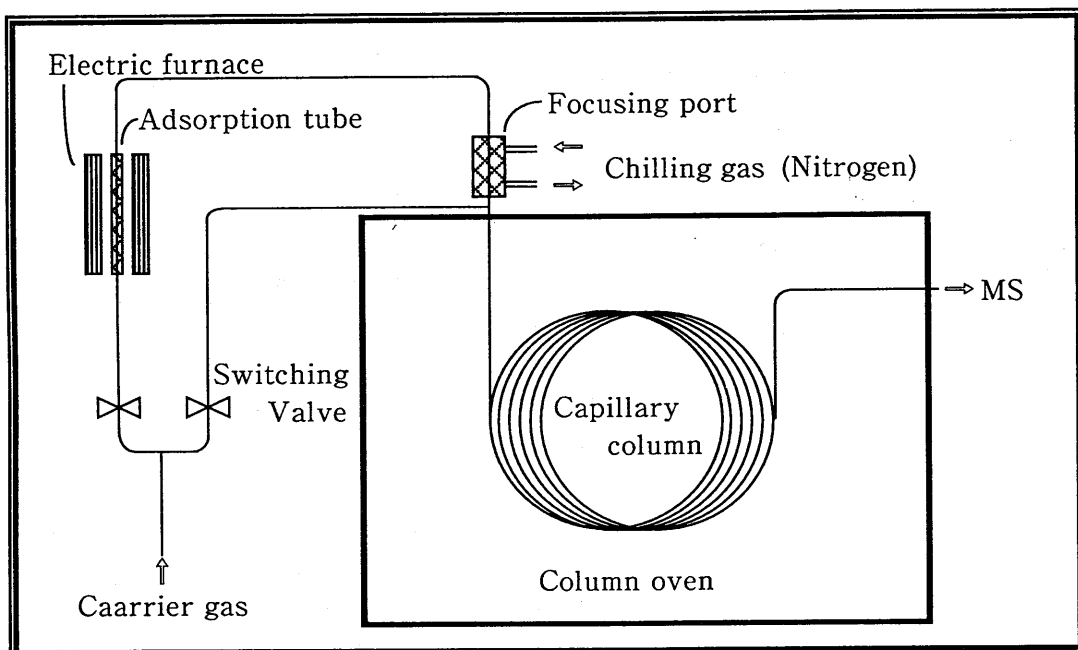


図 5 ダイナミック法/熱脱離によるGC/MS分析

ところが、香気成分の分析においてその様な手段は使えません。なぜなら、香気成分は多種多様な化合物の集合体であって、全体のバランスが重要であり、そのどこかが欠けても正しい香気成分分析とならないからであります。

高砂香料においても様々な脱離条件を試みましたが、有機性の強い香気性成分は吸着剤に強く保持されており、熱脱離において並の温度では脱離しません(図5)。それを無理に脱離させるために温度あげると、植物の発する香気性成分の主体をなすテルペノイドが熱異性化あるいは熱分解してしまいます。

それに何よりも困った問題は、熱脱離によって分析機器に導入された試料が本当に自分の狙っていた香気を有するものだったのかどうか明確でないことであります。

分析結果に基づいて香料を調合した時、期待通りの香気ができれば問題ないのだが、そのように幸福な結果はめったなことでは得られません。そんな時、分析屋は“分析対象を間違えたのではないか”に始まり、吸着捕集法、脱離法、データ解析に至るまで、分析の流れすべてについて疑われてしまうのであります。

最後にたどり着いたのが当り前の低沸点溶媒、主にエチルエーテル、による抽出であ

り、これによれば、さしもの強有機性香気成分も効率良く脱離することができ、かつ、素晴らしいことに、その抽出物の段階で自分の捕集した試料が自分の狙っている香気を有するものであるかどうかを確認することができるようになったのであります（図 6）。

また、その吸着管は外気から遮断しておけば、かなり長期にわたって吸着成分を安定に保持しているので、遠隔地で採取した試料や花の時期外れに抽出し、調香師が香気イメージを確認するための手助けとすることもできます。

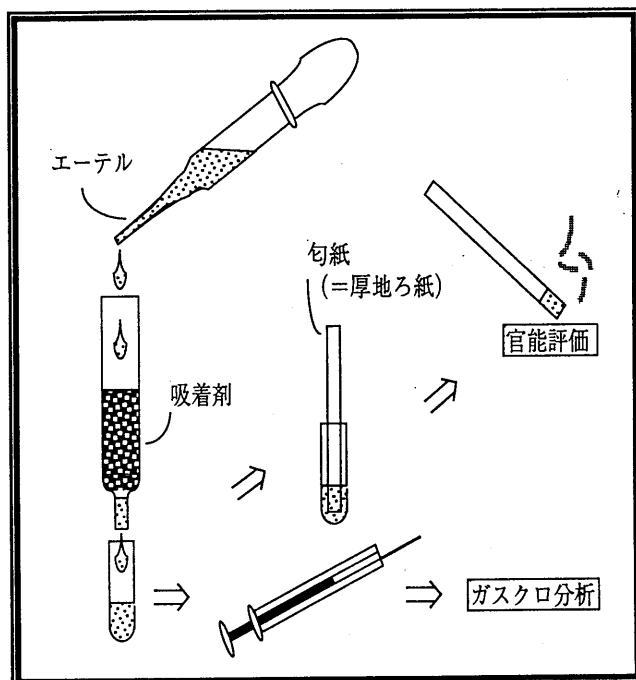


図 6 ダイナミック法／溶媒抽出脱離

そして、この新しいソフトな脱離法による分析結果と過去の熱脱離によるものとを比較した時、背筋の凍る経験をしました。

熱脱離の分析結果において主成分であった化合物が抽出脱離ではほとんど検出されず、その化合物の熱異性化前のものである不安定形の化合物が圧倒的主成分となったのであります。

その後、私共の研究室では花や葉等、植物成分に関する分析において熱脱離法はできるだけ避けるようにしています。

《保持時間の維持について》

ガスクロにおける重要な情報はなんといっても各成分のカラムに対する保持時間でありましょう。

質量分析計と結合し、GC/MSとして使用する場合においても質量スペクトルと保持時間を組み合わせれば既知成分の同定の精度は質量スペクトル単独より格段に高く

なります。

ガスクロを適正に制御しさえすれば現在では極めて高い保持時間再現性が得られるようになりました。

ここで、高砂香料における保持時間調整について紹介致します。

今から20年程前、未だステンレス充填カラムからガラス充填カラムに移行しつつある頃、私共では標準化合物、香料中に量の多少に関係なく100%近い確率で存在する成分、に対する相対保持時間を使用していました。

先程来、私が述べております、香料の一般的な分析時間1時間という条件はこの時代にでき上がったものであります。

ガスクロのハードウェアにしてもやっと保持時間というものが香料成分分析において意味のあるパラメーターとして使える可能性を期待させる程度の再現性を示す様になったばかりであり、また、今でこそ当たり前となっている昇温プログラム可能なガスクロがふんだんにあるわけではありませんでしたから、さまざまな温度に設定した恒温ガスクロによって測定したデータを継ぎはぎ、換算したりしたものであります。

その後、間もなくして昇温プログラムを持ち、オートサンプラーを組み込んだシステムが導入されることによってデータの採取効率、再現性が飛躍的に上昇しました。データ採取は効率的に行われるようになったもののパーソナル・コンピューターなどない時代ですから、データの編集、すなわち、挿入、削除が容易ではありません。

原版	挿入データ	増補版	挿入不可	全面改訂版
0.00 Cccc		0.00 Cccc		0.00 Cccc
	← 0.02 Ffff	0.02 Ffff		0.02 Ffff
0.10 Aaaa		0.10 Aaaa		0.10 Aaaa
	← 0.18 Gggg	0.18 Gggg		0.18 Gggg
	← 0.19 Hhhh	0.19 Hhhh	← 0.19 Eeee	0.19 Hhhh
0.20 Dddd		0.20 Dddd		0.19 Eeee
.....			0.20 Dddd
.....	
1.00 STD		1.00 STD		1.00 STD
.....	

図 7 保持時間表改訂の様子

最初に香料の骨格をなす主要成分の相対保持時間を集計用紙に適当な隙間をおいて配置し、後から測定される化合物のデータを適当な位置にはめ込んでいく。最初に用意していたスペースが埋められてしまい、どこかがそれ以上データ挿入不能となれば

その保持時間表は全面改訂せざるを得ないのであります。すなわち、旧バージョンの込み合っている部分、今後データが増えそうな部分により多くのスペースを割り振りながら、繰り返し、繰り返し表を再構築するのですからその労力は大変なものでありました(図7)。

その後、ガスクロ分析は完全にガラス充填カラムの時代となりましたが、それ以前に構築された保持時間データリストはそのまま踏襲されました。しかし、ガラス充填カラムの時代は短く、その最盛期においても既に次世代のガラス・キャピラリーが併用されていました。

それ以前からステンレス・ゴレイ・カラムも特殊な分野で使用されていたのですが、品質が一定でなく、保持時間を組成分析の物性データとして利用できるほど信頼性の高いものではなかったと記憶しています。

そのような背景から、一定した品質のガラス・キャピラリー・カラムが供給される様になってもそれを“日常業務に利用しようとするのは暴挙だ”という批判を受けたりしたものであります。外径1mm程度の華奢なガラス・キャピラリー・カラムは一見壊れやすそうな不安を与えるのですが、それまでのガラス充填カラムに比べて柔軟性が高いだけむしろ壊れにくく格段に操作性は良かったと確信します。

しかし、これもほんの短期間で終り、1980年頃にはいよいよ現在香料分析の主流となっているフューズドシリカ・キャピラリー・カラムが出現しました。

安定な石英質の表面を持ちながら、どんなに乱暴に扱っても損傷せず、グラファイト製フェラールで締め付けても切断されることのないカラムを見て、それまでガラスの脆さに泣かされていた我々は狂喜したことを今でも鮮明に記憶しています。

物理的に丈夫で、しかも大量生産による品質の一定したカラムが安定供給されたことにより高砂香料における香料分析データは完全にフューズドシリカ・キャピラリーへと転換されました。

時を同じくしてガスクロのハードウェアの性能も大幅に向上し、オートサンプラーの注入再現性は優に偏差2~3%以下をクリア、保持時間にしても1試料60分の全域において楽に日差0.05分以内の再現性が得られるようになったのであります。

このように完璧な条件が整ったところで、いよいよ現在高砂香料において香料分析に使用している保持時間表の構築が開始されました。

その時、保持時間表の構築に当たって、過去の経験から次の様なルールを設定し、特徴を付与することとしました。

第一に保持時間表は標準試料に対する相対値でなく、保持時間そのものを用いる。それによって、いちいちすべての化合物の相対保持時間を計算する煩わしさから解放されるばかりでなく、生の保持時間を使用することによって、現実の分析時間の中におけるそれぞれの成分の出現する位置関係を感覚的に把握し易くなりました。

また、性質の違う化合物の混合物を扱う方であれば必ず体験することではありますが、カラムの汚れや劣化の度合、ガスクロ条件の違いによって生じる保持時間の変動幅は化合物群毎、すなわち極性物質、非極性物質等、化合物の性質によって異なるもの

で、相対値を用いることによってその誤差を消しさることはできないのであります。第二に、上記絶対時間による保持時間データの信頼性を高めるため、ガスクロのハードウェア調整に用いる標準試料は単一化合物でなく、60分の香料分析時間中に均等に分散する一般的な香料成分約20の混合物とする。

第三に上記標準混合物全成分の保持時間の基準値からの偏差が±0.1分以内にならなければ分析を開始しない。

分析カラムは毎日の使用によって少しずつ劣化が進行し、まるで生き物のように一日として同じ状態に止まってくれません。これを追跡するために、オートサンプラーで測定する毎日の試料群の前後には必ず標準混合物を測定してシステムの状態を逐一監視しなければなりません。

日常はカラム表面の不活性化によって保持時間は単純に減少するので、キャリアガス流量を減少させるだけで、保持時間を伸ばす方向へ微調整できます。

ピークの形状が悪く、分離が悪くなり、保持時間の調整がもはや不可能となれば、新しいカラムと交換するのでありますが、この時は日常の操作と異なり、キャリアガス流量のみでなく恒温槽の温度条件、すなわち Initial Temp.、Final Temp.、Program Rate までも変数に加わってくるのですから大変な作業になります(図8)。信頼性の高い全自動ガスクロなしには実行不可能な要求であったと思います。

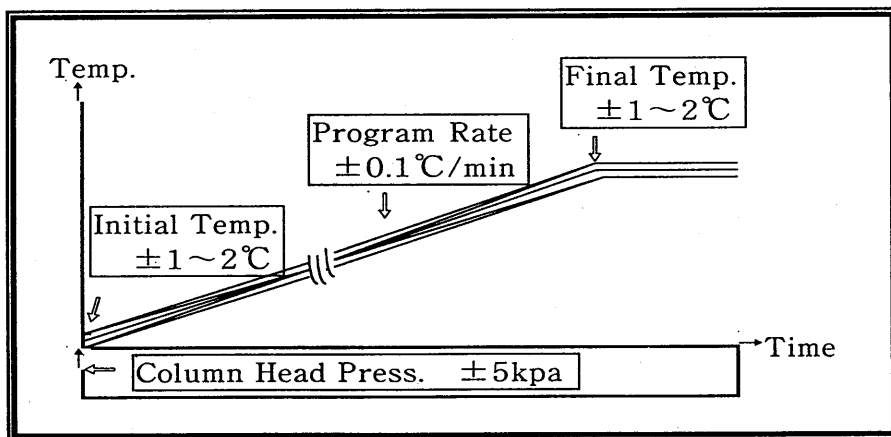


図8 保持時間調整の条件検索

このルールを15年間頑固に守り続けたお陰で、高砂香料のキャピラリー・ガスクロの再現性は極めて高いものとなったといえます。

中には「それだけ保持時間が信頼性の高いデータといえるのであれば、簡単な組成の試料は質量分析計など高等な機器を使わず、ガスクロのみによって分析できるのではないか」と早とちりする人も出てくるのでありますが、これは無理な話といわれています。

最初にご説明した如く、さしものキャピラリー・ガスクロも香料の分析においては一本のピーク中にいくつかの成分が重複している可能性があり、かつ、保持時間というもの、人間で言えば、身長○○○cmの人という程度の情報でしかなく、そのデータ

だけによって群衆の中から個人を特定できるわけがないというのと同様、保持時間情報のみによって未知組成中の単品を同定できるものではないのであります。

15年前、このルールを設定した時に測定したデータと、現在、同じ試料を測定して得られるデータを比べると、ガスクロの装置が変わり、カラムもロットが変わっているに関わらず、全領域で前述の規格は守られています。

私共の研究室では新人教育の一環として新入社員にガスクロ調整・保守を担当させ、メンテナンスの重要さ、困難さを理解してもらうようにしていますが、1台当たり年間3000検体前後の依頼測定を処理しなければならないプレッシャーの下、ややもすると妥協の誘惑に駆られ、先程のルールを守り続けるには大変な意志力を必要とします。真にガスクロ担当者泣かせのルールであります。

そのお陰で、今日、私がここでお話しする中、唯一、高砂香料のガスクロ利用法で独特のもの、自慢できるものとしてこの保持時間維持が挙げられるのであります。

《マルチディメンショナル、二次元クロマトのこと》

最後に当研究室が最近挑戦している新しい分野についてご紹介します。

この十数年間でパックド・カラムからキャピラリー・カラムへ進歩することにより、われわれのクロマト分析のx軸（時間）方向の精度、情報量は格段に改良されました。そして、組成分析結果における成分数はパックド・カラムの時と比較にならないほど多くなったのであります。

しかし、その結果を基に200や300の化合物を調査し、天然精油や花の香気を再現しようとしてもやはり何か欠如しています。

残念ながら、ここに用いた調合原料は天然物と同じでない、即ち、光学活性を有する化合物にあってもその光学異性体組成比を調整することなく、入手可能なものをそのまま調合していたのですから至極当然のことであります。

純粋な光学異性体それぞれの香気が正しく評価された例は未だ少なく、天然物の香気にどれだけ寄与するものかは明らかではありませんが、メントールや1-オクテン-3-オール例からすればそれぞれの体掌体、ラセミ体毎に違った香りを持つ可能性があり、それを取り違えるととんでもない結果になる可能性があります。

そこで、最近、発展の著しい光学活性カラムを用い、天然物中の光学活性化合物の光学異性体組成分析をテーマに取り上げることとなりました。

その結果、同じ平面構造を持つ化合物であっても植物毎に光学異性体組成が異なっており、中にはラセミ体のものまでも存在するなど、様々なバリエーションが存在するため、天然物の成分分析において欠くことのできない分析手段となりそうなことが明らかになってきました。

光学活性カラムによる分析を適用するにはその前段で、化合物をオンラインないしオフラインで単離しなければなりません。今のところ 通常カラムを装備した液クロまたはガスクロで分取した後、光学活性カラムで分析するという手間のかかる方法を採用しています。

この仕事をやりながら、将来、これをオンラインで実行するようになった時、そのシステムを何と呼ぶのだろうかと思われないことが心配になってきました。

中にはこれを多次元とか二次元ガスクロと称している人もあるようですが、2D-FTNMRやGC/MS、フォトダイオードアレー検出器のデータのようにすべてのX軸データがY軸方向へ展開するのと異なり、クロマト分析では薄層クロマトを除き、ガスクロも液クロもX軸上の1点のみがY軸方向へ展開するのでありますから、厳密な意味で多次元になり得ないのであります(図9)。

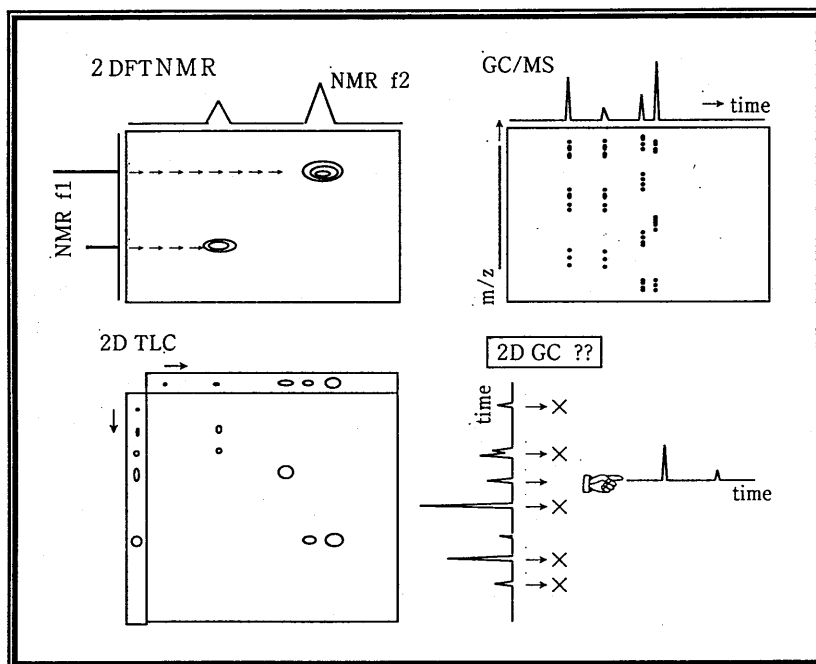


図9 二次元分析データ

小文を締めくくるにあたり、今後、香料業界の分析において重要な位置を占めるであろう分析手法と、それに関わる分析システムの用語に対する心配について述べさせていただきました。

今回はガスクロマトグラフィー研究懇談会第200回記念誌刊行に当たり、私共の経験談をご紹介する機会をいただきましたことを心から感謝致します。

ガスクロマトグラフィーの将来

東京都立大学 工学部

保母 敏行

はじめに

ガスクロマトグラフィーが生まれて40年余りを経た。初期の50年代、60年代初めにかけて急激な発展を見た後も数々の研究・開発がなされており、大きな発展を遂げている。例えばカラム1つをとっても、現状は充填カラムの時代からキャピラリーカラムの時代へと移行している。最近までのガスクロマトグラフィー事情を記し将来を考える基としたい。

I ガスクロマトグラフの重要構成要素

- 1) 種々の状態で存在している試料に対応して工夫された試料導入部
- 2) 試料構成成分の分離を迅速、効率的に行うためのカラム
- 3) 分離成分に関する情報をもたらす検出器
- 4) その他がある。

II 試料の導入

2. 1. 試料導入法の種類と問題点

1) 充填カラム用試料注入法

気体：～数ml，ガスタイトシリンジ，6方コック

問題点：加圧による非定量的注入，吸着，汚染の可能性

液体：～数 μ l，マイクロシリンジ

問題点：針の加熱による非定量的注入，

2) キャピラリーカラム用試料注入法

スプリット法，スプリットレス法，オンカラム(PTV等)法，

クライオフォーカシング法，その他リテンションギャップ法等

問題点：1)と類似，溶媒と沸点の近い成分の定量性

3) 充填及びキャピラリーカラム用試料導入法

熱分解法：高分子物質への適用領域の拡張

問題点：装置間再現性，定性分析

ヘッドスペース法，パーミアントラップ法

：揮発性成分の捕集，濃縮，定量

問題点：再現性，定量性

SFE(SFE-GC)：溶媒を大量に必要としない抽出。

問題点：極性化合物の抽出率，マトリックス効果，定量性，再現性

加熱脱着ートラップ法：同上

問題点：熱による変成，マトリックス効果

Ⅲ カラムと分離技術

3. 1. カラムの種類 (JIS K0114)

1) 充填カラム

充填剤：吸着形，分配形，吸着分配形

カラム用管：ガラス，金属

問題点：分離効率，表面活性／担体

2) キャピラリーカラム

種類：WCOT，SCOT，PLOT，充填キャピラリー

固定相：吸着形，分配形（塗布形、化学結合形）

カラム用管：ガラス，ヒューズドシリカ，ステンレス鋼管

問題点：試料負荷量，試料導入法

3. 2. 固定相

1) 汎用固定相

各種吸着剤、シリコンポリマー、PEG など多種多様

2) 液晶固定相

平面認識能、利用温度範囲、液晶領域

問題点：使用温度領域

3) 光学活性固定相

シクロデキストリン、水素結合性固定相、金属錯体

問題点：汎用性、使用温度範囲

3. 3. カラム技術の多様化

1) 大口径キャピラリーカラム

2) マルチディメンショナル法

ハートカット，SFC-GC，LC-GC 他

3) 特殊処理用カラム

吸着除去／水素吸蔵合金の利用など

4) 分取

向流ガスクロマトグラフ

IV 多様な検出器

4. 1 現在多用されている検出器

熱電導度検出器 (TCD), 水素炎イオン化検出器 (FID)
エレクトロンキャプチャー検出器 (電子捕獲型検出器, ECD)
熱イオン化検出器 (TID, NPD), 炎光光度検出器 (FPD)
質量分析計 (MS, 種類が増している)

4. 2 今後重要性を増しそうな検出器

- 1) マイクロ波誘導プラズマ原子発光検出器 (AED)
- 2) 赤外線吸収検出器 (FTIR)
- 3) 光イオン化検出器 (PID)
- 4) ヘリウムイオン化検出器 (HID)
- 5) イオンモビリティ検出器 (IMD)
- 6) 表面イオン化検出器 (SID)
- 7) NMR (期待)

V 今後重要性を増すと考えられるGC関連技術

1) ハイフェネーテッド技術

GC-MS-MS, GC-IR, SFE-GCほか
少量試料の直接, 自動分析の可能性

2) マルチディメンショナル法

GC-GC/ハートカット, SFC-GC, LC-GCほか
精密分離を可能とする

3) ポータブルガスクロマトグラフ

(ポケットガスクロマトグラフ)
その場分析を可能とする, MSと結合?

4) 向流連続ガスクロマトグラフィー (CCGC)

大量自動, 連続分離精製を可能とする

5) その他

ノモ

ガスクロマトグラフの検出器

みきわ きよし
(ヤナコ分析工業) 三澤 清

はじめに

ガスクロマトグラフィーは1940年頃から研究が始まったとされている。その後、カラム固定相、検出器、流量制御、電気制御系等の急速な開発により、ガスクロマトグラフが目ざましい発展を遂げ、石油化学、生化学、医薬品、香料、環境分析等さまざまな分野で広く使用されている。以下このガスクロマトグラフの主要構成の一つである検出器について述べる。

検出器とは、カラムで分離された各成分の濃度に比例した、電気信号を発生させるものである。1952年JamesとMartinらによってはじめて、気-液クロマトグラフが試みられ、検出器として自動滴定法が用いられた。この検出器は滴定によって検知できる成分に限られていたが、1954年Rayらが現在の熱伝導度検出器の原型と考えられる方式を発表して以来、物理的、化学的現象等を巧みに応用した数多くの種類の検出器が開発実用化され、広く使用されることとなった。

現在は、各種の成分について検出可能な汎用検出器及び、特定の成分についてのみ高感度に検出できる選択性をもった検出器の他に定性も可能な他の分析装置と接続して使用される事も多くなった。

検出器の種類と特性

現在よく使用されている検出器の例とその原理、特性を示す。

1. 汎用性を持ったもの

① 熱伝導度検出器(TCD)

一般的なセル回路を図1に示す。 R_1 、 R_2 にキャリアガスが流れており、④、⑤間の電圧が平衡状態に於て、 R_1 にキャリアガスと異った熱伝導度を持つ成分がカラムから導入されると R_1 の温度が変化する。これは R_1 の抵抗値が変わることになり、④、⑤間のバランスがずれる。このずれを測定している。従って、キャリアガスと異る熱伝導度を持つ成分に対して検出可能となり、無機ガス、有機化合物等の分析に広く使用されている。

最近ではキャピラリーカラムが一般化し、キャピラリー分析に対応できるマイクロセル方式のTCDも市販されている。

② 水素炎イオン化検出器 (FID)

図2に原理図を示す。カラムから流入したキャリアガスと水素ガスを混合して燃焼させる。この時キャリアガスとともに流入した分析試料が燃焼するとイオンを発生する。この発生したイオン量を測定する。ホルムアルデヒド、ギ酸以外の大部分の有機化合物に感度を有し、有機化合物の分析に広く利用されている。

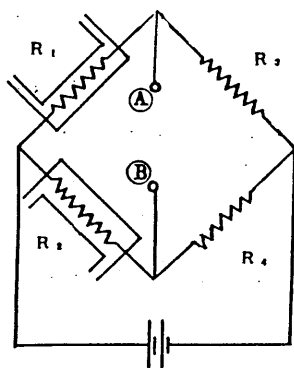


図1 TCDの測定回路図

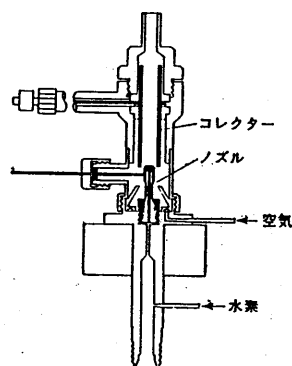


図2 FIDの原理図

③ 光イオン化検出器 (PID)

紫外線ランプから発生する光により物質をイオン化し、そのイオン量を測定する。紫外線ランプのもつイオン化電圧以下のイオン化電圧を持つ化合物に適している。芳香族炭化水素、オレフィン、無機ガス等を高感度で検出する。

2. 選択性をもったもの、目的が限定されたもの

① 電子捕獲検出器 (ECD)

図3に原理図を示す。 ^{63}Ni (以下RI線源という) から発生する β 線を用いキャリアガス (N_2) をイオン化することにより、初期電流が得られる。この状態に於て親電子性物質が入ると、電子を捕獲し初期電流が減少するので、この減少量を測定する。有機ハロゲン化合物、ニトロ化合物、有機水銀等を選択的に高感度に検出する。図3が一般的であるがRI線源が試料と直接接触するので汚れやすく、汚れがひどくなると分析に支障をきたす欠点がある。図4に示す様な検出器をRI線源収納したイオン化室と反応室に分け、イオン化室のRI線源が試料カラム充填剤液相等と直接接触しない構造を持った汚れない方式のECDをクリーンECDとして市販されている。

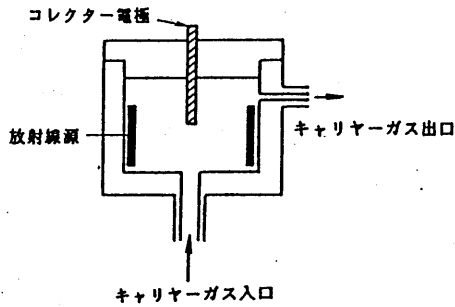


図3 ECDの原理図

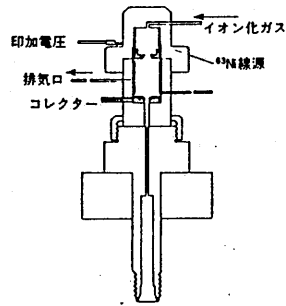


図4 クリーンECDの原理図

また、RI線源を用いず、放電機構を用いたECDの反応式を図5に、原理図を図6に示す。非RI線源式ECDの原理は、まずHeガス雰囲気において二極間に直流電圧を印加し、グロー放電を行うと電子と光子が発生する。発生した光子は光子自身のエネルギーで、また電子は電場の作用を受けHe原子を励起する。そして励起されたHe原子はあらかじめ添加した少量のCO₂ガスと衝突しCO₂をイオン化する。このようにして、得られた電流を初期電流といい、以降はRI式ECDと同じ原理で測定が行われる。

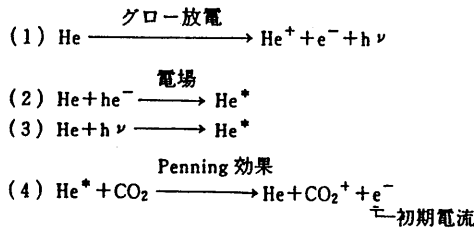


図5 非RI式ECDの反応式

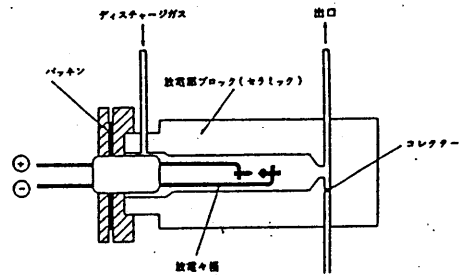


図6 非RI式ECDの原理図

② 炎光光度検出器 (FPD)

図7に原理図を示す。試料を還元性の強い状態の水素炎で燃焼させるとイオウ化合物は394nmを、またリン化合物は526nm付近にそれぞれ特有の強い発光があるので光学フィルタを用いて、特定の波長を取り出して測定する。これら両化合物の発光は一般有機化合物と同時に燃焼すると、強度が低下する。(クエンチング現象という)ので注意しなければならない。検量線は、リン化合物は直線であるが、イオウ化合物は、濃度のn乗となり、このnの値は試料によって異なり1.5~2の範囲にある。

③ アルカリ熱イオン化検出器 (FTID)

図8に原理図を示す。FIDのノズルの上部に加熱されたアルカリ金属塩を取付ける。このアルカリ金属表面に於て、発生する励起されたアルカリ金属がヘテロ化合物を含む化合物と選択的に反応し、その結果生じるイオン電流を測定する。有機窒素化合物、有機リン化合物を選択的に高感度で分析する。

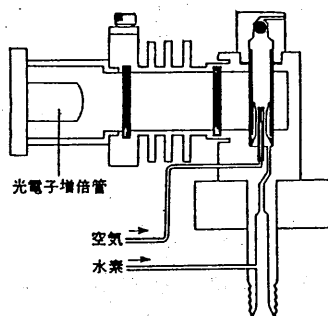


図7 FPDの原理図

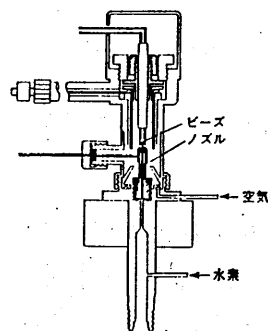


図8 FTIDの原理図

④ ヘリウムイオン化検出器 (HID)

トリチウムから発生するβ線又はHe気流中で放電したエネルギーを用いてHe原子を励起し、その励起されたHe原子が試料と衝突し、試料をイオン化する。このイオン電流を測定する。主に無機ガスの分析に使用される。

3. 他の分析装置との接続

① 質量分析計 (GC-MS)

ガスクロマトグラフによって分離された成分をイオン化し、質量/電荷数(m/z)に応じて分離し検出する。定性・定量分析に優れているがデータ解析が複雑な為、使用者が限定されていたが、コンピュータの普及により、それが容易に行うことができるようになった事、及びキャピラリカラムが開発され、ガスクロマトグラフ接続が容易となった等で現在は多くのユーザーで利用される傾向にある。

② フーリエ変換赤外分光光度計 (GC-FTIR)

試料に干渉光を当て、得られた信号をフーリエ変換して、赤外スペクトルを測定する。定性用として使用されることが多い。

③ マイクロ波誘導プラズマ検出器

有機化合物をプラズマ中で分解し、構成元素の励起、発光を測定する。特定元素を選択的に高感度で検出する。

現在、ガスクロマトグラフの用途は、ますます広がっており、それに伴い、検出器の高感度化の要望は強くなるであろう。

データ処理の進歩

(株)日立サイエンスシステムズ

吉原 桃八

クロマトグラフィーの歴史は古く、1906年ソビエトの植物学者Tswet (1987~1912) が葉緑素の石油エーテル溶液を炭酸カルシウムをつめたガラスに流しこみ、クロロフィルをa, b二つの吸着帯として分離したことが始まりといわれている。

分析機器としては、1952年A-T James, A. S. P. Martinが脂肪酸の分離をガスクロマトグラフィーで行ったのが最初であり、これを機に国外、国内の機器メーカーが本格的に製品開発を開始した。

当初、ガスクロマトグラフは「分離」させる機器であり、記録計を接続し分離パターンを確認していた。即ち、測定試料をガスクロマトグラフに導入し、分離の状態を人間の目で確認した。「定量」に関しては、全く手操作計算であった。記録紙上に画かれたピークの面積を比較し計算するのが主流であった。そのためにピーク数の多い石油系の分析では大変な労力をかけ、記録上のピーク高さやピーク面積を定規などで測定し、タイガー計算器などを使用し計算していた。現代のデータ処理装置で自動計算するものと比較すると気の遠くなるような作業が必要であった。以下、ガスクロマトグラフの進展とそれぞれの時代背景を添えて「データ処理」の進歩をまとめてみた。

1. 定量計算—手計算時代 (~1960年)

国内の主要産業は鉄鉱であり、分析機器への要求はガス成分などの分析が主流であった当初ガスクロマトグラフではタングステンフィラメントを用いた熱伝導度検出器(TCD: Thermal Conductivity Detector)やサーミスタ検出器が使用されていて、カラムも吸着タイプのパックドカラムが使用されていた。そのためピークの形も幅広く、記録紙上でピーク面積や高さを測定するには大変都合の良い状態ではなかった。

(1) 当時の定量計算

- ① 三角形法
- ② 半値幅法
- ③ プラニメータ法
- ④ 切り抜き重量法

などがあり、ピーク面積測定法の測定精度はCv値でおおよそ4%~1.7%といわれていた。

2. 定量計算-積分器時代(1960~1970年)

1960年初期には、手計算による定量計算より一歩前進した機構方式の積分器が用いられた。これは「ボール&ディスク形積分器」といいガスクロマトグラフからの電気信号と同期し機構式積分器によりピーク面積を計算した。信号の変化を棒状のカウントに直し、その棒の数をカウントし、ピーク面積値として計測するものであった。この時代は、急速に石油化学産業が活発になり、石油精製のための分析が高まり高分離、高感度化が望まれてきた。特にガスクロマトグラフでは、水素炎イオン化検出器(FID:Flame Ionization Detector)とゴーレイカラム(Golay Column)が開発され、昇温ガスクロマトグラフの開発が進んだ。また、定量計算のためにはデジタルタイプの積分器が開発され、ガスクロマトグラフからのアナログ信号を取り込みデジタル変換をし、ピーク高さや面積値を自動印刷可能することが可能となり、分析時間が大幅に短縮されるようになった。(国産では島津製作所のITG-1Aが1969年に発表)また、1969年頃より「ミニコンピュータによるデータ処理装置」が開発され始めた。しかし、当時国産の「ミニコンピュータ」はなく、米国DEC社PDP8Iを使用するなど国内でも「ミニコンピュータシステムのデータ処理装置」の開発がされはじめられた。国産の「ミニコンピュータ」が完成したのは1970年であった。当時の「ミニコンピュータ」は、マルチ処理の可能な多数処理用としてはメリットがあったが比較的高価なため分析機器の中では一番数多く使用されているガスクロマトグラフの「データ処理」だけに使用された。しかし、これを機に石油関連を主とするユーザの「コンピュータ処理」に対する効用の認識が高くなり、低価格化の要望がではじめた。

3. ミニコンピュータによるデータ処理及びマイクロコンピュータ使用によるデータ処理時代(1970~1980年)

石油産業が安泰し、医薬品産業が一段と活発となり、クロマトグラフィーの分野は、ガスクロマトグラフ主流から液体クロマトグラフ主流へと変化をみせた。一方、半導体分野も活発な開発を続け、安定した品質の半導体部品が生産できるようになった。これにより、全ての分野の製品の作り方が「アナログ指向」から「デジタル指向」の製品開発へと急速に変化をとげてきた。

1970年~1975年頃には石油関連では増え続けるガスクロマトグラフの装置に対し、分析の自動化が要望され、最大64台同時処理用の「ミニコンピュータによるデータ処理装置」などが本格的に納入されるようになり、コンピュータによるデータ処理化が進んだ。しかし、1セット数千万以上の高価なもので、全国のユーザを満足させるものではなく、低価格化の要望が更に増した。

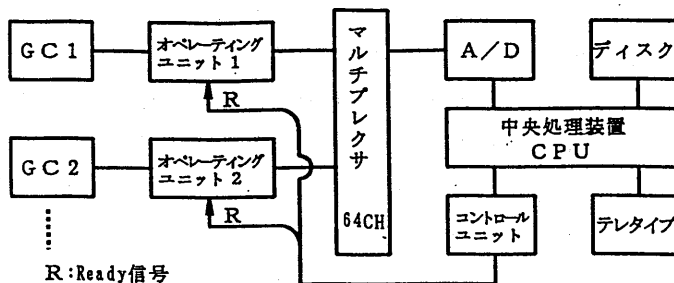


図1 ミニコンピュータによりデータ処理システムの例

一方、マイコンチップが開発されるようになってきて、1971年には「4004」つづいて「8008」などが発表になり、データ処理の専用器化の兆しが見えるようになってきた。当初はマイコンチップの性能が低いことと、周辺チップの構成が割高なために分析機器への使用が広がらなかった。この様な状況下1975年に米国ヒューレット・パカード社が分析機器のトップを切ってガスクロマトグラフにマイコンを搭載し、ガスクロマトグラフの制御とデータ処理を行った。当時としては画期的な製品で「レポートインテグレータ」として初めてガスクロマトグラフの専用データ処理装置が完成された。従来記録計の記録紙上に画いていた「クロマトグラム」をプリンタ/プロッタでインテグレータ用紙上にリアルタイムで画いて、分析終了時そのクロマトグラムに直結し、定量計算を自動印刷し、一枚の「レポート」として仕上げてしまうものであった。

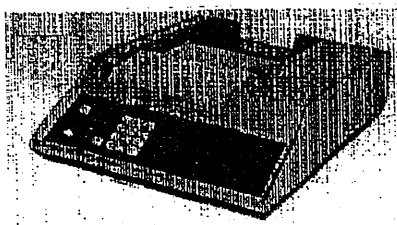


図2 レポートインテグレータ

当時、国内ではマイクロコンピュータを使用したデータ処理の開発は数種進んでいたが、プリンタ/プロッタを搭載したデータ処理装置は島津製作所より「クロマトパック (C-R1A)」が1978年に初めて発表された。以後、国内外でデータ処理装置にプロッタ/プリンタを内蔵したデータ処理装置が次々と開発されこれがガスクロマトグラフのデータ処理の主流となってきた。

また、データ処理の内容も充実し、①ピーク検出アルゴリズム②ベールライン処理③定量計算などの点でもコンピュータソフトウェアを応用し改良されたので1980年代には世界各国の「データ処理装置」の性能、機能差がなくなってきた。

また、コンピュータによる「ピーク分離法 (重なりピーク等)」のシュミレーションの研究も行われるようになり、論文も多く発表されるようになってきた。

4. パーソナルコンピュータによるデータステーション時代（1980～1990年）
半導体分野は大きな飛躍をとげ、安定して信頼性の高い製品を生産できるようになり、高集積度、高速処理の競争時代に突入した。ガスクロマトグラフの分野では、Golay Columnに替り、フューズドシリカキャピラリーカラム（FSC：Fused Silica Capillary Column）が発明され、このカラムを使用するための高安定な温度制御を備えたキャピラリーガスクロマトグラフが登場した。

マイクロコンピュータによる専用データ処理装置は定着したが低価格で使い易い反面、分析結果を応用し、レポート形式や他の計算などへの応用面に欠けるところがあった。省力化が進み、ガスクロマトグラフでは試料の注入などに自動注入器が採用されはじめ、分析装置をデータ処理装置からコントロールする「自動化システム」の要求が強くなった。そのため、市販パーソナルコンピュータ（パソコン）を「分析装置の制御」と「データ処理」を行うデータステーションとして使用する傾向が1985年頃でできた。しかし、マイクロコンピュータを使用した専用データ処理装置より高価なためにパソコン1台で分析機器1～4台を制御及びデータ処理するようなデータステーションとなった。

また、このタイプは、パーソナルコンピュータとして使用できるメリットもあり、需要は多いが、ガスクロマトグラフの分野ではルーチンなど数十台～数百台を使用するところには、高価な印象が強く採用されるケースが少ないのが実状のようである。ガスクロマトグラフよりもむしろ高速液体クロマトグラフの方が多く使用されている。

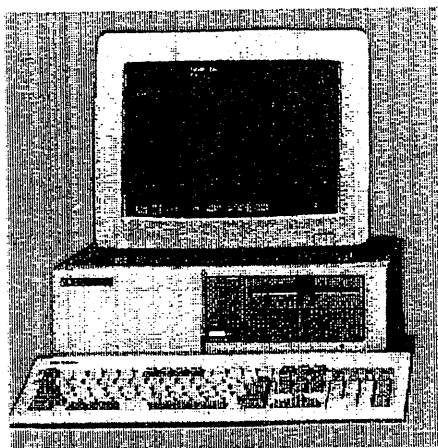


図3 パソコンによるデータステーションの例

パソコンは、当初CPUのスピードも遅く時には計算で待たされるいやらしさもあつた。しかし、これらは半導体技術の進歩で、コンピュータのダウンサイズ化が進むと共に高速チップが次々と開発され「分析で待つ」あるいは「計算中なので待つ」というイメージを徐々に解除してくれるようになった。一方、分析データの量は増えるばかりで、データの保管の点でも問題を生じるようになっていたが、新しいメモリが次々と開発された。フロッピーディスクはミニフロッピーディスクになり、ハードディスクがパソコンの標準装備となり、光ディスクによる大量データの保管もできるようになった。

5. Windowsによるデータステーション時代(1990~)

パソコンのソフトウェアはWindowsの時代となり、全世界のパソコンが同じソフトウェアを使用するようになった。

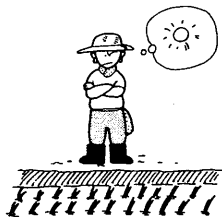
「Windows」である。操作性に富みマルチタスクが可能となり、分析機器で使用するには大変都合の良いものである。従来のパソコンはマルチタスク不可能のために、分析中に他のデータ計算を行うこともできず、効率が悪かったが、これらはWindowsにより解消される。

1台のパソコンでデータステーションを組み、データ処理、装置の制御、レポートインク、表計算、ワープロと多くの機能をマルチタスクでこなすため、今後その使用が増加すると想像される。また、最近ネットワーク網が身近になり使い易くなった。今後分析機器、特にガスクロマトグラフの分析が、そして使い方が大きく変化していくものと予想される。

6. 今後は、データステーションとネットワークが直結し、全国いや全世界がつながり、分析技術やデータ管理など1箇所より指示がでて、全世界のガスクロマトグラフの分析開始やデータ収集などが瞬時に行えるようになるだろう。しかし、分析者としては自分の思い通りに使用できるガスクロマトグラフ用の専用データ処理装置がほしいと思うのはいつの時代も変わらないだろう。

GC キャピラリーカラム

GC キャピラリーカラムは 1957 年の発明から、GC の各種注入技術、恒温槽、検出器、データ処理等と共に発展し、実に 30 余年の紆余曲折を経て、現在主たる分離カラムの定位置を占めるに至った。そこで本稿ではその中で特にカラムに焦点を当て、その材質と表面改質法及び固定相の変遷と最近再登場した不活性金属キャピラリーカラム、更に各種カラムや他のクロマトグラフィーとの関連について展望する。



渡 辺 忠 一
橋 本 圭 二
神 野 清 勝

1 はじめに

James と Martin によるガスクロマトグラフィー (GC) が 1952 年に登場し、その 5 年後に Golay により発明されたキャピラリーカラムは、特殊な高分離手段として 20 数年にわたり使用された。この間に充てんカラムに関する膨大な基礎・応用研究がなされる一方で、Grob らによりガラスキャピラリーカラムがステンレス鋼製キャピラリーカラム (Golay カラムとも呼ばれた) の欠点を補うものとして開発され、更に 1975 年ごろから 1980 年を頂点とした極めて短期間に、多くの研究者の英知がガラスキャピラリーカラムの基礎研究に結集された。又、カラムの周辺技術である注入法や検出法等も、カラムの性能を満足すべく開発改良され、更にマイクロエレクトロニクスの驚異的な発展に伴って GC の総合性能は飛躍的に改良され今日に至っている。カラム材質は金属、ガラスから溶融シリカ (FS) に移り、そして最近 FS カラムに加えて金属の再登場となった¹⁾。この流れを見て見るとカラムに付随した形で、その応用も含めた周辺技術が順次開発され、現在では複合化された技術、例えばキャピラリー GC/質量分析器 (MS)、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)/GC、熱分解 GC、パージ&トラップ GC/MS 等が少しずつ完成されようとしている。更にこのキャピラリーカラムは超臨界クロマトグラフ (SFC) や HPLC のマイクロカラムの発展とこれら装置のミニチュア化へ大きく寄与し、相互に発展

し続けている段階でもある。

表 1 にクロマトグラフィーにおけるキャピラリー GC、SFC、Micro-HPLC の特徴²⁾を示した。これらの相互関係を認識した上でキャピラリー GC の心臓部であるカラムに焦点を当て、その発展過程を振り返りながら、GC キャピラリーカラムを展望してみよう。クロマトグラフィーの重要な点は分析の迅速性、高分離性、高感度化、取り扱いやすさとその適用範囲の広さにある。ここでこれらのクロマトグラフィーのカラム効率を比較すると図 1³⁾のようになる。分析の迅速性では、これら 3 手法における溶質の溶離液やキャリアーガスである移動相への拡散速度の違いが最適線速度に反映するため、GC は極めて有利となり、GC ≫ SFC > LC の順となる。

又、1 段当たりの理論段高さにはこれら手法間に大きな違いはないが、GC キャピラリーカラムは通気性が格段に優れているため、その長さを数十 m として、総理論段数を 200000 段にもすることができる。そのため分離においても、GC ≫ SFC > LC の順となる。

このように、GC はクロマトグラフィーの中では迅速性と高分離性において優れた手法であり、更に種々の検出器も使用できるため広く利用されている。一方 LC は高分子物質やイオン性物質も測定可能であるなど、分析対象とする範囲は広い。このようにそれぞれ異なった特徴があるので、分析対象物により適宜選択し利用されているのが現状である。

2 キャピラリーカラムの発展過程と現状

2-1 発明当時のカラム

発明当時に用いられたカラムの材質はプラスチック、ステンレス鋼、ニッケル、ガラス等であり、キャピラ

Capillary Column in Gas Chromatography.

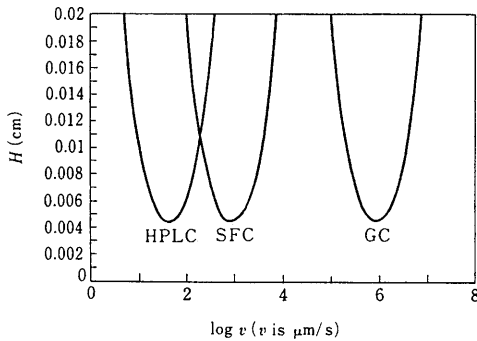
Chuichi WATANABE フロンティア・ラボ株式会社

Keiji HASHIMOTO 京都薬科大学

Kiyokatsu JINNO 豊橋技術科学大学

表1 キャピラリー GC, SFC, Micro-HPLC の特徴²⁾

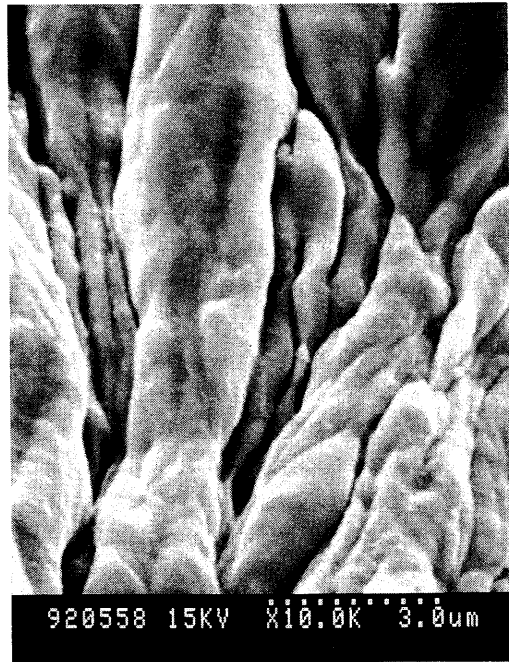
	キャピラリー GC	SFC	Micro-HPLC
カラム型	開管型 充てん型	開管型 充てん型(内径1mm以下)	開管型 充てん型(内径1mm以下)
システムのキーポイント	カラム恒温槽	高圧ポンプ カラム恒温槽	高圧ポンプ カラム恒温槽
移動相	高圧ガス	超臨界流体	液体
試料注入	スプリット/スプリットレス(シリンジ) コールド・オシカラム(シリンジ,バルブ) 温度プログラム(シリンジ) スプリット(バルブ) 時間制御サンプリング(バルブ)	スプリット(バルブ) ダイレクト(バルブ) 時間制御サンプリング(バルブ)	スプリット(バルブ) ダイレクト(バルブ) 時間制御サンプリング(バルブ)
検出器	FID, NPD, FPD, PID, ECD, AED, FT-IR, TCD, MS	FID, NPD, FPD 蛍光, UV, MS, FT-IR	UV, NPD, FPD, 蛍光, MS, FT-IR
分析対象	揮発性 熱安定 低～中分子量 非イオン性	揮発性・不揮発性 熱安定・不安定 低～高分子量 非イオン性	揮発性・不揮発性 熱安定・不安定 低～高分子量 イオン～非イオン性



溶質の移動相への拡散速度 HPLC: 5×10^{-6} , SFC: 1×10^{-4} , GC: $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$, HPLC, SFC, GC: カラム内径 $50 \mu\text{m}$ の場合

図1 HPLC, SFC, キャピラリー GC における理論段高さ³⁾と移動相線速度の関係³⁾

リーカラムはこれらのパイプ内面に単に固定相を塗布したものが使用されていた。その性能は不均一な固定相膜のため、単位長さ当たりの理論段数は数百段と理論値のわずか20～30%であった。又、この当時既に、現在のFS発想の母体でもあるガラスキャピラリー延伸器がDestyによって報告されている⁴⁾。しかし、ガラスを用いたカラム製作は比較的容易で、かつ費用も安価であったにもかかわらず、その肉厚が約1mmからなるコイル状の塊であったため、柔軟性はほとんどなく取り扱いの困難さに加えて、ガラス表面の吸着性と塗布可能な固定相の制約により広く使用されるには至らなかった。一方ステンレスパイプは冷間引き抜き加工により製造するため、その内面は図2に示すように数 μm 以下の無数のひ



(パイプ内径 0.25 mm)

図2 走査型電子顕微鏡によるステンレスパイプの内表面

だがある。これは固定相のぬれを著しく改善させるため、種々の極性固定相塗布を可能とする。この利点に反して固定相が溝にたまることによるカラム効率の低下と金属による吸着や各種注入法等の周辺技術の未熟さにより、Golayカラムの主たる用途はガソリン等の比較的極性の小さな多成分系試料に限定されていた。1975年以後における研究方向は、高効率を得るための固定相塗布

法の開発とカラム材質を金属から再びガラスへ代えた不活性化カラムの開発へと集約していった。

一方充てんカラムは極性物質の吸着問題を改善するため固定相に数%の極性固定相やアルカリ塩等の添加、更に試料のシリル化・アシル化等による誘導体化がとられた。又、充てんカラムの総理論段数はせいぜい2000~3000段であったため、カラム選択に当たっては分離対象に応じた最適な固定相を用いることが要求された。このため報告されただけでも固定相の種類は820⁵⁾にも及び、この点からも充てんカラムGCは自ずと経験と勘を重視せざるを得ない分野であった。

2・2 ガラスキャピラリーカラム

このような状況下でガラスに注目して、黙々と独自の研究⁶⁾⁷⁾を重ねていた研究者がGrobであり、彼の努力が今日の分離カラムの主流であるキャピラリーGCを導いたといっても過言ではない。1970年ごろ、酸やアルコール等の極性化合物を極めて鋭いピークとして溶出させる幻のガラスキャピラリーカラムがGrobにより製作された。Golayカラムと比べて格段に優れた性能を有するこのカラムを検討した研究者は、即座に研究対象をガラスを主体とするキャピラリーカラムに集約することになった。その後筆者らはガラスキャピラリーの内面にエッチングとは逆の発想により、0.1 μm 程度の塩化ナトリウム(NaCl)微結晶を、単位平方センチメートル当たり約1000000個付着させる表面改質法を提案した⁸⁾。これはガラス表面のNaやBaのアルカリ金属を核として、水溶液からNaClを再結晶させたものである。これらがアルカリ金属を覆う形となっているため活性も小さく、かつ生成した微結晶の凹凸面によって固定相のぬれも大きく改善され、これは有効な内面処理法の一つとされた。又、1975年からわずか10余年における怒とつのような研究成果はクロマトグラフィー関連論文の大半を占めた。更に“ガラスキャピラリー国際学会”が設立されたことから、この当時以上にガラスキャピラリーが一世を風びしたかがうかがえる。1980年以前の研究は主にガラス表面の物理・化学的改質を中心に展開されたが、塗布する固定相については、従来の充てんカラムで使用している固定相の範ちゅうにとどまり大きな発展はなかった。

その後、固定相の極性に応じたガラス表面の適度なシラノール基の濃度調整法と各種シリル化剤による表面処理法が確立され⁹⁾、さらに核磁気共鳴法などによる表面の官能基に関する物理化学的特性の評価法や、その最適処理条件等¹⁰⁾も確立された。これらの成果と合わせ

て、水酸基末端を有する縮合型固定相と過酸化剤等を用いた適度な三次元架橋化、と同時にガラス表面へ固定相を化学結合させることにより安定な固定相膜が形成され、溶媒洗浄可能で高耐熱性のカラムが開発された¹¹⁾。この方法で製作した100%ジメチルシリコンカラムは400 $^{\circ}\text{C}$ の高温でも安定であり、加えて理論値に近い理論段数が達成された。又、従来の極性固定相カラムは熱安定性に改良の余地があったが、固定相間の架橋化により高温での液状化を防止でき、従来より20~40 $^{\circ}\text{C}$ 熱安定性に優れたカラムが開発された。そしてこれらの技術は次に示すFSカラムに適用されていった。

ガラスキャピラリーカラムの特徴は自作可能であること、適度なエッチングにより固定相の極性に応じた物理化学構造がとれること、カラムの汚染と固定相の塗布状態、及び劣化状態が外壁を通して直接観察できること、素材として使用温度に実用上の制約がないなどの種々の利点がある。又、ガラスキャピラリーカラムは取り扱いに慣れると意外に柔軟であるため、めったに折れるようなことはないが、ポリイミド被覆のFSカラムと比較すると、ガラスは壊れやすいという固定概念からか、一般的には取り扱い難いとされている。しかし、上述したように他の材質にない優れた長所を有するため、現在でも主に欧州で使用され続け、これからもガラスを母体としてキャピラリーカラムは更に発展するであろうと考えられる。

2・3 FSキャピラリーカラム

ガラスキャピラリーカラムの機械的強度を大きく改良したのが、光ファイバー技術を応用したFSカラムの出現(1979年)であった¹²⁾。これは素材として極性化合物の吸着原因の一つである金属酸化物を1ppm以下とした高純度の人工溶融シリカ(SiO_2)を用いたもので、前述したガラスキャピラリーのエッチングにより生成させた表面組成と同一である。又、このFSカラムの肉厚は0.1mm程度と薄いために、外的要因である機械的摩擦傷や手の汗からのNaClのシリカ網目構造への浸食によって、著しく強度が低下する。この欠点を補うため外壁に耐熱性ポリイミドを被覆することで、極めて驚異的な曲げ強度と弾力性を有する、取り扱いやすい実用的なカラムが実現した。これにより経験を重要視した充てんカラムの時代から、わずか数種類のFSカラムで従来の応用分野はもちろんのこと、より高極性化合物も分析可能となり、新たなキャピラリーGC時代を迎えることとなった。

FSの発明から9年後に上記したように400 $^{\circ}\text{C}$ でも使

用可能な高温ガラスキャピラリーカラムが開発されたが、ポリイミド被覆の常用耐熱温度が320℃程度であることから、耐熱性のより優れた材質が求められた。その対策として変性ポリイミドを用いたり、無機充てん材の濃度を増加させて、より安定な被覆を形成したとされるカラムも市販された。しかしいずれも高温酸化雰囲気とカラムの昇温冷却時における熱膨張ストレスによって被覆が劣化し、カラム破損を伴う問題は回避されなかった。そこで金属アルミニウムで被覆したアルミクラッドカラムが開発された¹³⁾。外壁が金属で内部がシリカからなるカラム構造は、正にFSカラムの究極的な形として一躍脚光を浴びたが、昇温操作の繰り返しや液体炭酸ガス等の吹き付けによる急激な熱衝撃に対して熱膨張係数の違いによって、FSカラムより非常にもろく、使用中あるいは保存中に容易に破損する問題を現在でも抱えている。

2.4 金属キャピラリーカラム

2.4.1 金属キャピラリーカラムの開発

上述したように、固定相の耐熱性が向上した結果、FSカラムのポリイミドより更に耐熱性に優れた被覆材料と、実用的な観点から更に試料許容量の大きなカラムが求められた。FSカラムの柔軟さと不活性さを保ちながら、分離性能を満足するものは新材料の開発を意味する。そのターゲットはカラム外壁がより高耐熱性であり、かつ内面はFSカラムと同等かそれ以上の不活性さを有する材質に絞られる。これに関して報告された素材は、最初にニッケル(Ni)¹⁴⁾、続いてステンレス鋼¹⁵⁾¹⁶⁾であり、これはGolayカラムの誕生から実に30年後における金属カラムの再登場である。これらの金属はこの20年以上にわたり、強い表面活性のため全く考慮されなかった素材である。Niキャピラリーパイプは高純度で製造でき、その化学的活性は他の金属と比べ小さいが、FSよりはるかに大きい。そこでRohwerらはこのNi表面を不活性化させるために、半導体工業で用いられている化学蒸着法(chemical vapor deposition, CVD)を適用して、Ni表面へシリコン薄膜を生成させる方法を報告している¹⁴⁾。これは減圧下においてモノシランガス(SiH₄)を高温熱分解させ、パイプ材質であるNiと分解生成物である金属シリコン(Si)の数 $\times 10^2$ Å層(推定)からなるNi-Siの超薄膜合金をパイプ内面に生成させ、その最表面層を二酸化ケイ素(SiO₂)とする方法である。このSiO₂膜はCVD法でも立証されているように、気相熱分解により生成させるため、極めて高純度でかつ化学的に安定である。この表面のオージェ分光分析の結果を

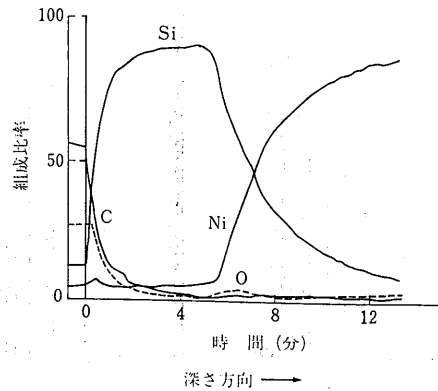
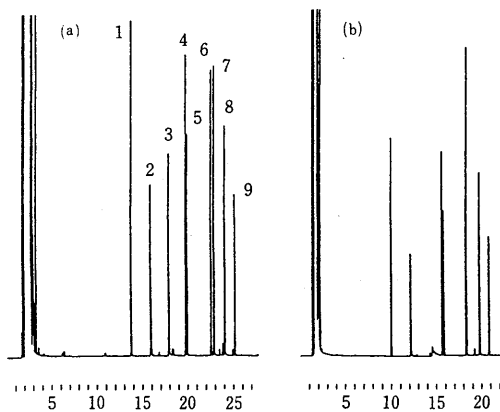


図3 オージェ分光分析法による改質ニッケルキャピラリーの深さ方向分析¹⁴⁾

図3に示す。図3におけるカラム表面のケイ素、酸素の割合に注目すると、その最表面はSiO₂であることが分かり、この形は言うまでもなくFSカラムの欠点を補った究極のカラム構成と考えることができる。すなわち金属の特性である柔軟性、機械的強靱さ、熱安定性をカラム素材として有し、しかも内面は不活性な超薄膜合金からなる新複合材料の誕生である。国内の研究者としては、最初に高山らがステンレス鋼を素材として報告している¹⁵⁾。その処理法は明らかにされていないが、特殊な表面処理により不活性かつ高温でも安定に使用可能なカラムを開発している。又、その基本技術に基づき、ステンレス鋼の材質を徐々に不活性化させ、5層よりなる傾斜多層膜を形成させてFSカラムに優るとも劣らない不活性なステンレス鋼製キャピラリーカラムが国産化されている^{16)~19)}。現在では、このパイプはその機械的強度と不活性さにより熱重量分析/質量分析(TG/MS)インターフェースなどの各種分析機器をはじめとする様々な用途に使用されている。又、金属キャピラリー内面に石英を薄膜に塗付させたカラムが市販されている。その製法は不明であるが、曲げによる石英膜のはく離、割れの問題が考えられる。

2.4.2 金属キャピラリーカラムの特性

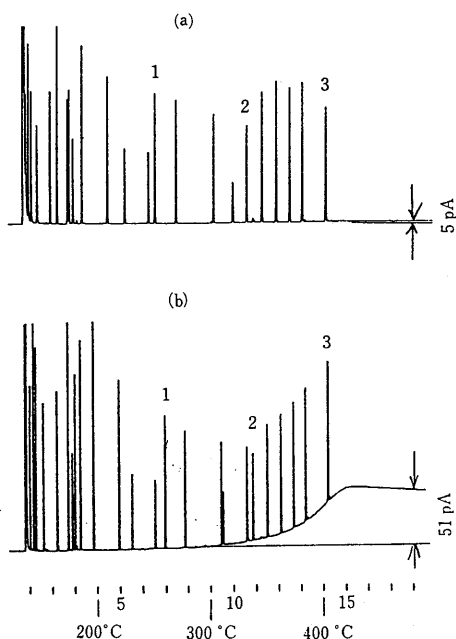
Golayカラムと新金属カラムとの違いはカラム効率、不活性さ、耐熱性とパイプの肉厚にある。Golayカラムの理論段数は数百段/mであったが、新金属カラムは静的塗布法により製作されているため、理論段数は3000~4000段/mであり、これは80~100%の塗布効率に相当する。この効率はGolayカラムの5~10倍に相当するため、5m程度の短いカラムでも同等の迅速分離が可能である。不活性さは分離カラムとして非常に重要であり、活性なカラムを用いた分析では極性化合物が試料中に含有してい



カラム長さ：30 m，内径：0.25 mm，膜厚：0.25 ミクロン，100% ジメチルシリコン，カラム温度：40℃ → 5℃/min → 200℃，試料注入絶対量：各成分5 ナノグラム
ピーク番号—1：ウンデカン，2：4-クロロフェノール，3：1-デシルアミン，4：トリデカン，5：カプリン酸メチル，6：テトラデカン，7：アセナフチレン，8：1-ドデカノール，9：ペンタデカン

図4 金属キャピラリー(a)と熔融シリカキャピラリーカラム(b)の比較例

でも溶出しないため誤った結果を導くことになる。図4には現在最も不活性とされているFSカラムと金属キャピラリーカラムの比較例を示したが、昇温分析により両者の違いはより鮮明となる。この図においてFSカラムでの一級アミンは吸着ピークを示しており、これはカラム素材表面の未反応シラノール基が依然として残存していることを暗示している。この不活性化には400～450℃での高温処理が必要であるが²⁰⁾、ポリイミド被覆のFSカラムは耐熱温度に制限があるため、未解決である。一方金属キャピラリーカラムは処理温度に制限されないため、より高度な不活性化処理が可能である。又、金属カラムは、図2に示すようにその内面が非常に凸凹であり、FSカラムと比べ表面積が10倍以上大きいため、試料中の高沸点成分によるカラム汚染範囲を最小限とする利点を有する。耐熱性は水酸基末端の固定相の利用により大きく向上したことは上述したが、この種の固定相を用いたカラムの最高使用温度は、FSの被覆ポリイミドと金属の耐熱性の違いに反映される。図5にホウ素とシリコンを骨格とした熱安定性に非常に優れたカーボラン・シロキサン共重合体であるDEXSIL 300GCを基本として合成した固定相を用いた分析例を示す。このカラムは450℃においても劣化が非常に小さく、極めて熱安定性に優れている。400℃におけるブリーディングはメチルシリコンカラムと比べ1/10以下であり、高温でも安定した分析が可能である。又、カラム肉厚は昇温冷却時の温度追従性に関係するが、内径0.25 mmカ

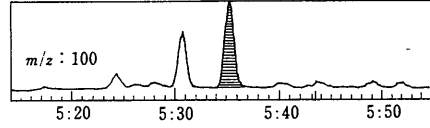
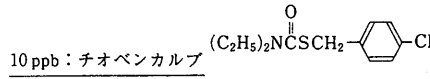
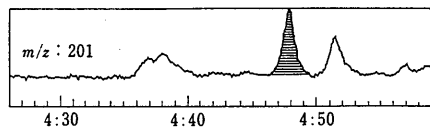


(a) Dexsil 300 GC をベースとした液相，(b) 100% メチルシリコン液相，各長さ：15 m，内径：0.25 mm，膜厚：0.15 ミクロン，カラム温度：120℃ → 20℃/min → 400℃，試料注入絶対量：各成分約5 ナノグラム
1：n-C₂₄H₅₀，2：n-C₃₂H₆₆，3：n-C₄₄H₉₀

図5 高温使用可能な金属キャピラリーカラム

ラムで同一径のGolayカラムと比較した場合、体積では約7倍の違いがある。金属カラムの応用例を図6、7に示す。図6はカラムの不活性さの例として試料濃度10 ppbの極めて分解しやすいとされているシマジンとチオベンカルブのGC/MSを用いた残留農薬分析²¹⁾である。図7はポリマーの酸化防止剤や熱安定剤等の分析例であるが、従来のGC法では困難であった分子量1178のIrganox 1010も分析可能である¹⁷⁾。又、化学プラントの工程管理に用いられているプロセス用GCでは、FSカラムは被覆ポリマーの亀裂や劣化に伴う不慮の事故防止のため使用が困難であるため、主に充てんカラムが使用されている。吸着キャピラリーカラムの開発に伴いこの分野においても金属キャピラリーカラムは非常に有望であり、近い将来プロセスGCの主力になると予測される。

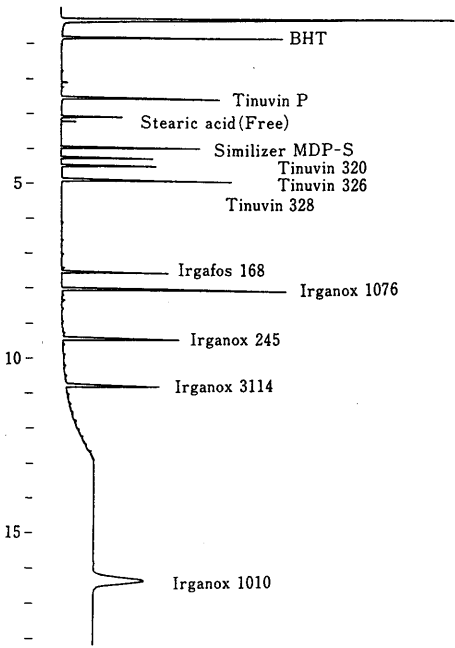
2.4.3 大口径金属キャピラリーカラム 一般的にキャピラリーカラムは優れた特徴がありながら、その細い内径と少ない固定相量によりスプリット/スプリットレス等の特殊な注入法が必要であり、これらは依然として定量分析において種々の問題を抱えている²²⁾。そこで従来の充てんカラム注入口に内径0.5 mmカラムを接続



カラム：ウルトラアロイ-1 (S) , カラム長さ：15 m, 内径：0.25 mm, 膜厚：0.25 ミクロン, 100% ジメチルシリコン, カラム温度：60℃ → 15℃/min → 320℃, 試料注入量：1 μl スプリットレス (各 10 ppb のシマジンとチオベンカルブ溶液), GC/MS：日本電子オートマスによる選択イオン検出 (SIM モード)

図6 金属キャピラリーカラムを用いた微量農薬のGC/MS分析例²¹⁾

してキャリアガスを約 5~10 ml/min 程度で使用することが考えられた。この方法で得られる結果は、充てんカラムより高分離であり、しかも高い信頼性で極性化合物の分析が可能であるため品質管理等の分野においても使用されるようになったが、更に充てんカラムと同程度の注入量 (1~5 μl) を許容するカラムが望まれていた。そこでより大口径の FS カラムが試作されたが、内径 0.5 mm より太い径では曲げ強度に限界があるため、米国では内径 0.75 mm, 国内では内径 1.2 mm のガラス製カラムが開発された。しかし、径が太いためのガラスの脆弱さに伴う取り扱いの困難さと接続部の昇温・冷却におけるガスもれの問題が残っている。このような状況下で、ごく最近になって素材として内径 0.8 mm の大口径金属カラムが開発された¹⁹⁾。これは充てんカラムと同程度の試料注入許容量を有し、不活性で高温でも使用可能とされている。更にシリンジニードルがカラム入り口に容易に入るため、ガスタイトシリンジを用いたガス試料注入やマイクロシリンジによる液体試料のオンカラム注入が容易である。又、カラム入り口の 5 cm 程度を液体窒素に浸した状態でサンプリングすることで、ほとんどの化合物が狭いゾーンでトラップできるため、この手法は数 ml のガス試料濃縮による微量分析に有効である。更に約 20 ml/min の流量下では数 μl の試料注入により、熱伝導型検出器 (TCD) が使用可能である。こ



カラム：ウルトラアロイ-1, カラム長さ：10 m, 内径：0.25 mm, 膜厚：0.25 ミクロン, 100% ジメチルシリコン, カラム温度：150℃ → 20℃/min → 400℃, 注入口温度：380℃

図7 金属キャピラリーカラムを用いたポリマー添加剤の分析例

れはキャリアガスが 1 種類ですみ水素を用いる必要がないため、安全性に優れている。又、現在 TCD セル容積が数 μl でベースラインの安定時間が極めて短く高感度なシングルフィラメント TCD が実用化²³⁾されているが、この大口径カラムとの組み合わせは極めて実用的と考えられる。

3 キャピラリーカラムの種類

3.1 吸着型キャピラリーカラム

これは吸着型充てんカラムの分離能を増加させるために、キャピラリーカラムの内面にバインダーとともに数 μm の吸着剤を 5~20 μm の膜厚に塗布したものである²⁴⁾。その状態はカラム外壁から観察できるが、分配型キャピラリーカラムと比べかなり不均一である。単位長さ当たりのカラム効率、膜の不均一さに起因する広がりに加え、吸着/脱着過程におけるピークバンドの広がりが加わるため、300~800 段/m と低いが、カラム長さを増加させることにより高分離を達成させている。吸着剤としては充てんカラムで使用されている活性アルミナ、活性炭、モレキュラーシーブ、ポラスポリマー等が用いられている。現時点ではこのキャピラリーカラム

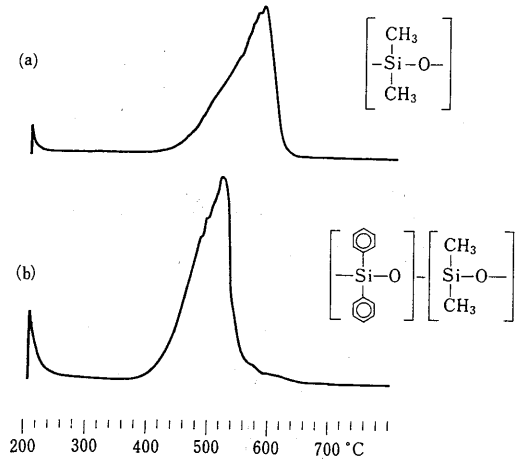
も充てんカラムと同程度の試料許容量を有するカラムが望まれており、落下等の衝撃による塗布膜の破損、吸着剤はく離による詰まりや、水分の影響による性能低下等の課題が残されている。

3.2 分配型キャピラリーカラム

現在、分配型キャピラリーカラムに使用されている固定相の種類は、その高分離能力と不活性さから充てんカラムと比べるとはるかに少なく、100% ジメチルシリコン、5% ジフェニル-95% ジメチルシリコン、50% ジフェニルジメチルシリコン、シアノプロピルシリコン、ポリエチレングリコールなどの数種に限定されており、使用する立場においてもその選択は比較的容易である。又、これらの種々の膜厚カラムも入手可能であるため分析対象物により選択できる。例えば低沸点化合物の分離ではカラム長さを長くし、膜の厚いカラムを選択するか、あるいは高極性の固定相を選択し、化合物間のわずかな化学的性質の違いを利用して高分離を達成することができる。高沸点化合物の場合は、できるだけ膜厚の薄い、太く短かいカラムが有効である。高温分析において、最も多用されている固定相は100% ジメチルと5% ジフェニル-95% ジメチルシリコンである。後者はフェニル基により熱安定性が優れているように言われているが、主鎖にフェニル基が存在しないため、前者の方が熱安定性に優れている。図8は昇温可能な熱分解装置を用い、He 雰囲気中におけるこれら固定相液体からの熱分解発生ガスの変化を、GC 恒温槽に位置した長さ1 m 内径0.25 mm の不活性化金属パイプをインターフェースとして水素フレイムイオン化検出器(FID)で測定した結果である。MS を検出器とした結果によると100% ジメチル [図中の(a) 曲線] では420℃ からポリマー骨格の熱分解が始まり620℃ で終了し、5% ジフェニル [図中の(b) 曲線] では約360℃ からフェニル基の脱離による骨格の熱分解が始まり、500℃ を頂点として550℃ で終了していることから両者の熱安定性の違いは明確である。

3.3 光学異性体用キャピラリーカラム

医薬、農薬、香料等に用いられている生理活性化合物の多くは光学活性化合物であり、この分野におけるクロマトグラフィーを用いた研究は近年目覚ましい進歩をとげており、その分析対象物は更に広がっている²⁵⁾。分離の方法としては分析対象物にキラルな試薬を反応させて通常のカラムで分離する古くから用いられてきた方法と、固定相をキラルなものにして直接分離する方法があ



(a) 100% ジメチルシリコン、(b) 5% ジフェニル-95% ジメチルシリコン、発生ガス分析計：ダブルショット・パイロライザー、温度：200℃ → 10℃/min → 700℃、試料量：0.2 mg

図8 発生ガス分析法による高温でのシリコン液相の熱安定性

る。直接分離法においてはジアステレオマー固定相としてアミノ酸誘導体を中心とし、試料との水素結合による会合を利用したもの、カンファーを配位子とした錯体を利用したもの、更に最近ではシクロデキストリンを種々誘導体化した包接型のキラル固定相がある²⁶⁾。

分離手法としてはGCとHPLC法が用いられ、上述したように揮発性物質についてはGCが分離効率の点からも最適であるが、分析対象物によってこれらは選択される。広範囲な試料に応用できるジメチルシリコンカラムと比べ、キラル分離用GCカラムは、特定の分析対象物に限定した固定相が要求されるため、現在まで報告された固定相の種類は多い。現在のところ、この分野は開発段階と考えられ、分析対象範囲が広く、かつ熱安定性に優れた固定相の開発が望まれている。

4 今後の展望

4.1 さらなる高分離化と他の分析機器との併用

高分離能キャピラリーカラムと非選択的検出器であるFIDの組み合わせでは、妨害成分の影響により目的成分の定性が困難であることがある。このような場合は基本的にはカラムクロマト等による前処理を十分に施して妨害成分を除去することであるが、更に以下に示す種々の方法が考えられる。① GC 検出器としてMSや赤外分光計(IR)の利用：これは特異的な検出法、例えばある特定イオンや特定波長を用いる検出法により選択性と検出限界が向上し、また得られるスペクトルからは有用な構

造情報を得ることができる。結果として、多種類のカラムを必要とせず、多くの場合は100%メチルシリコンとポリエチレングリコールの2種類で主たる分析が可能である。②異種カラム接続による分離：これは2本以上の異なった極性カラムを直列に組み合わせて使用する手法であり、かなり手軽にしかも安価にできる。③マルチディメンショナル法の利用：これはあらかじめ一つのカラムで目的成分を予備分離させ、特定区間のみをバルブや圧力により流路切り替えを行い、他のカラムに再導入して高分離を達成する方法であり、高分離を目的とする場合にはかなり有効な手法である。更にMSなどの検出器を組み合わせればより有効となる。④新固定相カラム：以上の手法で分析不可能の場合に適用するが、これはカラムの種類を増加させ、加えて費用と時間を要するためかなり特殊な場合のみ適用すべきであろう。上述した方法の併用はカラムの性能が安定期に入ってきている現在において、キャピラリーカラムの高分離能を最大限に引き出すための有効な手段であり、今後更に広く利用されると考えられる。

4.2 キャピラリー GC と他のクロマトグラフ併用の展開

現在、金属キャピラリーカラムが新たに加わったことは、将来のGC装置そのものへ大きな影響を与えると考えられる。それは金属カラムが機械的強度、耐熱性、不活性さにおいて優れ、しかもいかなる形も成型可能であることに起因している。例えばカラム形状を薄い円盤状や棒状として、その加熱法も従来の空気浴恒温槽とは異なった方法、例えば赤外線やマイクロ波、板状セラミックヒーター等を利用することにより、恒温槽が小さくなり高速昇温冷却による迅速分析も可能となろう。更にカラム内径を現在の0.25 mmより細い0.1 mm以下として線速度を大きくすることで、高速・高分離が達成でき、同時にキャリアガスの消費量も1/10以下となるが、これらを達成するには現在用いられている注入法・検出器・データ処理等の大幅な性能改良が必要と考えられる。例えば、検出器のノイズはフーリエ変換等の手法を用いて1/10以下とし、コンピュータの高性能化によるデータの高速サンプリング処理や、その他の周辺技術を集大成させることで、新たな超小型、超高速で分離分析可能な新世代キャピラリーGCが期待できる。更にカラム温度/移動相/カラム種類を変えることでマイクロHPLC/SFC/GCの3手法が1台の装置で使用可能となれば、目的に応じた分析手法が選択できるためこの実現化が期待される。現時点ではこれらが何年後に達成できる

かは推測できないが、カラムの発展がその基本となり、それを生かす周辺技術のさらなる発展がキーポイントであろう。又、近い将来にはMSやIRも、より手軽な検出器となるであろうし、元素分析が可能な原子発光検出器(AED)もより小型化し、これらの手法がより容易に利用できるであろうと期待される。

定性分析において重要な情報である絶対保持時間は、現状では多くの場合そのまま用いたり、あるいは保持比に変換して利用されている。一部にはKovatzの保持指標が用いられているが、これは特定企業や香料等の応用分野に限定され、しかもそれらのデータは一般に非公開である。又、現在市販されている保持指標のデータベース数は約2000と少なく、実用的には数万からなるデータベースが必要であり、マススペクトル等のデータベースとの相関が望まれる。このデータベース化にはカラムロット/カラムメーカー間の再現性、装置間の再現性など解決すべき問題もあるが、柘植が提案²⁷⁾しているような、然るべき国際的な専門家で作られた委員会でのデータベースが供給されるようになれば、GCはさらなる発展段階に入ると考えられる。

又、GCキャピラリーカラムの技術はSFCとHPLCの進歩に大きく貢献している。その一つはこれらカラムのマイクロ化である。特にHPLCでは現実的な問題として、膨大な溶離液の消費量とその廃液処理は無視できなくなってきており、加えて環境問題が大きく取り上げられていることは、早急に解決すべき点であろう。実際1 ml/minの流量で1 lの溶媒は17時間で消費され、更に廃液処理に頭を悩ませているのは筆者ばかりではないであろう。この解決はカラム内径を0.5 mm程度のマイクロカラムとして10 μ l/min程度で使用することで溶離液の使用量は1/100となり容易に達成できる。更に流量の低減化による利点は、①GCで使用されているFPD等の特異的検出器が使用可能、②濃度依存型検出器では50倍以上の高感度化が可能であり、数mの充てん型キャピラリーカラムを用いることで高分離が達成できる等が挙げられる。特に分析試料量が少なく、かつ高感度分析を要求される場合には、HPLCに限らずシステムのマイクロ化は非常に重要であろう。更にこのマイクロHPLCをキャピラリーGCの前処理として用い、これらを直結した手法は更に有用となってくるであろう。

以上述べたようにキャピラリーカラムは、その材質はもとより、表面改質、固定相においてこの約20年間で大きな進歩を遂げ「円熟期」に入り、その性能は発明当時にGolayが考えた到達点まで達したと考えられる。又、ガラスに加えFSキャピラリーカラムが使用されて

きたこの20年もの間、FSカラムに優るとも劣らない金属カラムがGolayカラムの発明から40年後に再登場するとは恐らくだれ一人として想像していなかったのではないであろうか。これらを含めたキャピラリーカラム及び他の手法との組み合わせにおける今後の発展に期待したい。

文 献

- 1) 大谷 肇：ぶんせき，1993，364.
- 2) F. J. Yang：“Microbore Column Chromatography”，Vol.45，p.3 (1989)，(Marcel Dekker).
- 3) T. H. Chester：J. Chromatogr. Sci.，24，226 (1986).
- 4) D. H. Desty，J. N. Hartesnape，B. H. Whyman：Anal. Chem.，32，302 (1960).
- 5) 荒木 峻，益子洋一郎，丸山正生，竹西忠男：ガスクロマトグラフィーデータシリーズ，第9集，分離管充てん物，(1973)，(フィジコケミカル・アソシエーション).
- 6) K. Grob：Helv. Chim. Acta.，48，1362 (1965).
- 7) K. Grob：Helv. Chim. Acta.，51，718 (1968).
- 8) C. Watanabe，H. Tomita：J. Chromatogr. Sci.，13，123 (1975).
- 9) K. Grob，G. Grob，K. Grob，Jr.：HRC & CC，2，31 (1979).
- 10) Q. Wu，M. Hetem，C. A. Cramers，J. Rijks：HRC & CC，13，811 (1990).
- 11) T. Welsh：HRC & CC，11，471 (1988).
- 12) R. D. Dandeneau，E. H. Zerenner：HRC & CC，2，563 (1979).
- 13) S. L. Lipsky，M. L. Duffy：HRC & CC，9，367，725 (1986).
- 14) E. R. Rohwer，V. Pretorius，G. A. Hulse：HRC & CC，9，30 (1986).
- 15) Y. Takayama，T. Takeichi，S. Kawai：HRC & CC，11，732 (1988).
- 16) C. Watanabe，M. Morikawa，K. Sato，Y. Takayama，R. R. Freeman：14th Int. Symp. Cap. Chromatography，p.95 (1992).
- 17) 佐藤訓孝，森川正己，渡辺忠一，大谷 肇，柘植 新：日本分析化学会 第41年会講演要旨集，p.345 (1992).
- 18) 森川正己，佐藤訓孝，渡辺忠一，橋本圭二：日本分析化学会 第42年会講演要旨集，p.405 (1993).
- 19) 中田豊哉，網 雅子，吉原桃八，森川正己，佐藤訓孝，渡辺忠一：日本分析化学会 第42年会講演要旨集，p.406 (1993).
- 20) K. Grob，G. Grob：HRC & CC，2，677 (1979).
- 21) 樋口哲夫氏提供データ.
- 22) K. Grob，C. Wagner：HRC & CC，16，429 (1993).
- 23) K. J. Hyver，ed.，“High Resolution Gas Chromatography”，p.4 (1989)，(Hewlett Packard).
- 24) R. C. M. de Nijs：HRC & CC，4，612 (1981).
- 25) 大井尚文：“光学異性体の分離”，化学総説No.6，日本化学会編，p.176 (1989)，(学会出版センター).
- 26) W. A. Konig：“The Practice of Enantiomer Separation by Capillary Gas Chromatography”，(1987)，(Huthig).
- 27) 柘植 新：島津科学計測ジャーナル，5，No.1，p.1 (1993).

GCにおける誘導体化法の新技術 (水中のアミノ酸またはアミンの誘導体化)

東京化成工業(株) クロマト事業部

金子 広之
長谷川 光夫

1. 一般的なアミノ酸の誘導体化法

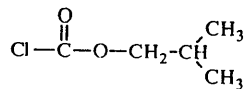
誘導体	使用試薬	反応式
N-アシル, -O-エステル [1]	イ) 酸無水物 (無水トリフルオロ酢酸、 無水ヘプタフルオロ酪酸等) ロ) エステル化剤 (ジアゾメタン、 無水塩酸-アルコール等)	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{酸無水物}} \begin{array}{c} \text{N-アシル} \\ \text{アミノ酸} \end{array}$ $\xrightarrow{\text{エステル化}} \quad [1]$
シリル化 tert-ブチルジメチル シリル(TBDS)化 が最も実用的	イ) N-メチル-N-tert-ブチル ジメチルシリル トリフルオロアセタミド $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CF}_3-\text{C}-\text{N}-\text{Si}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ [MTBSTFA]	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{MTBSTFA}} \begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COO}[\text{TBDS}] \\ \\ \text{NH}[\text{TBDS}] \end{array}$
N-ジメチルアミノメチレン -O-アルキルエステル	イ) N,N-ジメチルホルムアミド ジアルキルアセタール [DMFDAA] $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}(\text{OR}_1)_2$ $\text{R}_1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{n-Pr}, \text{n-Bu}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{DMFDAA}} \begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{COOR}_1 \\ \\ \text{N}-\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$

いずれの場合も乾燥試料が必要

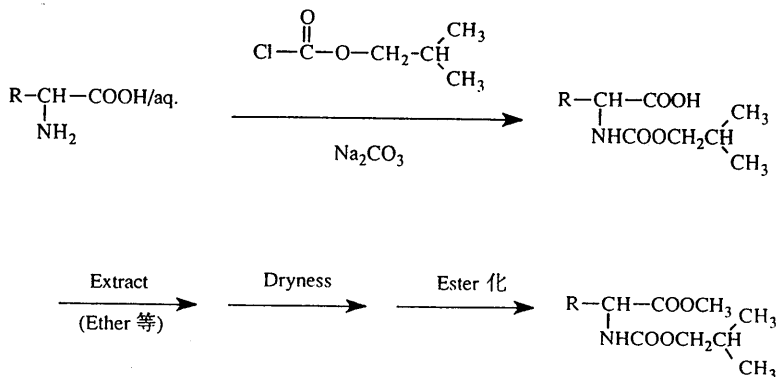
2. 水中のアミノ酸またはアミンの誘導体化 (N-アシル, -O-エステル化の一種)¹⁾

2. 1. 使用試薬

クロロギ酸イソブチルエステル



2. 2. 誘導体化法



2. 3. 利点：試料を乾燥することなく、水溶液のまま誘導体化できる。

3. クロマトグラムの一例

アミノ酸^{2) 3)}

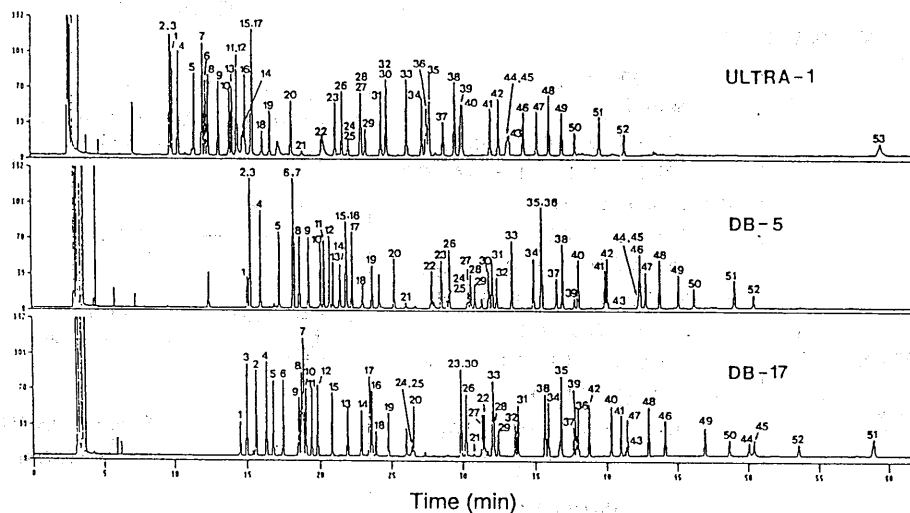
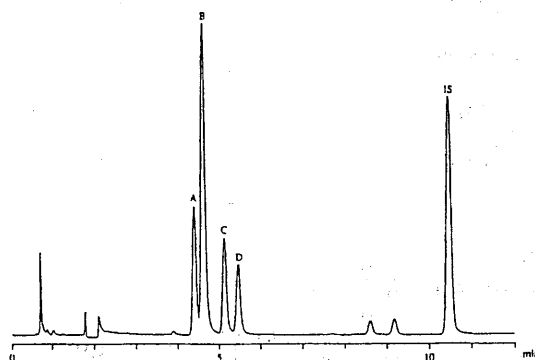


Fig. 1. Chromatograms of the 51 non-protein and protein amino acid mixture as their N(O,S)-isoboc TBDMS derivatives separated on Ultra-1 (25 m × 0.32 mm I.D.), DB-5 (30 m × 0.25 mm I.D.) and DB-17 (30 m × 0.25 mm I.D.) dual fused-silica capillary columns. GC conditions are in the text. Peaks: 1 = α -aminoisobutyric acid; 2 = sarcosine; 3 = alanine; 4 = glycine; 5 = α -aminobutyric acid; 6 = valine; 7 = β -alanine; 8 = β -aminoisobutyric acid; 9 = norvaline; 10 = leucine; 11 = *allo*-isoleucine; 12 = isoleucine; 13 = threonine-1; 14 = serine-1; 15 = *D*-norleucine; 16 = proline; 17 = γ -aminobutyric acid; 18 = cycloleucine; 19 = pipercolic acid; 20 = S-methylcysteine; 21 = pyrroglutamic acid; 22 = 4-hydroxyproline; 23 = methionine; 24 = serine-2; 25 = threonine-2; 26 = ϵ -aminocaproic acid; 27 = ethionine; 28 = selenomethionine; 29 = *o*-aminobenzoic acid; 30 = *D,L*-homoserine; 31 = phenylalanine; 32 = selenoethionine; 33 = aspartic acid; 34 = β -N-methylamino-L-alanine; 35 = 2,3-diaminopropionic acid; 36 = *m*-aminobenzoic acid; 37 = cysteine; 38 = glutamic acid; 39 = asparagine; 40 = *p*-aminobenzoic acid; 41 = homocysteine; 42 = α -aminoadipic acid; 43 = glutamine; 44 = δ -hydroxylysine-1; 45 = δ -hydroxylysine-2; 46 = ornithine; 47 = α -aminopimelic acid; 48 = kainic acid; 49 = lysine; 50 = histidine; 51 = tryptophan; 52 = tyrosine; 53 = 5-hydroxy-*D,L*-tryptophan

アミン⁴⁾



Chromatograms of a urine sample spiked with methylamine (A, 10.4 mg/l), dimethylamine (B, 19.0 mg/l), ethylamine (C, 9.8 mg/l) and methylethylamine (D, 9.1 mg/l). The internal standard (IS) is the isobutyl chloroformate derivative of di-*n*-butylamine.

4. 文献

- 1) M. Makita, S. Yamamoto, M. Kono, J. Chromatogr. **120**, 129 ('76)
- 2) K-R. Kim, J-H. Kim, C-H. Oh, T. J. Mabry, J. Chromatogr. **605**, 241 ('92)
- 3) C-H. Oh, J-H. Kim, K-R. Kim, D. M. Brownson and T. J. Mabry, J. Chromatogr. **A**, **669**, 125 ('94)
- 4) T. Lundh, B. Akesson, J. Chromatogr. **617**, 191 ('93)

注入技術の進歩

横河アナリティカルシステムズ（株）

山上 仰

はじめに

ここではキャピラリカラムを使用するガスクロマトグラフ（GC）の注入システムについて述べる。それは、GCにおいて注入システムに多大な注意が払われるようになったのはキャピラリカラムGCになってからだと考えるからである。

まず、歴史的な面も含めたキャピラリカラムGC注入システムの概要について述べ、次いで最近の進歩として注入口ガスの電氣的な制御機能を取りあげる。

注入システムの概要

キャピラリカラムの出現によりGCの能力および可能性は飛躍的に向上した。その一方で、キャピラリカラムの性能を十分に発揮させるためには、GCハードウェアも従来のパックドカラム使用を前提としたデザインとは一線を画するものが要求された。特に注入システムに関しては、注入時に気化する試料（溶媒）の体積に対してキャピラリカラムの断面積とキャリアガス流量があまりにも小さいことおよび、1回の注入で広範な性質を持つ成分を取り扱えるようになったことにより、大きな変更が必要となった。

これらをふまえて、現在キャピラリカラムGCの注入システムとして代表的なものとなっているスプリット法、スプリットレス法およびクールオンカラム法などが開発された。これらの注入法の目的とするところはいずれも以下の2点に集約されており、現在でもキャピラリカラムGCの注入システム、あるいはより広義な意味あいでは導入システムを考慮する際の原則になっている。

- ・ 試料（測定対象）のバンド幅をできるだけ狭くする
- ・ 試料本来の組成のままカラムに導入する（試料不均一化を避ける）

しかしながら、当初のキャピラリカラムGCでは注入システム（特に加熱気化型であるスプリット法あるいはスプリットレス法）の未熟さに起因すると思われる様々な不都合が生じ、注入システムはキャピラリカラムGCのアキレス腱に例えられた。

やがて、注入口内で起こる現象が正しく把握されるにつれて、以下のような改良を経て、注入システムにおけるたいていの問題点は解決あるいは低減されてきている。

- ・ 注入口内での試料不均一化に対する注入口ライナーデザインの最適化

- ・ディスクリミネーション（シリンジニードル内での試料不均一化）に対するシリ
ンジテクニクの開発
- ・スプリット注入においてカラム流量とスプリットベント流量の独立制御を可能と
することで操作性を大きく向上させた背圧制御方式の開発
- ・ディスクリミネーションに対するより根本的な解決策としての高速注入を可能と
するオートインジェクタの開発
- ・スプリットレス注入におけるパラメータの最適化
- ・大量注入（スプリットレス法およびクールオンカラム法）におけるリテンション
ギャップの適用

現在では、測定しようとする試料（成分）の物性、濃度あるいはマトリックスおよび各注入システムの適用性と限界点を考慮した上で、正しい注入システムを選択することにより精度の高い測定を行うことができる。しかしながら、すべてのタイプの試料に対して有効ないわゆる万能型の注入システムは未だ開発されていないし、おそらく今後も開発される可能性は極めて小さいと思われる（そのようなものの存在すら疑わしい）。従って、キャピラリカラムGC分析における注入システムの選択は、常に考慮すべき点の1つであり続けるだろう。

電氣的なガスフロー制御

GCでは（当然ながら）いくつかのガスフローを制御しなければならない。ガスフローは必要に応じて、流量調整器、圧力調整器、抵抗、オン/オフバルブなどまたはこれらの組み合わせを用いて行われている。最近までこれらはマニュアルで設定され、一度設定されると少なくとも測定中に変化させられることはなかった（再現性を無視すれば話しは別だが）。

この数年来、GCにおいてもガスフローを電氣的に制御する技術の開発が進んできている。このことは、ガスフローもカラムオープン温度などと同様に、GCワークステーションなどのハード/ソフトから制御できることを意味している。従って、ガスフローの設定が正確かつ容易になるとともに、さらに重要なことにはその設定値を測定中にも（再現性を持って）経時的に変化させられるようになっている。これによって、ガスフローも完全に測定上のパラメータとして取り扱えるようになり、より最適化が可能と考えられる。

ここでは、注入システムのガスとして、カラムヘッド圧とスプリットベントをとりあげてその電氣的制御による効用について述べる。図-1に電氣的ガスフロー制御機能を搭載したスプリット/スプリットレス注入システムの例を示す。

①カラムヘッド圧

通常、キャピラリカラムのキャリアガス流量はカラムヘッド圧として取り扱われている

る。これは、キャピラリカラムではキャリアガス流量が極めて少ないため、流量そのもので制御するよりも、カラムを抵抗体と考えて圧力で制御する方が（現在の技術では）優れているからである。この場合、カラムの長さおよび内径、キャリアガスの種類、カラム出口の圧力（大気圧または真空）ならびにカラム温度が決まれば、あるキャリアガス流量を得るために必要なカラムヘッド圧が決定する。ここで挙げたパラメータはすべて分析者サイドで恣意的に決定可能あるいは把握できるものであり、最近ではこれらのパラメータを入力することにより、カラムヘッド圧からキャリアガス流量（あるいはキャリアガス流量からカラムヘッド圧）を計算できるようになっているGCハード/ソフトも見うけられる。

・最適キャリアガス流量の確保

キャピラリカラムでは、その分離能力を発揮できる最適なキャリアガス流量（より一般的には最適線速度として扱われている）が存在することが知られている。

キャピラリカラムGCでは、その特性を十分に発揮させるためにも昇温分析が一般的になっている。この際カラム温度が上昇するにつれて、キャリアガスの粘性抵抗も増大するので昇温の間カラムヘッド圧が固定のまま（定圧モード）ではキャリアガス流量は低下する。従って、昇温の幅が大きいほど測定のある時間帯ではキャリアガス流量がその最適値からずれていることになり、分離能力がそこなわれている可能性が大きい。また、高沸点化合物の溶出には高いカラム温度が必要となるにもかかわらず、その時点ではキャリアガス流量が低下しているため、より溶出されにくい方向に作用している。

電氣的にカラムヘッド圧を制御することにより、昇温に応じてカラムヘッド圧も上げていくことができる。従って、昇温分析のすべての時間帯にキャリアガス流量を一定に保って（定流量モード）最適流量を確保することが可能となっている。また、場合によっては昇温の後半に積極的にキャリアガス流量を増やすようにヘッド圧を上げる（昇圧モード）ことにより、高沸点化合物を溶出しやすくするような使用法も考えられる。図-2に各モードによるガソリンのクロマトグラムを示す。

・高圧注入

ここではスプリットレス法における高圧注入を取り上げる。たしかにスプリットレス法はキャピラリカラムGCの微量分析用の注入システムとして実用性が高く、もっとも普及しており、また成熟した方法と言える。しかしながら、次のような問題点を抱えていることも否めない。

- ・ 試料を注入口ライナーからカラムまで移動させるのはキャリアガス流量だけなので、その速度は極めて遅い。これは、熱に不安定な成分の分解および、成分と濃度によっては注入口ライナーへの無視しえない吸着の大きな原因となっている。この現象は試料成分の濃度が低くなるほどより顕著となる傾向がある。

- ・ 注入時の気化に伴う体積膨張および圧力パルスのために、注入量が 2ul 程度に限定される。

カラムヘッド圧を上げることで、キャリアガス流量が多くなる（移動速度が速くなる）ことと溶媒気化時の体積の膨張を抑えられることから、上記の点は解消あるいは低減できると考えられる。

ところが、先にも述べたようにキャピラリカラムには最適キャリアガス流量が存在するために、キャリアガス流量が多すぎる（ヘッド圧が高すぎる）と分離効率に対して悪影響を与える。そこで高圧注入では、注入時のみカラムヘッド圧を高くし、その後最適キャリアガス流量までカラムヘッド圧を下げることにより、注入口の問題と分離効率両面を解決しようとするものである。図-3に高圧注入におけるヘッド圧およびカラムオープン温度のプログラム例を、図-4に高圧注入と通常の圧力での注入による有機りん系農薬のクロマトグラムを示す。

②スプリットベント（スプリット比の設定）

スプリットベントは流量制御方式がとられている。初期の電氣的制御では、流量調整器の上流側の圧力を制御することで間接的に流量制御を行っていた。ただしこの場合には圧力と流量との較正曲線が必要となり若干面倒であった。最近では、ハード/ソフトから直接流量自体を制御可能で、その制御範囲も 10ml~1000ml/分となっているものもある。

スプリット注入では、スプリット比はキャリアガス流量とスプリットベント流量との比として設定されており、高スプリット比ではスプリット流量は数 100ml/分程度を必要とする。このスプリットベント流量は本質的には注入時のみ確保されていれば良いわけで、注入以後の測定時間中はある意味では「無駄に」捨てられていることになる。そこで図-5に示すように、注入後速やかに（1分後）でスプリットベント流量を減じる（180ml/分から 20ml/分）ような使い方により、測定の質を変えることなくガス使用量を大幅に節約することができ、測定コストの削減に貢献できるはずである。

おわりに

キャピラリカラムGCは、カラムの性能が良くなるとGCハードウェアの「あら」が見え、それが改善されるとカラム性能に不満が顕れ、またそれが解消されて、という具合に一定の繰り返しの中で発展してきたように考えられる。その中で注入システムはもっとも「あら」を露呈した部分かもしれない。

先にも述べたように、現在では注入口内での試料の一般的な挙動はかなり正確に把握されている。それでもさまざまな化学的の物理化学的性質は、あまりにも多岐にわたっているため、時として注入口に起因する不可解な現象は起こりうると思われる。さ

らなる進歩によりこれらの現象が少しでもなくなることを期待するものである。

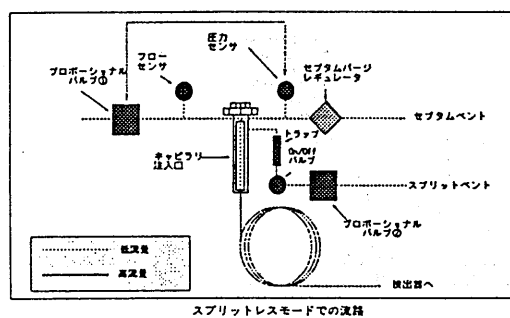
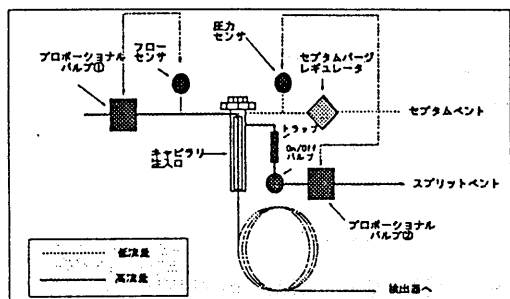
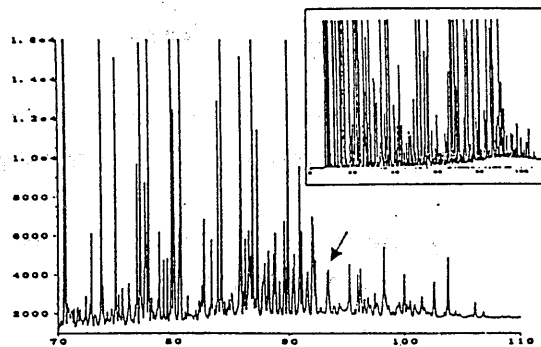


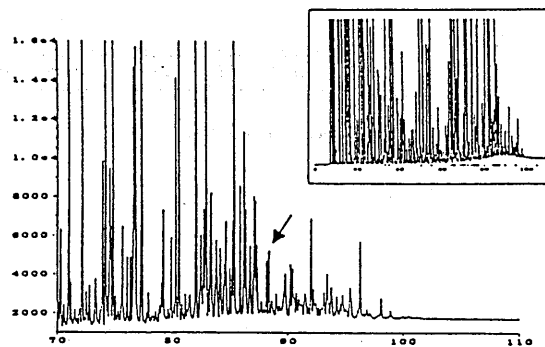
図-1 電氣的ガスフロー制御機能を搭載したスプリット/スプリットレス注入口の一例

100 mカラムによるガソリンの分析
(3モードの比較)

A: 定圧モード



B: 定流量モード



C: 圧カプログラムモード

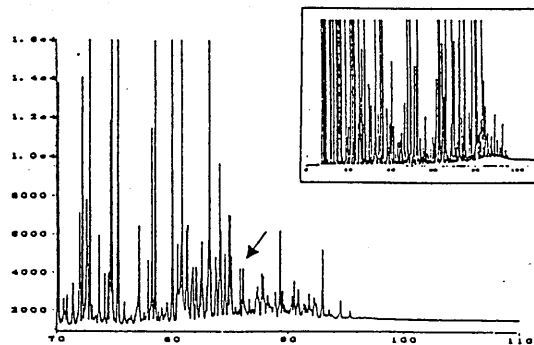


図-2 キャリアガス流量各モードでのガソリンの分析例 (FID)

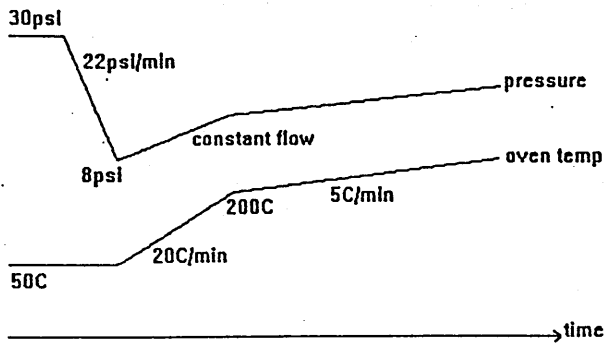


図-3 高圧注入のプログラム例 (縦軸：圧力および温度、横軸：時間)

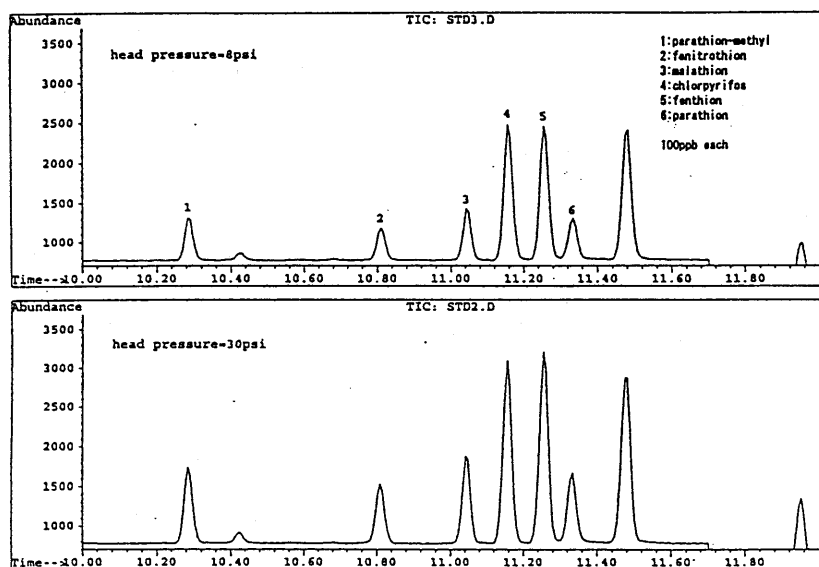


図-4 通常のカラムヘッド圧による注入と高圧注入の比較 (上：8psi、下：30psi、MSD)

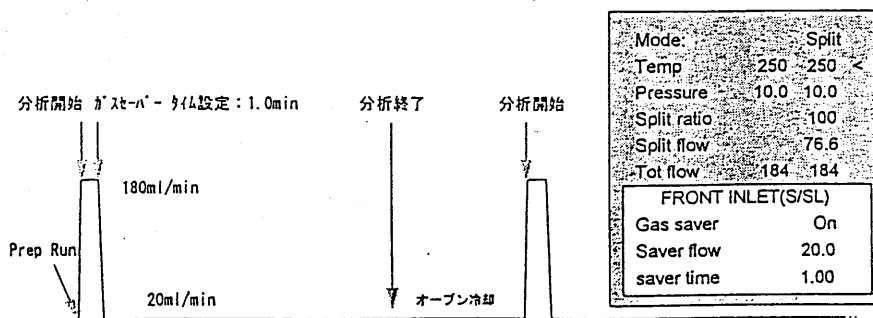


図-5 スプリット比の経時的な変更例 (縦軸：スプリットベント流量、横軸：時間)

パーキンエルマージャパン・恩田 宣彦

平衡ヘッドスペースGCは、1969年に圧力バランス・サンプリング法を採用した自動の装置が開発されて以来、精度の向上と機能の拡張により定量ヘッドスペースGC法として発展してきた。日本においては、JIS（ガスクロマトグラフ分析通則、1993年1月）に正式に記載され、分析法として認められた。また、近年の水質分析における揮発性有機化合物（VOC）の高感度・高精度分析のサンプリング法として、採用され、飛躍的に広まったと言える。

一方、定量法にも発展が見られた。JISにおいて、ヘッドスペース法の関連から、標準添加法が初めて記載された。マルチプル・ヘッドスペース抽出（MHE）法には、応用性の広さや自動化された装置の普及に伴い、高い関心もたれている。

本講演では、拡張されたMHE法を扱った演者らの報告、*Physicochemical Aspect of Static Headspace Gas Chromatography*（所載：Analytical Sciences, 7 Supplement, 227, 1991）を下記のように再掲し、MHE法による定量の背景と拡張を強調したい。

The gas chromatographic headspace analysis has been adopted for analyses of volatile species in less volatile complex materials.[1] This technique avoids the introduction of long retained components into the separation column so that it allows an efficient use of high resolution capillary columns in relatively short analysis time. Among the variations, the static headspace gas chromatography (HSGC) used in this work features the distinct advantage over the dynamic HSGC or a purge-and-trap method for quantitative work.

Recently the high performance static headspace analyzers are available for the quantitative and routine uses, which incorporates the pressure-balance sampling mechanism for the precision of uptake of the headspace from the sealed sample vial.[2]. One of the present authors revealed the sampled amount from the fluid (gas) dynamics using the common chromatographic parameters.[3]

For some solid samples the addition of material such as water prompted and increased the concentration of components in the headspace, and it was named as "displacer".[4] We extensively worked on the volatile components in coffee solid sample coexisting with a liquid phase of water or benzyl alcohol (BA).[5] The experimental results were analyzed with the assumption that the system is equilibrating and those liquid phases can be neglected, that is, still two phase system of gas and solid. TABLE 1 shows the distribution coefficient for those components identified by mass spectrometry. For the majority of the components except a few, the distribution coefficient increases for the coexistence. This means the less concentration in the headspace compared with no coexistence of those liquid phases. The total component amount derived from the experiment with the coexistence does not match with the amount measured without those phases. These results need to develop the more rigorous treatment of the system based on the thermodynamics of the system description.

BACKGROUND FOR QUANTITATIVE HEADSPACE ANALYSIS

1. Component concentration in headspace

As an example, a system consisting of gas phase (abbrev. G) and liquid phase (abbrev. L) is considered. Those phases are described with the volume of V_g and V_l each and the concentration C_g and C_l for a component. When a liquid sample includes a trace level component of concentration C_{l0} , the

distribution coefficient, K_{LG} is defined as,

$$K_{LG} = C_L / C_G \quad (1)$$

and a phase ratio of β_{GL} is defined as,

$$\beta_{GL} = V_G / V_L \quad (2)$$

Then C_G is equated with C_{L0} as below,

$$C_G = C_{L0} / (K_{LG} + \beta_{GL}) \quad (3)$$

This is much instructive for the analytical purpose: to increase the concentration in the headspace is accomplished by the total level of the denominator, not solely by minimizing one of the factors in the denominator. We arranged the setup for the coffee volatiles shown in Fig 1. A liquid phase was equilibrated with the headspace (gas phase) and with the solid phase indirectly through the gas phase. The experimental parameters to be used for analysis are listed below the figure. As a final form, we derived the following equation to describe this system:

$$C_G = C_{S0} / [K_{SG} (1 + K_{LS} \times \beta_{LS}) + \beta_{GS}] \quad (4)$$

where S refers to the solid phase, and the notation follows similarly to Eqs.(1) and (2). This relation is the more general form, that could be reduced to Eq.(3) for the case of $\beta_{LS} = 0$ and replacement of subscript of G for L. In the later section the magnitude of K_{LS} is evaluated.

2. Multiple headspace extraction for complex systems

The isobaric headspace extraction later named as the multiple headspace extraction (MHE) was developed by Kolb[4]. This works well with the pressure-balance sampling mechanism for the headspace, and exclusively useful for the analysis of volatiles in solid samples.[1] A portion of the equilibrating headspace is successively uptaken with the controlled external pressure. Vietenberg derived a following useful expression for the mass sampled at n-th extraction, M_n to the mass initially present, M_0 and the external pressure, p' and the released pressure, p for the pressure-balance sampling.[6]

$$M_n = M_0 [(K_{LG} + \beta_{GL} p/p') / (K_{LG} + \beta_{GL})]^{n-1} [\beta_{GL} / (K_{LG} + \beta_{GL})] (p' - p) / p' \quad (5)$$

This equation allows to calculate M_0 as a series of $M_1, M_2, M_3 \dots$. Further, as shown in Fig. 2, the linear plot is expected for $\ln(M_n)$ versus n as far as both of the thermodynamics and operational parameters are kept constant. From the slope the distribution coefficient, K_{SG} is evaluated as listed in TABLE 1. We extended this equation to the more general form that covers the complex sample systems such as our experimental setup shown in Fig 1. Those processes are as follows:

TABLE 1: Distribution Coefficient Estimated from MHE Method for Coffee Volatiles Coexisting with Liquid Phase of Water and Benzyl Alcohol(BA)

peak #	component name	K_{SG}	K_{SG}^{-1}		K_{LG}^{-2}		K_{SL}^{-3}	
			Water	BA	Water	BA	Water	BA
1	acetaldehyde	8.9	8.5	14	-	120	-	0.074
2	unidentified	11	8.1	28	-	390	-	0.028
3	propanal	10	9.2	16	-	150	-	0.066
4	isobutanal	13	13	21	1	200	11	0.065
5	2-methyl furan	13	11	17	-	84	-	0.15
6	butanal	30	34	41	78	260	0.38	0.11
7	isopentanal	19	18	31	-	270	-	0.070
8	isopropanol	22	27	34	88	300	0.25	0.073
9	2,3-dimethyl furan	17	16	21	-	180	-	0.094
10	2-butanol	36	21	33	-	-	-	-
11	2,3-pentanedione	27	18	29	-	55	-	0.49
12	pyridine	31	19	37	-	130	-	0.24
13	pyrazine	23	29	32	130	220	0.18	0.10

*¹ Assumed as the two phase system of gas and solid.

*² See text: estimated from Eqs.(9) and (10) as the three phase system.

*³ Calculated from Eq.(11).

- 1) The sample specimen of the mass M_0 is placed in the closed system.
- 2) This mass distributes over the phases of gas, liquid and solid, that is, into M_g , M_l and M_s for each phase. Those quantities are governed by the thermodynamics, actually related with the distribution coefficients such as,

$$M_l = M_0 (K_{lg} \times \beta_{lg}) \quad (6a)$$

$$M_s = M_0 (K_{sg} \times \beta_{sg}) \quad (6b)$$

From the mass conservation,

$$M_g + M_l + M_s = M_0 \quad (7)$$

- 3) A portion of the gas phase (headspace) is removed by the pressures of p' and p , that is $M_g \times (p'-p)/p'$ sampled by the pressure-balance sampling.
- 4) The remaining mass present in three phases redistributes over those three phases following to the distribution coefficients. And the mass balance is described, referring to the first (1) and the second (2) step distribution,

$$M_{g2} + M_{l2} + M_{s2} = M_{g1} \times p/p' + M_{l1} + M_{s1} \quad (8)$$

Finally the n-th sampled mass, M_n is expressed as below,

$$M_n = M_0 (t/s)^{n-1} (1/s) [(p'-p)/p] \quad (9)$$

where s and t are defined as,

$$s = 1 + K_{lg} \times \beta_{lg} + K_{sg} \times \beta_{sg} \quad (10a)$$

$$t = p/p' + K_{lg} \times \beta_{lg} + K_{sg} \times \beta_{sg} \quad (10b)$$

As $p/p' < 1$, t is always smaller than s . Equations (9)-(10) reveal the exponential decay of M_n with the step, n of the extraction and give the basis for the evaluation of the distribution coefficients from the slope of the plot for $\ln(M_n)$ versus n . Of course, Eq.(9) is reduced to Eq.(5) when the solid phase does not exist.

Next, utilizing Eqs.(9)-(10), the data for the coffee volatiles is reanalyzed as listed in TABLE 1. K_{sg} is taken from the same table and other operational parameters are shown in Fig.1. Those K_{lg} could be justified by the two phase system experiments, to be projected. The value of K_{sl} is calculated from the relation,

$$K_{sl} = K_{sg} / K_{lg} \quad (11)$$

This gives rise the possibility to estimate the distribution coefficient that can not be directly obtained for the dissolution of the solid matrix in the relevant liquid, such as coffee solid to water. Further, the third phase is expected to adjust the relative concentration of the components in the headspace by the balance of the distribution coefficients and phase ratio. This may help to possibly depress the concentration of the unwanted volatile in the gas phase which interferes the separation or the quantitation.

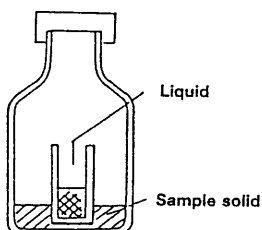


Figure 1. Experimental arrangement for coexistence of liquid phase to coffee volatiles in the headspace vial containing the coffee solid. The operational parameters are: $V_g = 19.25\text{ml}$, $V_s = 2.34\text{ml}$, $V_l = 0.100\text{ml}$, $p' = 48\text{psig}$, $p = 14\text{psig}$.

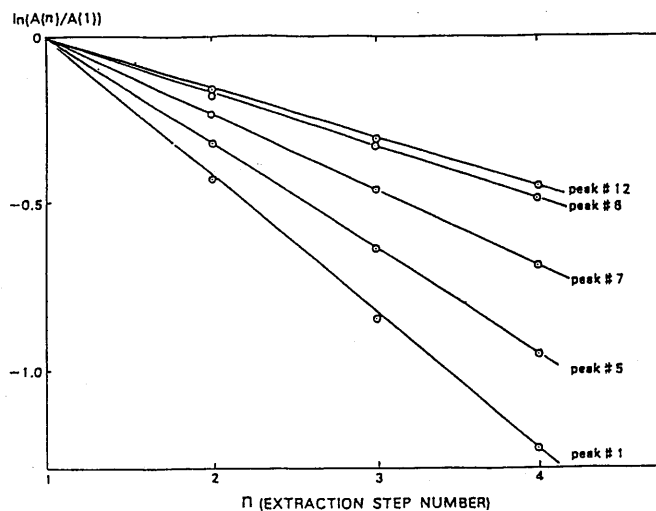


Figure 2. MHE plot for coffee volatiles: the ordinate is normalized with $A(1)$ of the chromatographic peak area for the first extraction.

It is concluded that the complex sample systems are even handled by the headspace gas chromatography for the analytical purpose and equally also for the evaluation of physicochemical properties, when the equilibrium is achieved. The application of MHE method to the complex systems is supported by the sound utilization of the thermodynamics.

REFERENCES

1. N. Onda, *Bunseki*, 862 (1987).
2. A. Shinohara, A. Sato, H. Ishii and N. Onda, accepted by *Chromatographia*.
3. N. Onda, B. Kolb, M. Auer and F. Shirai, *Proceedings of Seventh International Symposium on Capillary Chromatography*, p.110-117 (1986).
4. B. Kolb, P. Pospisil and M. Auer, *Chromatographia*, 19, 113 (1984).
5. N. Onda, A. Shinohara, H. Ishii and A. Sato, *HRC&CC*, 14, 357 (1991).
6. A. G. Vietenberg, *J. Chromatogr. Sci.*, 22, 122 (1984).

前処理—導入技術の進歩・ダイナミックヘッドスペース法 (食品分析への応用)

電気化学計器株式会社
特別研究室、安木由佳、前田恒昭

1、はじめに

ヘッドスペース法は、試料中に含まれる揮発性成分をガスクロマトグラフ (GC) で測定するための試料処理、導入方法である。この方法は、気液平衡に達した後、できるだけ平衡状態を保って気相部分を取り出す静的な方法 (平衡ヘッドスペース法) と、平衡に達した後、気相部分の揮発性成分を強制的に取り出す動的な方法 (ダイナミックヘッドスペース法) に分類される。動的な方法には、気相部分を連続してパージガスにより追い出す方法と、液体試料にパージガスを通気する、ガスストリップング (ガス抽出) 法、追い出した後吸着剤へ捕集することで、パージ&トラップ法と呼ばれる方法とがある。また、パージ&トラップ法の変形として、パージガスを循環するクロズドループ・ガスストリップング法がある。これらの方法は、単独の試料処理の方法として、また、GCに直接結合し、自動試料処理/導入の方法として機器の開発が進んできた。簡単に各々の方法の概念図を図1に示す。

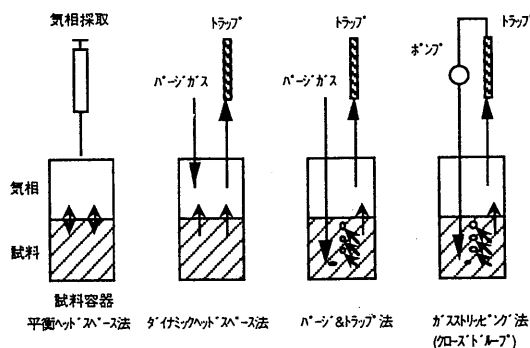


図1、ヘッドスペース法の概念図 (液体試料の場合)

揮発性成分の移行 ◊ 平衡 ↑ 供給

図1、ヘッドスペース法の概念図
(液体試料の場合)

取り扱う対象成分は気体なので、キャピラリーカラムに導入する際には、気体試料の導入の為にインターフェースが必要となる。平衡ヘッドスペース法に於いては計量管、シリンジ導入、キャリアーガスによる加圧採取・導入が、カラムへのスプリット導入と組み合わせて用いられ、パージ&トラップ法では吸着濃縮/加熱回収

(Adsorption/Thermal desorption) が、カラムへの導入ではスプリット導入又はダイレクトインジェクションがクライオジェニックフォーカス法と組み合わせて用いられる。

従来、ヘッドスペース法と言えば、静的ヘッドスペース法で、ダイナミックヘッドスペース法の装置も市販されておらず、方法自身も全く話題に上っていなかった。DKKでは、気体試料をキャピラリーカラムに自動導入する為の、吸着濃縮/加熱回収装置 (GAS-30型) を中心に、各種の試料導入法への利用を検討、開発し、パー

ジ&トラップ装置、大気自動分析装置等を提供してきた。GAS-30型を用いたバージ&トラップ装置は簡単にダイナミックヘッドスペース法の装置に変更でき、試料の全自動分析が可能となるので、今回は、ダイナミックヘッドスペース法について紹介し、食品分析に応用した例を示す。実際の応用分野としては、スタティックなヘッドスペース法が適用できる分野を全てカバーし、キャピラリーカラムへ大量の試料が導入できることから、高感度分析が可能な方法として今後の利用が期待される方法である。

2、ダイナミックヘッドスペース法の原理

この方法では、容器内に試料を密閉し、一定温度として、試料中の揮発性成分が気相（ヘッドスペース）と平衡状態になった後、気相部分を不活性ガスによりバージして容器内から追い出し、バージガス中の揮発性成分をトラップに導入、捕集する。トラップした試料は、加熱回収により、キャピラリーカラムへ導入し、分析する。平衡状態に達した後、気相部分をバージガスにより追い出すので、バージを行っている間に、試料から連続して揮発性成分が供給されてくる。バージ時間が長くなると、試料中の揮発性成分の気相部分への補給が増加してくる、という問題があるが、試料から気相への移動はかなり遅いので、バージ時間が短ければあまり問題とはならない(図2)。

バージ&トラップ法では、連続抽出の原理に従うが、ダイナミックヘッドスペース法ではマルチプルヘッドスペースを平衡状態に達しない状態のまま行っており、マトリックスの影響も大きく受けるので、再現性の良い測定を行うには、試料温度、バージガス流量、バージ時間を一定として操作を行わなければならない。この為には、全自動分析が必要となる。

また、試料自身の取り扱い及びマトリックスからの影響については、スタティックなヘッドスペース法と同様の注意が必要となり、できるだけ均一の試料とし、試料の量と気相容積も固定することが望ましい。また、バージ中に気液間又は気固間の平衡状態を乱すため、定量を行う時には、標準添加法を取ると共に、試料及び操作条件の均一化に注意を払わなければならない。

静的なヘッドスペース法と比較すると、ダイナミックヘッドスペース法では気相部分をバージする事ができるので、気相中の成分濃度を上げるために試料温度を上げて揮発性を増したり、気相容積を試料容積より小さくする必要が無く、試料量に比べて

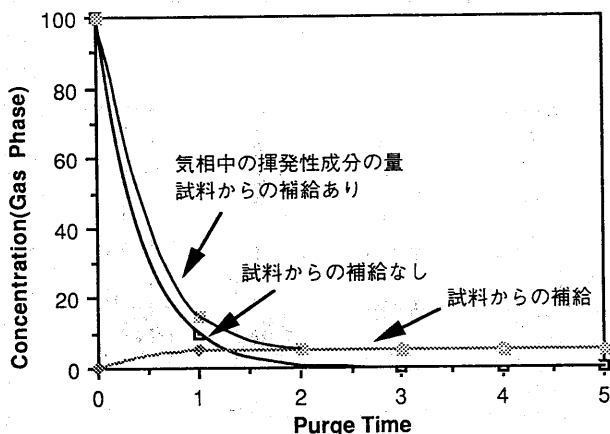


図2、バージのプロファイル

気相容積を比較的大きくとも十分な量をGCに導入できる。従って、比較的低い温度でも操作でき、自然な状態での測定が可能となる。また、試料と直接接触しない状態でのパージを行える利点は静的なヘッドスペース法と同様である。

これらの方法の簡単な比較を表1にまとめる。

表1、ヘッドスペース法の比較

	スタティックヘッドスペース法	ダイナミックヘッドスペース法
平衡時間	30-60分	同左
試料導入量	最大でも気相部分を数ml程度	気相部分の全量を導入 数mlから数十ml
試料量対試料容器	気相部分を20-50%程度	制限無し
適用カラム	導入法により制限される	制限無し
マトリックスの影響	有り	同左

3、ダイナミックヘッドスペース法の装置と構成、動作の説明

ダイナミックヘッドスペース法に必要な装置は、試料容器を一定温度にする保温装置（GAS-2T型又はオートサンプラーGAS-2A型）、パージ&トラップ装置（GAS-30型）、コントローラー（PAL-1G型）及び分析目的にあわせた検出器を装備したGCである。装置の構成と各部の特徴を図3に示す。

試料容器は通常のヘッドスペース用の容器を使用する。パージとキャリアガスによるGCへの導入は、6方弁を2つ組み合わせた流路の切り替えで行う。この動作の簡単な説明を図4に示す。分析操作は次のようにして行う。

- 1) 試料を容器に入れ、密閉し、一定温度で一定時間放置する。
- 2) パージガスで容器内をパージする。（パージ&トラップ部は取り扱う試料によって、通常の構成と、ドライパージ付きの構成が選択できる。ドライパージの構成では、試料をパージした後、試料容器を切り離し、トラップにパージガスを通し保持の弱い成分（水やメタノール等）をトラップから系外に排出する。）
- 3) トラップを急速加熱し、キャリアガスによりカラムへ回収する。
- 4) 分析中にトラップの加熱を続け、次回の分析に備える。

トラップ部分には、吸着能力は限られているが、回収が容易でブランクの低いTENAX TAを充填したマイクロトラップを用いる。このトラップの充填剤は、目的に応じて選択することができる。必要最低限の吸着能力を確保し、キャピラリーカラムに最適なキャリアガスの流量で、捕集した試料の全量をカラムに導入するために外径が1/8インチのトラップ管を用いる。マイクロトラップのもう一つの利点は、熱容量が小さいため、急速加熱が可能で、キャピラリーカラム先端でのクライオフォーカスを簡単にすることができる。

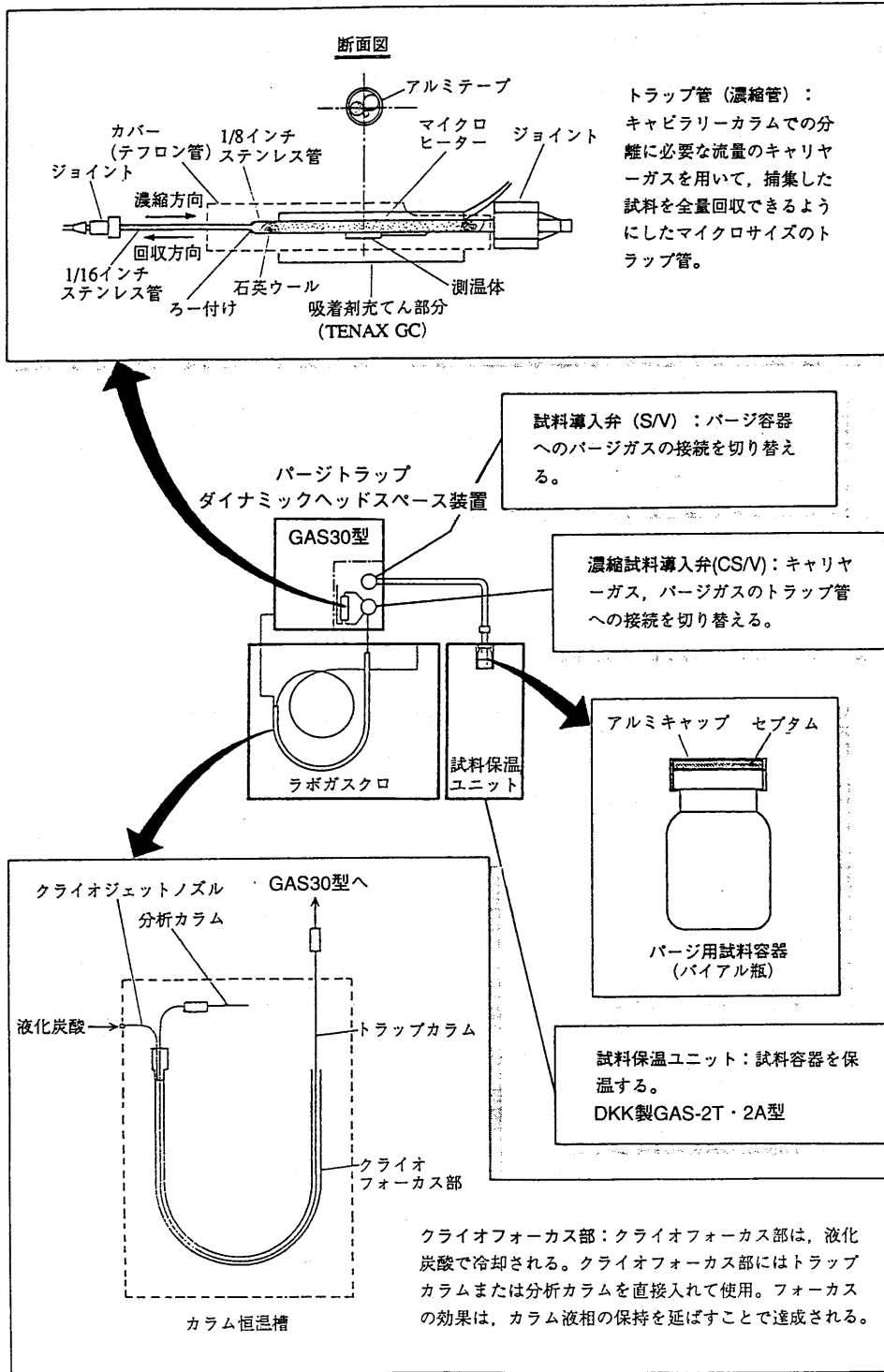


図3、装置の構成と各部の特徴

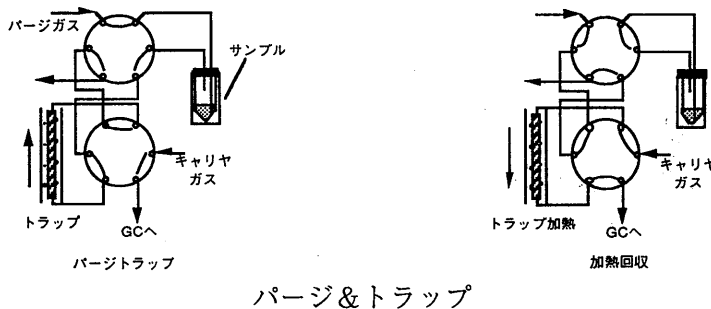
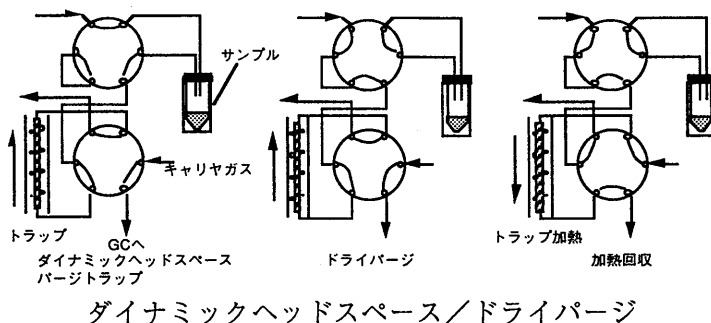


図4、分析動作の説明

食品のように、揮発性成分が多かったり多量の水を含む場合にはドライパージが非常に有効である。また、極性化合物類を分析対象とする時は、極性カラムを用い、クライオフィーカスを省略できる。

4、食品分析への適用例

食品中の揮発性成分の分析にダイナミックヘッドスペース法を用いることのメリットは、比較的低い温度での大量試料導入が可能で、自然な状態での情報を得ることができることである。複雑な有機化合物からなる試料を分析する場合には、キャピラリーカラムによる高分解能な分離は不可欠であり、また定性情報を得るには質量分析計との組み合わせも重要である。

GAS-30型をGC/MSと組み合わせたダイナミックヘッドスペース法による分析を紹介する。試料として乳製品を選び、メチルシリコンカラムとWAX (PEG20M相当) カラムでの分離の比較を行った。実際の試料のクロマトグラムを図5に示す。この例では、極少量の試料で十分な感度を得られ、食品中の揮発性成分の分析への応用が可能であることを示している。試料温度を20℃とする事で、水分の蒸発を押さえることができたが、同時に取り扱うことができる成分も限られ、ノルマルパラフィンでC13程度までであった。

再現性については、図6にチーズを用いた測定例を示す。スタティックなヘッドスペース法と同様に、試料の平衡時間と試料温度、ダイナミックパージ時間等の試料処理

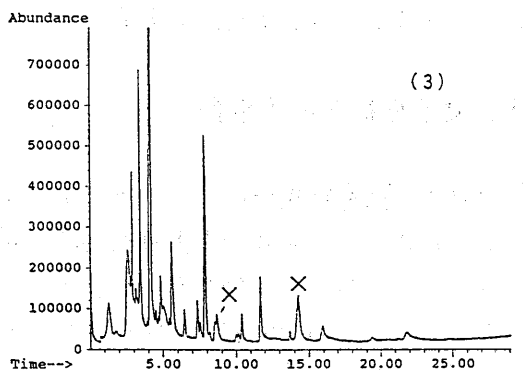
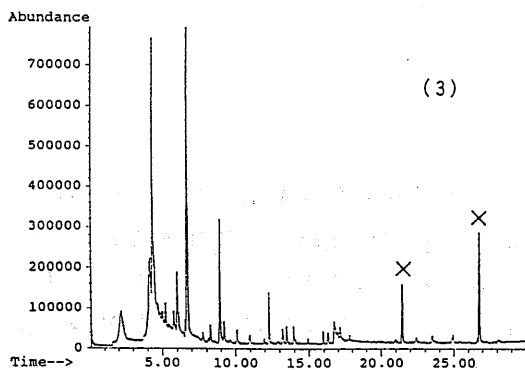
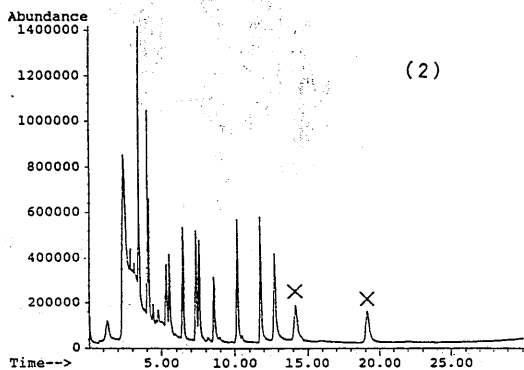
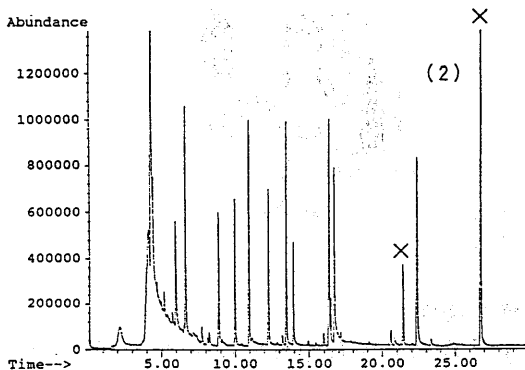
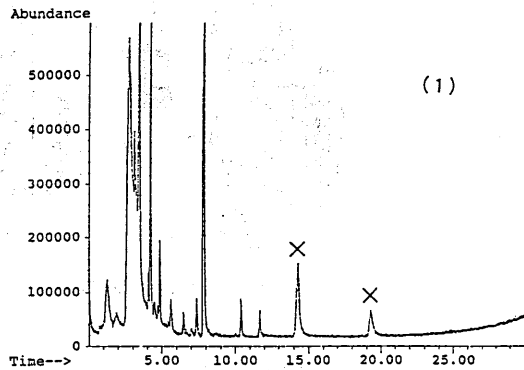
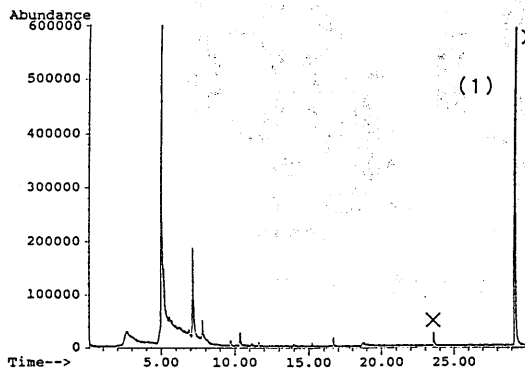


図5、乳製品のクロマトグラム

試料：(1) 牛乳、0.2ml、(2) ヨーグルト、1g (3) プリン、1g

分析条件：パージガス：He 20mL/min.、パージ時間：10min.、ドライパージ時間：8min.

試料温度：20℃、試料容器：10ml、加熱回収時間：4min.

キャリアガス：He 1.0mL/min.

分析カラム：(左) DB-1 (J&W製、メチルシリコン) 内径0.25mm、膜厚1.0 μ m、長さ30m

(右) SPELCO WAX (SPELCO製、PEG20M相当) 内径0.32mm、膜厚0.50 μ m、長さ15m

クライオフォーカスカラム：MPS 5 (QUADREX製、5%フェニル・メチルシリコン)

内径0.32mm、膜厚3.0 μ m、長さ40cm

GC昇温条件：40℃ 6min.保持 5℃/min.昇温 200℃ 1min.保持

GC/MS (HP製5890/5971型)：スキャン範囲：m/z、35-300

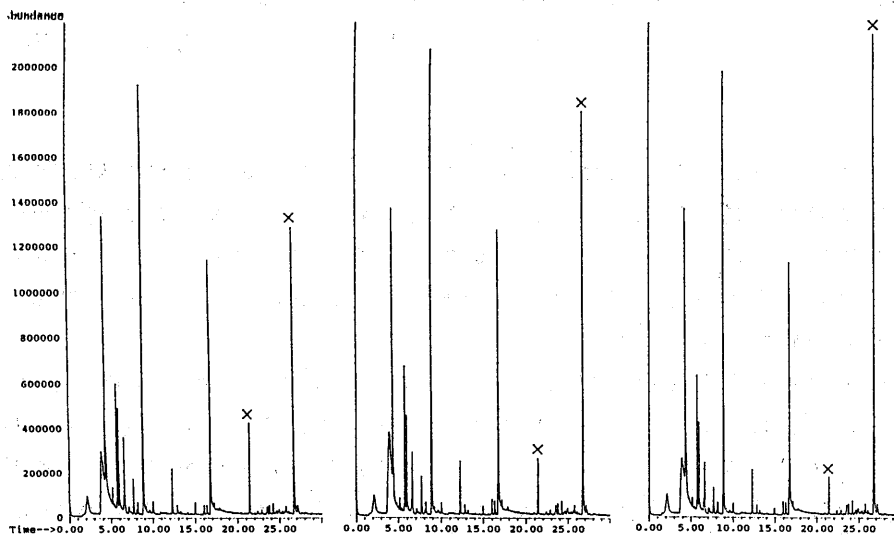


図6、ダイナミックヘッドスペース法の再現性

試料：カマンベールチーズ、0.8g、試料容器、10ml、分析条件、図5に同じ

条件を均一にし、自動化する事で、高感度で良好な再現性が得られた。

ドライパージは水分量の多い試料で有効であった。またクライオフォーカスは、極性化合物が多く含まれる食品の場合、メチルシリコンのフォーカスカラムより5%フェニルメチルシリコンカラムのほうが効果的なフォーカスを行うことができた。

前処理—導入技術の進歩 パージ&トラップ

ジーエルサイエンス(株) 小川 茂

はじめに

パージ&トラップ(P&T)法は、種々のマトリックス中の揮発性有機化合物(VOCs)分析における前処理法として幅広く利用されている。P&T法の利点は、条件の選択により主成分であるマトリックスの影響をできるだけ排除して、それらに含まれる微量のVOCsを濃縮し、感度よく分析することにある。そのため、環境、食品をはじめ多くの分野で利用されている。

環境分野におけるP&T法は、1974年 Bellerら¹⁾により排水中のVOCsの分析において検討されて以来、急速に発展してきた。一方、P&T法と対比される前処理法として、クローズド・ループ・ストリッピング(CLSA)法があるので、簡単に述べておく。この方法は、ほぼ同時期に Grobら^{2) 3)}により検討され、飲料水中などのVOCs分析に応用されている。Melutonら⁴⁾およびTrussellら⁵⁾は、水中VOCs分析においてCLS A法とP&T法を比較して、CLS A法は、中・高沸点成分の回収率に優れているが、低沸点成分についてはP&T法に劣ると報告している。Fig.1, Fig.2にP&T法とCLS A法の概略図を示す。

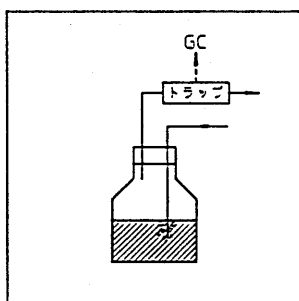


Fig.1 パージ&トラップ法

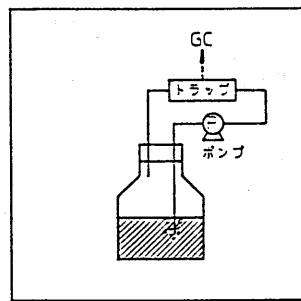


Fig.2 クローズド・ループ・ストリッピング法

1. P & T 装置

Bellerの報告直後の1975年には、すでに、P&Tの市販品が紹介されているが、ライン、バルブでの成分残留性が大きいとの指摘があった。⁶⁾1979年 Bellerら⁷⁾が、自動化した装置を報告した直後、サンプルライン、バルブを保温した自動P&T装置が市販されている。^{8) 9)}また、現場でP&Tのみを行う装置も紹介されている。⁶⁾弊社においても1980年半自動装置を販売後、1982年には全自動装置を開発した。その流路図をFig.3に示す。

その後、1985年には、捕集剤を使用せず、パージしたガスを直接コールドトラップして濃縮する装置が市販された。¹⁰⁾さらに、改良も進み、デッドボリュームの少ないバルブを採用し、サンプルラインをガラスライニング管および金メッキして、より残留性を改善した装置が市販された。¹¹⁾また、併せてクライオフォーミング・ユニットも市販され、ナローポアキャピラリーカラムへの全量注入が容易となり、オート

サンプラーとの併用により操作性も向上した。

さらに改善された装置も市販されており、最近では、水・土壤中VOCs分析に併用できるオートサンプラーも開発されている。

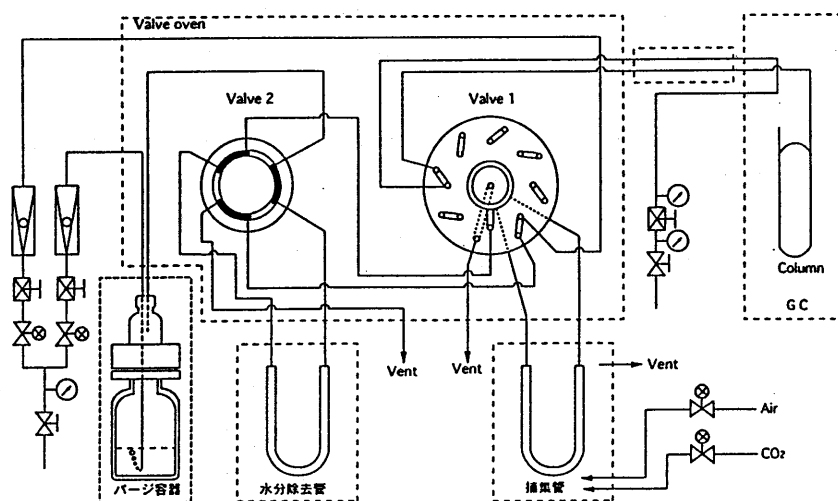


Fig. 3 自動P & T装置流路図 (ジーエルサイエンス製)

2. パージ効率

液体試料（水）中にガスを吹き込んで、VOCsを追い出すことをストリッピング（パージ）と呼ばれている。ストリッピングにより液体試料から追い出されたVOCsの回収率Eとパージ流量の関係は、Novakら¹²⁾¹³⁾により次式で示されている。

$$E = m_a / m_o = 1 - \exp[-Ft / (KV_L + V_g)] \quad \dots \quad (1)$$

m_a : 捕集された成分の量、 m_o : 初めに試料中に存在した成分量、 F : パージ流量、 t : パージ時間、 K : 分配係数、 V_g : パージ容器の気相の体積、 V_L : 試料の体積
この式から、パージガスを増加し、試料温度を上げ、試料量を減らし、パージ容器の気相部分を小さくすることによって、回収率は増加することになる。しかし、VOCsの検出感度やストリッピングにより運び込まれる水分の影響を考えると単純ではない。

Rijksら¹⁴⁾は、上記の式から計算した計算値と実際に測定をして得られた実験値が、無、中極性成分ではよく一致するが、極性成分ではあまり一致しないと報告してる。

一方、Pankow¹⁵⁾は、回収率Eをヘンリーの定数を用いて、次式で表し、計算値と実験値がよく一致すると報告してる。¹⁶⁾

$$E = 1 - c_1 / c_{1,0} = 1 - \exp[-(H/RT_1) Ft_1 / V_{s1}] \quad \dots \quad (2)$$

c_1 : パージ t_1 時間後の試料中の成分濃度、 $c_{1,0}$: 初めに試料中に存在した成分濃度、 H : 温度 T_1 におけるヘンリー定数、 R : 気体定数、 T_1 : 試料温度、 F : パージ流量、 t_1 : パージ時間、 V_{s1} : 試料の体積

パージ効率を左右するその他のファクターとして、パージ容器やバブラー (Frit Sparger) の形状も重要となってくる。現在、P & Tメーカーの多くが、基本的には Ballerら¹⁶⁾が初めに提案したパージ容器と同様な容器を採用している。

また、パージによる試料の泡立ちもVOCsの発生を抑制するためパージ効率を低下させるといわれている。¹⁵⁾それだけでなく、泡の形成は、試料が装置内部に入ってしまう、装置を汚染させてしまうなどの危険性がある。泡立ちを押さえる方法として Roseら¹⁷⁾は、シリコン系の消泡剤の使用と泡の熱分散による方法をあげており、また、Ericksonら¹⁸⁾は、同様にシリコン系消泡剤と試料量に比してかなり大きめのパージ容器使用を提案している。しかし、消泡剤の使用は、消泡剤自身や消泡剤中の不純物によるブランク等に注意する必要がある。その他の方法としては、パージ容器に泡消しのじゃま板を取り付ける方法や、パージラインに泡消しのフィルターを取り付ける方法も採用されている。

U. S. EPA Method 524.2 (Revision 3.0)では、飲料水中の60成分のVOCsを対象としているが、Revision 4.0では、さらに極性のある成分も含め、80成分以上が対象となることが予想されるため¹⁹⁾、パージ効率の善し悪しは分析に大きく影響してくる。

3. 捕集剤

捕集剤は、ストリッピングされたVOCsを保持し、加熱により保持したVOCsを脱着するため使用されているので、捕集効率が良い、脱着が容易、耐久性・耐熱性に優れている、不純物を含まない、分解を起こさない、選択性がある、水分を保持しない(疎水性)などの性質が求められる。これらの性質をより多く兼ね備えた捕集剤が、Tenax®であるため、広く用いられている。

しかし、沸点の低い成分は、パージ中にTenax®に保持されず溶出して破過(ブレイクスルー)してしまうため、U. S. EPAの飲料水中60成分VOCs測定の捕集剤として、Tenax®(沸点が室温以上の成分用)、シリカゲル(沸点が室温以下の成分用)、活性炭(Dichlorodifluoromethane用)の3種類の捕集剤を等量ずつ3層に詰めた捕集管を採用している。このように、選択性の異なる捕集剤を組み合わせることにより、幅広い沸点範囲の成分の捕集が効率よく行える。

活性炭やシリカゲルは、低沸点成分をよく保持するが、同時に、より多くの水分までも保持してしまう。そのため、加熱脱着により、多量の水分も分析カラムに導入されてしまい、ピーク形状、感度、保持時間、カラム寿命に悪影響を与える。

したがって、EPAの方法では、加熱脱着時になるべく水分を活性炭やシリカゲルに留めておき、目的成分は脱着容易となるよう脱着温度180℃を推奨している。

最近、シリカゲルや活性炭に比べて、水の吸脱着の少ない合成グラファイトカーボンやカーボンモレキュラーシーブを組み合わせた捕集剤も使用されている。

弊社においても、日本の上水・環境水中規制VOCsのP & T分析に適した捕集剤(GLtrap I)を市販した。この捕集剤は、Tenax® IAとTenax® GRを組み合わせたもの

で、Tenax® TA 単独では、規制 VOCs 中最も沸点の低い 1,1-Dichloroethene (沸点 31.5°C) が、パージ時の捕集剤温度が高い場合やパージガス量が多過ぎた場合、ブレイクスルーを起こす危険性があり、Tenax® GR 単独では、ブレイクスルーは問題ないが、p-Dichlorobenzene の脱着が容易でない。GLTrap I は、Tenax® の組み合わせのため、ドライパージにより、容易に水が除去できる。

ブレイクスルーボリューム (破過容量) に関しては、実験的にその量を求めた報告がいくつかあり、^{20) 21) 22) 23)} また、Pankow は、同族体であれば破過容量、蒸気圧および沸点の関係から推算する方法を述べている。^{24) 25)}

4. 水分の除去

水分の影響は、上記で述べた以外に、キャピラリーカラムを冷却して、捕集剤からの目的成分を再濃縮したり、ストリッピングガスを濃縮したりする (クライオフォーミング) 場合、水分が氷となってカラムを閉塞したり、カラム内壁に水の膜となりキャリアーガスの線速度を上げ、ブレイクスルーの原因となる。²⁶⁾ したがって、水分の除去はきわめて重要な要素ある。下記に、水分の除去方法について述べる。

・ドライパージ

ドライパージは、ストリッピング後の捕集剤に乾燥したキャリアーガスを室温でパージして、捕集剤内の水分を除去する方法である。Tenax® は疎水性なため、それを捕集剤に用いた場合によく使われる手法で、Fig. 4 にその例を示す。ドライパージにより、破過容量の小さい成分も損失するおそれがあるため、注意が必要である。

・コンデンサー

ストリッピングガス流路にコンデンサーを設け、コンデンサーを冷却 (-15°C 程度) しておく。水分を含んだストリッピングガスが、コンデンサーを通過する際、ここでの温度における飽和蒸気圧以上の水分は、氷となりストリッピングガスから除去される。水分を氷にすることにより、VOCs の再溶解を防いでいる。パージ終了後、クリーンアップガスをコンデンサーの逆側から流し、その氷を徐々にコンデンサーから排出する。^{10) 26) 27)}

Pankowらは、短い管にガラスビーズを詰め、これをパージ時に冷却 (-10°C) して、ストリッピングガス中の水分をトラップし、パージ終了数分前 (2分前) に、このトラップを室温 (25°C) に戻して残った VOCs を送り出して、大部分の水分はこのトラップ内に留めておくと言った水分除去法を述べている。^{28) 29) 30)} 残った水分は、トラップを 100°C にして、バックフラッシュにより排出する。

その他、ストリッピングラインを電子クーラーで冷却して、水分を取り除く方法などある。

・メンブランドライヤー

フッ素系イオン交換膜 (Nafion®) などの浸透膜が、水分を選択的に取り除くことを利用して、水分を含んだガスから水分を除去する方法である。^{31) 32)}

Nafion® チューブの外側に乾燥ガスを流し、その逆方向から水分を含んだストリッ

ピングガスをNafion®チューブ内に流すことにより水分が除去される。Simmonds および Cochranらは、このメンブランダライヤーを用いて、水中のVOCsをP&T法により測定している。^{33) 34) 35)}

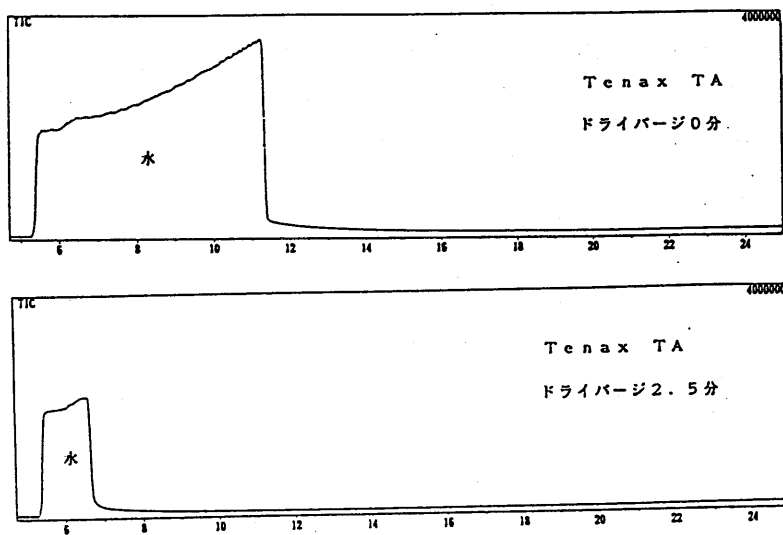


Fig. 4 Tenax® TA のおけるドライバージ有無の水分量の比較

今後、水中の極性VOCs微量分析の要望が、高まってくることが予想される。したがって、P&Tにおいては、極性物質のパーズ効率の改善（例えば、試料温度、塩析、³⁶⁾ pHなどの条件検討）、それに伴う水分除去の改善、また、分析系にも依存するが、多成分分析における分離の向上と分析時間の短縮などが求められる。

《参考文献》

- 1) T. A. Beller, J. J. Lichtenberg, J. Am. Water Works Assoc., 66 (1974) 739
- 2) K. Grob, J. Chromatography, 84 (1973) 255
- 3) K. Grob, G. Grob, J. Chromatography, 90 (1974) 303
- 4) R. G. Melton, W. E. Coleman, R. W. Slater, F. C. Kopfler, W. K. Allen, T. A. Aurand, D. E. Mitchell, S. J. Voto, S. V. Lucas, S. C. Watson, PB Rep PB81-211450 (1981) 100p
- 5) A. R. Trussell, J. G. Moncur, Annu. Conf. Mass Spectrom. Allied Top, Vol. 20th (1981) 646
- 6) K. W. Lee, R. G. Oldham, G. L. Sellman, L. H. Keith, L. P. Provost, P. H. Lin, D. L. Lewis, Environ. Sci. Res., 16 (1980) 185
- 7) T. A. Beller, J. J. Lichtenberg, ASTM Spec. Tech. Publ., No. 686 (1979) 108
- 8) J. O. Grote, R. G. Westendorf, Am. Lab., Vol. 11 No. 12 (1979) 61

- 9) A. G. Gargus, C. R. Watterson, *Am. Lab.*, Vol. 12 No. 2 (1980) 133
- 10) H. T. Bandings, C. de Jong, R. P. M. Dooper, *HRC&CC* 8 (1985) 755
- 11) R. G. Westendorf, *Am. Lab.*, Vol. 19 No. 10 (1987) 66
- 12) J. Drozd, J. Novak, *J. Chromatography*, 165 (1979) 141
- 13) J. Drozd, Z. Vodakova, J. Novak, *J. Chromatography*, 354 (1986) 47
- 14) J. Curvers, Th. Noy, C. Cramers, J. Rijks, *J. Chromatography*, 289 (1984) 171
- 15) J. F. Pankow, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1822
- 16) J. F. Pankow, M. E. Rosen, *Environ. Sci. Technol.*, 22 (1988) 398
- 17) M. E. Rose, B. N. Colby, *Anal. Chem.*, Vol. 51, No. 13 (1979) 2176
- 18) M. D. Erickson, M. K. Alsup, P. A. Hyldborg, *Anal. Chem.*, Vol. 53, No. 8 (1981) 1265
- 19) J. W. Munch, J. W. Eichelberger, *J. Chromatogr. Sci.*, 30 (1992) 471
- 20) 川田邦明, 植村達夫, 貴船育英, 富永泰子, 及川紀久雄, *分析化学* 31 (1982) 453
- 21) S. J. O'Doherty, P. G. Simmonds, G. Nickless, W. R. Betz, *J. Chromatography*, 630 (1993) 630
- 22) K. Ventura, M. Dostal, J. Churacek, *J. Chromatography*, 642 (1993) 379
- 23) K. J. Krost, E. D. Pellizzari, S. G. Walburn, S. A. Hubbard, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 810
- 24) J. F. Pankow, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 958
- 25) J. F. Pankow, *J. Chromatography*, 547 (1991) 488
- 26) Th. Noij, A. van. Es, C. Cramers, J. Rijks, *HRC&CC*, 10 (1987) 60
- 27) H. Kessel, W. Hoogerwerf, J. Lips, *J. Chromatogr. Sci.*, 30 (1992) 247
- 28) J. F. Pankow, *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1990) 123
- 29) M. E. Rosen, J. F. Pankow, *J. Chromatography*, 537 (1991) 321
- 30) S. A. Rounds, J. F. Pankow, *J. Chromatography*, 629 (1993) 321
- 31) B. E. Foulger, P. G. Simmonds, *Anal. Chem.*, Vol. 51, No. 7 (1979) 1089
- 32) P. G. Simmonds, E. Kerns, *J. Chromatography*, 186 (1979) 785
- 33) P. G. Simmonds, *J. Chromatography*, 289 (1984) 117
- 34) J. W. Cochran, *HRC&CC*, 10 (1987) 573
- 35) J. W. Cochran, J. M. Henson, *HRC&CC*, 11 (1988) 869
- 36) M. R. Driss, M. L. Bouguerra, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. 45, No. 3 (1991) 193

前処理—導入技術の進歩 熱分解

おおぐり なおき

(日本分析工業) 大栗直毅、

1. 緒言

1952年にMartinとJames によるGCに関する研究発表から2年後、Davisonらは、高分子の熱分解生成物をいったん冷却トラップ捕集したものをGCに導入して、得られたクロマトグラムからもとの高分子を同定する方法について報告している。

この報告を契機に熱分解生成物を捕集した後、GCにそれを導入する方法（オフライン導入法）による報告がなされるようになり、その後熱分解生成物を直接GCに導入する方法（オンライン導入法）へと進展し、熱分解ガスクロマトグラフィー（Py-GC）が現在多方面で活用されるようになった。

本懇談会200回を記念して、本邦を中心にPy-GCのための試料導入法の進歩について述べる。

2. オフライン導入法

Davisonらの報告から8年後、工業技術院電気試験所の金指らによるオフライン導入法によるPy-GCに関する報告がなされている。演者の調査ではこの報告が本邦における高分子分析での第一報であると確信している。その第一報に敬意を表し以下全文を転記した。

— 4月6日 午後 —

(ゴム・ゴム薬品)

6R68

合成ゴムのガスクロマトグラフによる識別法の研究(その1) 天然ゴム-SBR ブレンドの分析

(電試) ○金指元憲・山田昌男・栗原 力

1 ブレンドしたゴムの識別については、熱分解生成物の赤外分析が有力な手段とされているが、赤外分析より容易にできるガスクロマトグラフによる分析の一つとして天然ゴムと SBR のブレンド比率の定量分析の可能性について検討した。

2 炭カル、クレー、微粉ケイ酸、カーボン等通常の配合剤を添加し、チウラムおよびイオウ加硫を行なった厚さ1~2mmの試作ゴムシートから約1gを取り、1

~2mmHgの減圧下で400~500°Cで熱分解させ、ドライアイスまたは液体窒素トラップに凝縮した液体から約0.01~0.02ccを取り、島津製 High Vacuum Oil 2mのカラムで202~3°Cでガスクロマト分析を行なった。

3 このガスクロマトのカーブからジベンテンとスチレンのピークの高さ(A', B')を取り、A'/A'+B'を試料ゴム中の天然ゴム含量に対してプロットし滑らかな曲線を得た。これを検量線として±2~3%の精度で分析が可能である。またA'/B'を天然ゴム/SBRの比に対してプロットすると大体直線に乗り、それぞれが別に分解してブレンドまたは加硫の影響はほとんど受けていないことがわかり、この分析法の正当性が立証される。赤外と比較して一成分に一つのピークしか存在しない点で解析が容易であり、さらにSBRゴムのスチレン含量、加硫剤の種類等についても知見が得られると期待される。

日本化学会年会講演要旨集 Vol. 13, (1960)

そのほか、垂直にしたガラス管に試料を入れ、ガラス管下部から試料を加熱して上部よりでてくる低分子化合物を冷却した受器で捕集した後それをGCに注入するなどの方法が報告¹⁻³⁾されている。

これらの方法は、いずれも操作が煩雑でしかも熱分解から注入までの間に熱分解生成物の二次反応が起きるなどの問題点があり、自然とオンライン熱分解へと分析手法が変わっていった。

3. 自作熱分解装置によるオンライン導入法

3.1 フィラメント型熱分解装置

フィラメント型熱分解装置は、1960年にBarlowによって初めて開発⁴⁾された。また本邦では武内らも1964年に開発⁵⁾しており、それらを図1に示す。

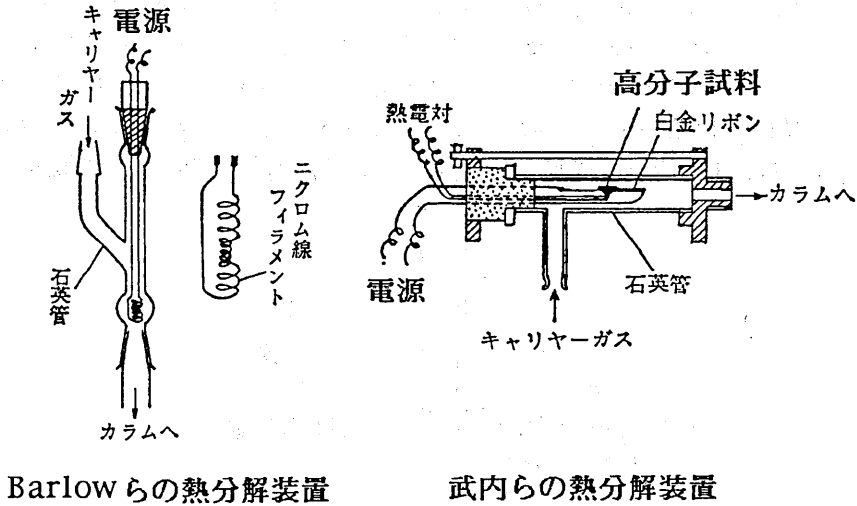


図1 フィラメント型熱分解装置

これらの熱分解装置における高分子試料は、適当な溶媒に溶かしフィラメント上に塗布して溶媒を揮発させた後、フィラメントに通電して高分子試料を熱分解する方法である。ところが、この当時のフィラメント型熱分解装置では大電流を流す方法ではなかったため、フィラメント温度が設定温度に到達するまでの時間 (TRT) が数十秒と長く満足なものではなかった。

3.2 キュリーポイント型熱分解装置

つぎに、現在、日本、韓国および台湾などで現在約80%のマーケットシェアーを占めているキュリーポイント型熱分解装置の原型であるShimonの熱分解装置⁶⁾の概略図を図2に示す。

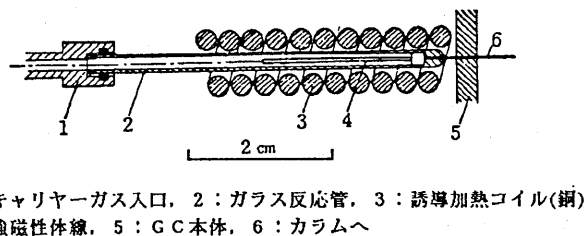


図2 Shimonのキュリーポイント型熱分解装置

この熱分解装置では、フィラメント型と同様に試料を強磁性体線の表面に塗布して溶媒を揮発させた後、キュリーポイント加熱によって高分子試料を熱分解する方法であ

ることから、溶媒に不溶な試料に対しては、分析困難であるなどの問題点が残されていた。

3.3 加熱炉型熱分解装置

柴崎らは、1962年ごろから加熱炉型熱分解装置の開発⁶⁻⁸⁾を行い、共重合体（アクリロニトリル-スチレン）の連鎖分布に関する研究を行っている。共重合体の熱分解に際して高分子ラジカルの末端からモノマーが脱離する確率は、ラジカル末端のもう一つ前のモノマー単位の種類によって変化するものとする境界効果に関する理論を発表⁷⁾している。図3は、1967年に柴崎らが報告した加熱炉型熱分解装置⁸⁾の概略図である。

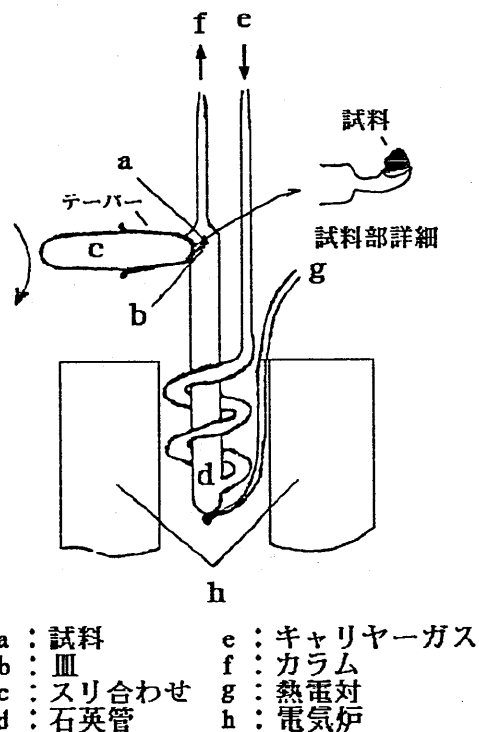


図3 柴崎の加熱炉型熱分解装置

この装置では、試料を設定してからGCコンディションが安定化するまでの間、試料が熱劣化することを防止するために熱分解炉からの熱輻射をある程度遮断し、また試料を落下させることができるようスリ合わせガラスによる回転可能な試料ホルダーが取付けられているなど、熱分解装置の製造販売を行っている演者にとっては深く敬服する機能が備わっている。

世界的にはその後加熱炉型熱分解装置が衰退していくなかで、柘植らは市販の加熱炉型熱分解装置の欠点を逐次解消して、最も信頼されている加熱炉型熱分解装置を自作し、そのモデルが国内三社より販売されるに至ったことは衆知の事実である。その市販の熱分解装置については次章で述べるとして、本章では柘植らの熱分解装置の開発研究の途中でのモデルを紹介する。

図3は、その改良研究の内容を示す図である。

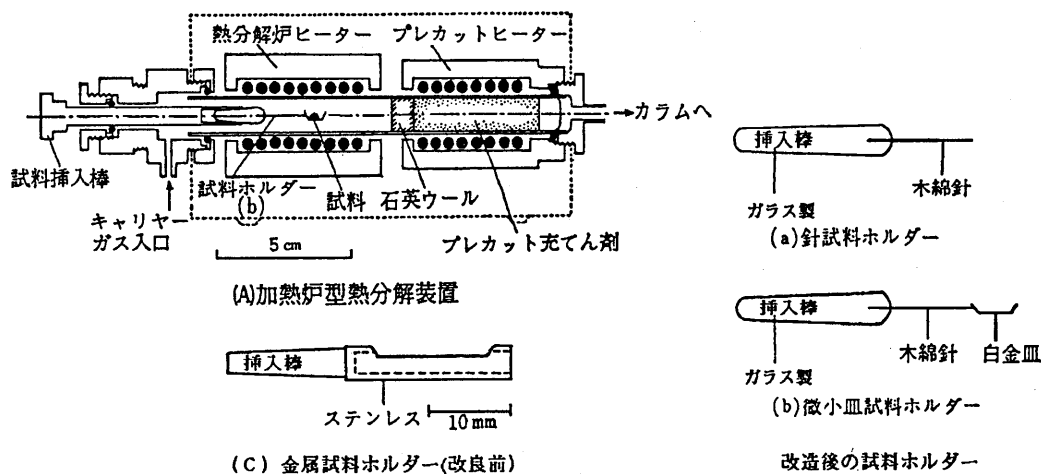


図3 柘植らの加熱炉型熱分解装置 (1968)

改造前の試料ホルダーは、ステンレス製のもので重量1.4 gと熱容量が大きく、試料ホルダー(金属製)への熱伝動が無視できないことから、試料ホルダーをガラス製に、さらに先端部の熱容量を低下させるために薄いフィルムにできる高分子試料では(a)の木綿針を、その他の粉末または固体試料では(b)の木綿針の先に小さな白金皿をろう付けした試料ホルダーに改造したと述べている。

この改造によって画期的に再現性が向上したことから、柘植らはこの装置を使って塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体の連鎖分布に関する報告⁹⁾を行っている。この当時のPy-GC分析は、高分子の組成分析がかるうじて行えるという段階であったが、この報告を契機に世界の高分子分析研究者がこの研究に着目し、Py-GC法による高分子のキャラクタリゼーション研究が行われるようになった。

3.4 低分子化合物の熱分解

Py-GC分析法は、最近ではもっぱら高分子化合物の分析に適用されている感があるが、初期ごろには低分子化合物の組成分析に適用されており、この手法は現在でも有効なものであるので、以下2例を年代順に紹介する。

1966年に宇野・中川らは、4級アミンであるベンザルコニウム塩をGC注入口で熱分解して3級アミンなどを生成させベンザルコニウム塩の親油基分析¹⁰⁾を行っている。

その後中川らはこの手法を更に発展させ、アルカリ溶融、五酸化リン分解法などを取り入れGCでもって各種界面活性剤の分析法について報告¹¹⁻¹²⁾している。

一方、荒木らは、加熱炉型熱分解装置アルミナなどを介在させ、アルキルベンゼン、脂肪族低級アルコールを熱分解してアルキルベンゼン側鎖の炭素-炭素結合の解離エネルギーの大小がパイログラムに反映されているなどの報告¹³⁻¹⁴⁾をしている。

4. 市販の熱分解装置

現在市販されている熱分解装置は、加熱炉型、フィラメント型およびキューリーポイント型があり、詳しくは拙書¹⁵⁾を参照いただきたい。

4.1 加熱炉型熱分解装置

本邦では1964ごろ、加熱炉型熱分解装置が島津製作所、柳本製作所及び日立製作所からほぼ同時に市販された。いずれの装置も図3のように横型の加熱炉を備えたもので、基本的には類似したものが市販されていた。

1975年ごろに至り、柘植らは横型加熱炉型熱分解装置を基本的な見地から見直し、再現性のよい縦型のマイクロ加熱炉型熱分解装置を開発し報告¹⁶⁾している、その装置の断面図を図4に示す。

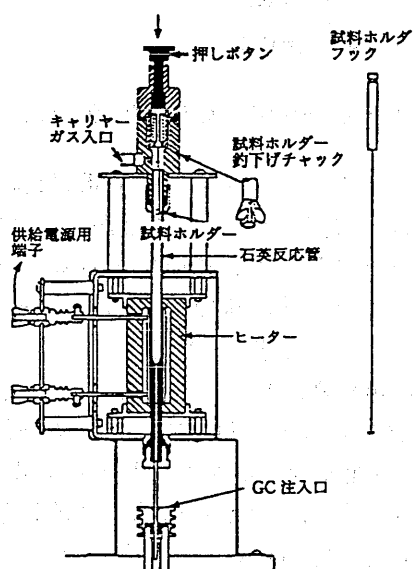


図4 マイクロ加熱炉型熱分解装置

柘植らの基本的な見地とは、1) 試料を常に一定温度位置へ導入できること、2) 試料ホルダの熱容量の減少、3) 熱分解生成物の迅速な低温部への移行とGC分離の高効率化(死空間の減少)などであり、現在それらの問題点が克服された再現性のよい熱分解装置が市販¹⁷⁻¹⁹⁾されている。

強いて問題点を指摘すると、この方式の熱分解装置ではバイパスガスラインの不備によって、試料導入の前後でキャリアガスの流れが一時停止する、さらに、GC/MSにこの装置を接続した場合は、フィラメント型と同様に分析系から空気が除去されるまでの間熱分解が行えない等の問題点が残されている。また自動化された熱分解装置が入手できないなどの問題点も残されている。

4.2 フィラメント型熱分解装置

フィラメント型熱分解装置の熱分解プローブ部を図5に示す。この装置はCDS社の

Levy らによって開発²⁰⁻²¹⁾されたものである。

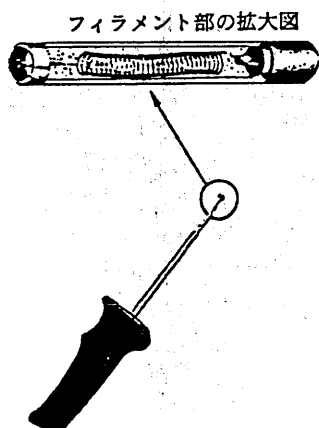


図5 フィラメント型熱分解装置

溶媒に可溶性試料であれば白金フィラメントもしくは白金リボン上に試料を塗布した後、フィラメントもしくはリボンの温度を約 60°C まで昇温させ溶媒等ポリマー中に含まれている揮発性物質を除去する。次に、プローブを GC の試料注入口に接続した GC インターフェイス (通常 $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ に保温されている) に挿入した状態でキャリアガスを流しながら急速加熱法によって $500 \sim 550^{\circ}\text{C}$ の温度で試料の熱分解を行う。

溶媒に溶けない試料の場合は、フィラメントの線径を太くした白金製のコイルエレメントを使用する。このコイルエレメントの中心に試料を入れた石英チューブを差し入れ同様に熱分解を行うことができる。

上述のフィラメント熱分解装置を少し変形した熱分解装置がある。それはスウェーデンの Ericsson らによって開発²²⁻²³⁾され、同国の Pyro Lab 社より商品名 Pyrola (パイローラ) として市販されている。

4.3 キュリーポイント型熱分解装置

キュリーポイント型熱分解装置は著者らが開発²⁴⁾し改良²⁵⁻²⁷⁾を加えてきたもので、最新のものの断面図を図6に示す。

この型式の熱分解装置の特長として、パイロヒールを加熱熱源としていることから、どのような環境下でも必ず同一温度条件で熱分解が行えることから、同一装置においてもまた装置が替わっても再現性が優れている点あげられる。また熱分解温度の変更が容易で、パイロヒールを二重包みにすることによって、試料の二段階(多段階)加熱が可能である。また20試料を連続的に熱分解できる自動熱分解装置が市販されている。

強いて問題点を指摘すると、キュリーポイント型熱分解装置では、熱分解温度の選択が21種類に限定されており、それ以外の温度を選ぶことができない問題点が残されている。

キュリーポイント型熱分解装置の加熱技術を応用して、熱分解-MS用のプローブ、P & T型ヘッドスペースサンプラーおよび水熱分解反応の加熱熱源としても市販されている。

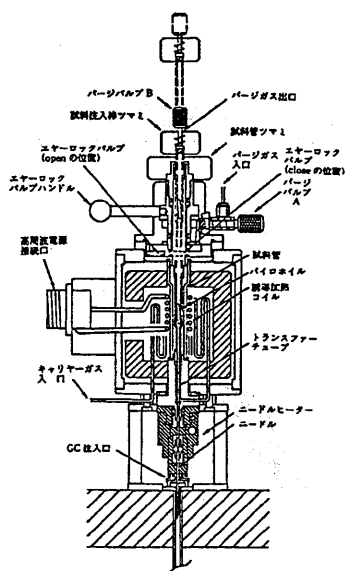


図 6 キュリーポイント型熱分解装置

参考文献

- 1) J. Haslam, A. R. Jeffs, *J. Appl. Chem.*, **7**, 24(1957)
- 2) J. Strassburger, G. M. Brauer, M. Tryon, A. F. Forziati, *Anal. Chem.*, **32**, 454(1960)
- 3) W. B. Swann, J. P. Dux, *Anal. Chem.*, **33**, 654(1961)
- 4) A. Barlow, R. S. Lehrle, J. C. Robb, *Polymer*, **2**, 27(1960)
- 5) 武内次夫, 角五正弘, *工化誌*, **67**, 308(1964)
- 6) 神戸博太郎, 柴崎芳夫, *高分子*, **12**, 843(1963)
- 7) 柴崎芳夫, *高分子化学*, **21**, 125(1964)
- 8) Y. Shibasaki, *J. Polymer Sci.*, A-1, **5**, 21(1967)
- 9) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi, *Die Makromolek. Chemie*, **123**, 123(1969)
- 10) 宇野豊三, 宮嶋孝一郎, 中川照真, *分析化学*, **15**, 584(1966)
- 11) *Anionic Surfactants-Chemical Analysis*, Chapter 3, T. Uno, T. Nakagawa, Dekker, New York (1978)
- 12) 中川照真, 宮嶋孝一郎, *表面*, **8**, (6), 360(1970)
- 13) 荒木 峻, 保母敏行, *分析化学*, **17**, 148(1968)
- 14) 荒木 峻, 保母敏行, *分析化学*, **17**, 440(1968)
- 15) 寒川喜三郎, 大栗直毅編著, *熱分解ガスクロマトグラフィー入門*, 技報堂出版, 東京, (1994)
- 16) S. Tsuge, T. Takeuchi, *Anal. Chem.*, **49**, 348 (1977)
- 17) 株式会社柳本製作所, 〒612 京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町 2 8
- 18) 株式会社島津製作所, 〒604 京都市中京区西ノ京桑原町 1
- 19) フロンティア・ラボ株式会社, 〒963 郡山市並木町 2-10-78
- 20) R.L. Levy : *Chromatogr. Rev.*, **8**, 49 (1966)
- 21) S. A. Liebman, E. J. Levy, *Chromatogr Sci. Series Vol. 20*, Marcel Dekker, New York, 1984, p. 1.
- 22) I. Ericsson, *Chromatographia* **6**, 353 (1973)
- 23) I. Ericsson : *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **8**, 73 (1985)
- 24) N. Oguri, P. Kim, *International Laboratory*, **19**, 58(1989)
- 25) N. Oguri, A. Onishi, *Chemistry Express*, **7**, No. 3, 253(1992)
- 26) N. Oguri, A. Onishi, *LC. GC International*, **6**, 562(1993)
- 27) A. Onishi, N. Oguri, P. Kim, *J. Chromatogr. Science*, **31**, 380(1993)

固相抽出法の現状と将来

シグマ アルドリッチ ジャパン (株)

スペルコ テクニカルサービス 福永 徳人

1. 始めに

固相抽出 (Solid Phase Extraction) 法の起源について明確な記述を行う事は困難である。例えば、1897 年におこなわれた D.T.ディによる粘土充填カラムに添加した粗精油からの減圧吸引による沸点毎のフラクション分離を行なった事例はクロマトグラフィ的な溶出ではない事からその範疇に入らないとしても、固相抽出はマイクロ化された一種の液体クロマトグラフィであるといった定義をするならば、クロマトグラフィの始まりとされている 1906年のツイットによって行われた植物色素の液体クロマトグラフィによる分離もある意味では固相抽出の始まりであると言う事ができる。その後、液体クロマトグラフィは、高い効率を持つ充填剤や高圧送液システムの開発により 1970 年初期に HPLC が登場する事で飛躍的なものとなったが、固相抽出法もそれに伴い今日的なものへと発展し、1970 年代半ばに P.A.ハリス等によって現在の固相抽出の概念が形づけられたと言われている。

1980 年代に入り、試料調製が困難な医薬品や生化学、生体試料、天然物試料等の前処理に固相抽出を利用した多くの報告がなされる様になってきた。これらは主として HPLC 分析法との組み合わせた分析手法である事が多い。さらに 1985年前後、米国環境保護局 (EPA) の有害廃棄物分析手法に固相抽出法が採用され、1990 年代に入り国内でも各種水質分析や農薬分析等の環境分析の分野に固相抽出法が応用される様になり、多様化した固相抽出法は HPLC、GC の分野にまたがった一般的な試料の抽出/濃縮/精製法としてその位置を確立している。

本報告はこれらを踏まえ、固相抽出の基礎となる充填剤のまとめを行うと同時に、固相抽出法の弱点の改善について現状を述べる。さらに、将来の展望の一つとして、従来の固相抽出の概念から大きく踏み出した新しい手法である固相マイクロ抽出についても、その概要を紹介する。

2. 固相抽出用充填剤、器具

2-1 充填剤の分類

現在、固相抽出に用いられる充填剤は通常分析に使用される HPLC カラム充填剤に比べ、粒子径の違いを除いて同様なシリカ、化学修飾型シリカ、ポーラスポリマー類と従来から試料調製の液体クロマトグラフィに用いられてきたアルミナ、フロリシル等の吸着剤、さらに最近ではグラファイトカーボンブラック、カーボンモレキュラーシーブ等の高純度炭素系吸着剤も用いられる様になってきた。これら固相抽出に用いられている最近の充填剤とその内容を次頁にまとめた。

Table 1 固相抽出に用いられている充填剤

モード	基材	内容例	備考	
吸着	シリカ	表面無修飾シリカ	↑大	
		アルミナ		酸性、中性、塩基性タイプ
		フロリジル		合成ケイ酸マグネシウム
	ポラスポリマー	メタクリレート系ゲル	極性	
		スチレン-ジビニルベンゼン系ゲル		
		炭素系		活性炭
			グラファイトカーボンブラック	↓小
		カーボンモレキュラーシーブ		
順相	シリカ	Diol 基結合	弱疎水性作用有	
		アミノプロピル基結合	イオン交換作用有	
		シアノプロピル基結合	逆相モード使用可	
逆相	シリカ	C4 結合	↑小	
		C8 モノメリック結合(C=7%)		
		C8 ポリメリック結合(C=14%)	疎水性作用	
		C18 モノメリック結合(C=10%)		
		C18 ポリメリック結合(C=17%)	↓大	
		シクロヘキシル基結合		
		フェニル基結合		
	シアノプロピル基結合	順相モード使用可		
	複合結合相(Hisep)	蛋白質通過		
	シリカ含有 テフロン濾紙	C8 化学結合シリカ含有	ディスクタイプ	
		C18 化学結合シリカ含有	固相抽出	
シリカ含有 ガラス濾紙	C8 化学結合シリカ含有	ディスクタイプ		
	C18 化学結合シリカ含有	固相抽出		
イオン 交換	シリカ	強陽イオン交換(ベンゼンスルホン酸基)		
		弱陽イオン交換(カルボン酸基)		
		強陰イオン交換(四級アミン基)		
		アミノプロピル基結合(陰イオン交換)	順相モード使用可	

特にシリカ基材の充填剤は HPLC 充填剤とほぼ同様な工程で化学結合相が付加されたタイプが殆どであるが、HPLC 充填剤が通常 3~10 μm 程度であるのに対し、固相抽出用充填剤は 40 μm 程度の粒子径が用いられる事が多い。固相抽出ディスクは多量の水試料を処理する場合に、詰り防止や試料処理速度の面で優位性を持っている。

2-2 固相抽出の進歩と改善

既に固相抽出法は広く用いられているが、分析の多様化、感度の向上に伴い、潜在

的に従来から持ついくつかの不具合点が顕在化し、それらの改善も進められた。

1) 固相抽出管本体

通常、固相抽出管本体はポリプロピレン製、充填剤を支えるフィルターは高密度ポリエチレン製であるが、使用溶媒等によっては大きなダメージを受けたり、樹脂からの溶出物が妨害となる場合も生じる。ガラス製本体のオプションやテフロンフィルターあるいはステンレスフィルターを使用した固相抽出管も市販されるようになった。

2) 固相抽出ディスク

SS 成分の多い水試料の抽出に適したディスクタイプの固相抽出も、実際には濾紙厚さ不足による目詰りや、強度不足、皺の問題を起こす事があった。この改善として、厚みと強度を持ち多層濾過が行なえるガラス濾紙を使用したタイプも市販された。

3) 環境分析用固相抽出管

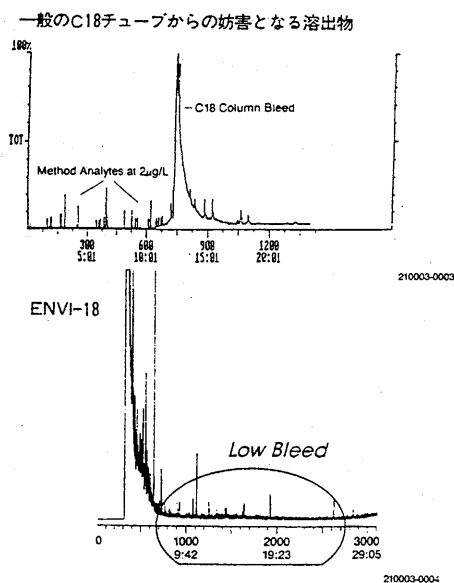
HPLC 充填剤と同様に、逆相型固相抽出充填剤ではシリカ表面に C8 あるいは C18 の結合がモノメリックタイプのもので、ポリメリックタイプがある。前者はロット間の再現性に優れているが試料処理量がやや少なく、後者はより多くの試料処理が可能であるが、ロット間のばらつきが起き易い。特に希薄な試料からの高感度分析を再現性良く行う必要がある環境分析では両タイプの特徴が問題となる。これらの改善の為に、ポリメリック型充填剤を用い、特に環境分析に目的を絞り、代表的な汚染物質を使用したロットの管理と低レベルブリードを実現させた環境分析用固相抽出管（例：ENVI シリーズ）も市販されるようになった。Fig.1 に従来 C18 固相抽出管と ENVI-18 固相抽出管からのブリードを比較した例を示す。これらのタイプは逆相型のみならず、フロリジルや炭素系吸着剤固相抽出管でも市販されている。

4) 新しい固相抽出充填剤

Hisep は疎水性分配部位が親水性の長鎖分子内に存在する結合相を持つ、HPLC 用充填剤で、蛋白質は保持せず疎水性低分子化合物を保持する特性があり、含蛋白質試料中の薬物分析が除蛋白なしで直接行なえる。この特性を固相抽出に活かして、含蛋白質試料中の薬物抽出濃縮に使用できる。

Carbopack は表面積 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ のグラファイトカーボンブラックで、その吸着機構は非多孔性表面での疎水性、無極性吸着であり、従来から各種の試料捕集用吸着剤や GC 担体として多用されている。

Fig.1 SPE からの溶出物の TIC



Conditions for Figure B2: PTE-5 fused silica capillary column, 30m x 0.25mm ID, 0.25µm film, Col. Temp.: 40°C for 1 min., then rapidly to 160°C and hold 3 min., then to 320°C at 6°C/min., Linear Velocity: 33cm/sec., He, Mass Scan Rate: 0.6 scans/sec., Sample: see Figure A.

この吸着剤を固相抽出に用いた場合、炭素分子の平面結晶に由来する電子的な歪みが、液/固モードでは弱い陰イオン交換相互作用となる。この特性から水溶性の高い除草剤等を水中から抽出する特色ある固相抽出が行なえる。同様な炭素系吸着剤であっても表面積 1200 m²/g の多孔性カーボモレキュラーシープである Carboxen 1000 は高い疎水性と広い表面積によって水中の極性溶媒等の抽出に用いる事ができる。これらの炭素系吸着剤は旧来使用されてきたヤシガラ活性炭に比べ金属酸化物や塩を含まない高い炭素純度を持つ為、不純物の溶出が少なく、カルボニル類の不可逆な吸着や変性を生じない。

その他、特定成分の固相抽出の為に特別な処理や結合相を使用した固相抽出管や、環境分析用に多孔性合成樹脂を充填した固相抽出管も登場してきた。

5) 器具の改善

固相抽出では多くの自動化も進展しているが、多数の試料を同時に処理する為に固相抽出ではバキュームマニホールドと呼ばれる器具を用いる事も多い。この器具を使用した場合には、同時に 12~24 検体の試料が処理できるだけでなく、試料添加から溶出、濃縮まで固相抽出管や容器の移動無しで行なえるといった利点も持つ。しかし、連続した試料処理を行う場合、時には前の試料のシステム内の残留による次試料汚染が問題となる。この改善の為に、試料の全接触部分が毎回交換できるテフロン製ディスプレイサブルライナーを装備するタイプのバキュームマニホールドも市販される様になった。

3. 固相抽出法の特長と限界

分析工程で、試料の調製に要する時間とコストは全工程中で 70%以上を要する事が度々ある。従来の溶媒抽出法に比べ固相抽出法はこれら大きな改善が行なえるが、未だ、いくつかの制限や問題点を持つ。下記に特長と制限、問題点をまとめた。

Table 2 固相抽出法の特長と限界

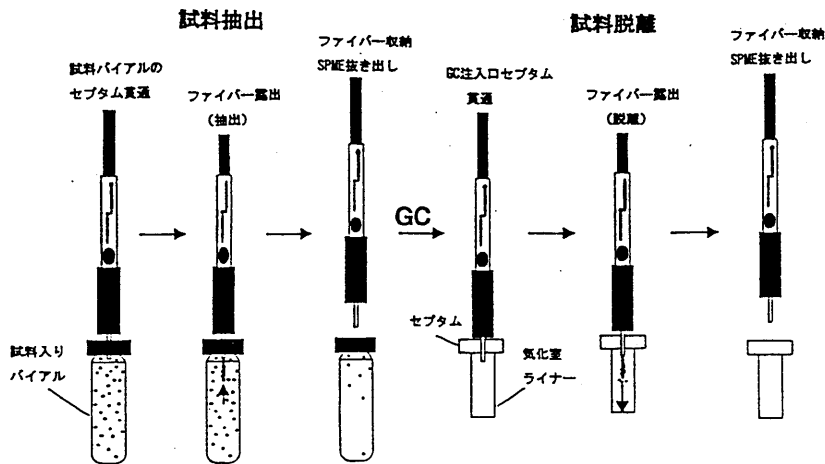
項目	固相抽出法の特長	制限、問題点
運転コスト	中程度	装置コストは安価ではない
必要時間	30~45分/1 検体	同時多検体処理は可能
使用溶媒量	通常 50 mL 以下	GC カラムへも溶媒が入る
試料マトリックス	液体試料	固体試料への直接対応不可
分析目的物質対応	中~高沸点化合物	低沸点試料損失の可能性有り
分析装置への対応	GC、HPLC 共に可能	GC用HPLC用の分別必要
必要試料量(環境水試料)	100~500 mL	試料採取、運搬等の問題
濃縮効果、選択性	有り	手法開発に時間がかかる
抽出物のGC導入量	最終溶液の 1/1000 以下	抽出物全量導入ができない

4. 固相マイクロ抽出

固相マイクロ抽出(Solid Phase Micro Extraction) 法は、カナダの J.ポウリスツィン

によって開発され、スペルコ(PA. US)によって製品化が行われた新しい試料の抽出／濃縮／試料調製法である。SPMEはその名称が示す通り、試料マトリックス中の物質を固定相への分配あるいは吸着作用によって抽出するといった、固相抽出法の原理と同様のメカニズムを持つ手法であるが、使用器具は従来の固相抽出と大きく異なる。固相抽出では抽出の為に固定相は例えば管に充填されたシリカ粒子に化学結合されているがSPMEではフーズドシリカファイバーに固定されており、このファイバーはマイクロシリンジ様の形状をしたユニットの針内部に収納されている。液体あるいはヘッドスペース試料中に、この針を差し込み、プランジャーを押してファイバーを露出する事で、ファイバー上の固定相に試料マトリックス中の物質が分配作用によって抽出される。抽出後、このファイバーをGC 気化室で露出する事でキャリアガスと熱により抽出試料は脱離し、GC カラムへと導入される。Fig.2 に SPME 工程を示す。

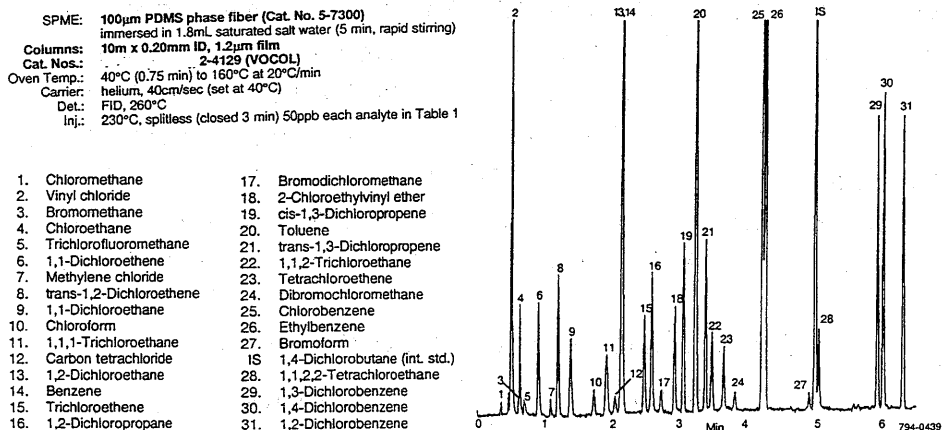
Fig. 2 固相マイクロ抽出での抽出／GC 導入工程



同様な抽出原理を用いていても、従来の固相抽出と SPME では大きな違いがある。固相抽出では試料添加は動的であるが、SPME では静的であり、前者は試料マトリックス溶媒と固定相の相比が比較的小さいが、後者では大きい。従って、固相抽出では抽出試料量は充填剤の破過量に依存し、過負荷飽和はあまり問題にならない。SPME では静的な抽出を行う為、破過量は問題にならないが抽出固定相の絶対量が少ない為、抽出量は「試料溶媒→目的物質→抽出固定相」の分配係数と相比に依存し、分配平衡に達した以上の抽出は行なえない。従って、試料マトリックスからの絶対的な抽出率と量は、一般的に固相抽出がより高い値が得られる。しかし、固相抽出では抽出試料の全量をカラムに添加する事が不可能で、千倍濃縮を行って 1mL の抽出液が得られたとしても GC に導入できるのはその 1/1000 程度にすぎない。SPME では抽出物の全量が導入できる為、結果として高い感度が得られる。さらに SPME では溶媒を一切使用せず、カラム内に溶媒が注入されない為、気化溶媒によるカラム有効長の減少が起きず、内径の小さな短いキャピラリーカラムでの迅速分析が可能となる。

Fig.3 に Chloromethane から 1,2-Dichlorobenzene までの ppm レベル以下の 31種の VOC を SPME 抽出し、僅か 7 分以内に FID で検出した例を示す。

Fig. 3 SPME 抽出による水中の VOC の迅速分析



SPME では試料液体中にファイバーを浸漬し、直接抽出を行う手法以外に、液体、固体、スラッジ等のヘッドスペースを介して抽出を行う事もできる。従って、非揮発性物質を含む試料はヘッドスペース/SPME 抽出を行う事で、GC 分析可能な物質のみが抽出され、固相抽出で生じる可能性のある非揮発性物質の混入による GC システムの汚染を生じない。SPME での選択性は、ファイバー液相の膜厚と種類に依存し、試料への pH 調整、塩添加、加温等が抽出に影響を与えるが、溶媒を用いない為、固相抽出での洗浄溶媒や溶出溶媒によって得られる選択性は得られない。また、ファイバー液相の種類も現状では固相抽出で使用されている充填剤程の種類は現時点では、未発売である。

固相抽出法の限界については Table 2 で示したが、SPME はこれらの多くを改善できる。ファイバーは繰返し使用でき、ユニットも安価である。試料抽出は通常 5~20 分程度で、低沸点試料にも適用でき、GC 分析対象試料のみの抽出も行なえる。試料量は 2~15 mL 程度であり、抽出試料は全量 GC カラムへ導入できる。また、短時間に結果が得られる為、手法開発もより容易になる。

5. 結語

従来の固相抽出が HPLC 的であるのに比べ、SPME は GC 的抽出法であるが、大枠の中では固相抽出法の一つとも言えよう。SPME 法は、HPLC への適用や、より多種類のファイバー市販等の将来の課題も持つが、従来の試料調製法が持ついくつかの欠点を大きく改善する新しい試料調製法として、発表以来、環境分析、労働衛生、食品化粧品分析、石油化学、農芸化学、医薬品分析、法医学、裁判化学等広い範囲の GC 分析の為の抽出/濃縮/試料導入法として、急速にその応用分野を広げつつある。この事は、大きな意味での固相抽出法にとって新たな展望が開けた事を示唆する。

ハイフェネーテッド技術の進歩

たけだ たけひろ

(島津製作所応用技術部) 竹田 武弘

1. 序言

1958年発行の質量分析に初代会長・故佐々木申二先生の総論¹⁾「ガスクロマトグラフィと質量分析」が掲載されている。この年は当社が汎用形ガスクロマトグラフの国産1号機を発売した翌年に当たる。当時のガスクロマトグラフィのめざましい発展は質量分析の関係者に「両者の役割の比重はいま予断を許さぬものがある」との思いを抱かせたようである。先生はこの総論の中で両者の原理と現象の違いを説明され「右手にMS、左手にGC、と両手に花をつかんでゆくのがもっとも賢明な行きかた」と結論されている。先生が指摘したとおりガスクロマトグラフ・質量分析計(GC/MS)の使用が現実のものとなり、我が国でも1965年頃より使用され出した。

話しは変わるが、質量分析について元質量分析学会会長の立松晃先生が島津科学器械ニュース²⁾の中で1953年から1985年の間を3等分して3つの節目に分け、その間を振り返っておられる。第1の節目(1953~1965)はMSだけの時代で石油化学工業を中心として炭化水素の分析に著しい進歩があった。第2の節目(1964~1974)はGC/MSの隆盛期でMFやMC等の分析手法が開発されCIイオン化法も発明された。現在のGC/MSの基礎が整った時代と言える。第3の節目(1975~1985)ではCIがルーチン的に使用されるようになったり、FAB/SIMS等の難揮発性化合物のイオン化法が開発されたり、MS/MS法の使用も可能になった。第3の節目以降も大きな進歩が認められる。以下では、主に国内におけるGC/MSの進歩について述べる。

2. 定性および定量法の進歩

2.1 定性

マススペクトルは原子・分子レベルの構造情報を含んでおり“人の指紋”に例えられるほど定性を行う上で重要視されている。ガソリンや自動車排ガス等、複雑試料の定性にはGC/MS分析が不可欠となってきた。定性を行う場合マススペクトルに現れるイオンについてフラグメンテーションの解析を行う必要がある。しかしながら、毎回マススペクトルのフラグメンテーションの解析を行って構造を解明してゆくにはあまりにも時間を要して現実的ではない。

1960年代の後半より、英・米を中心にコンピュータを用いてマススペクトルの検索を行う研究が行われライブラリーサーチという定性手法が開発された。³⁾

ライブラリーサーチ(例えばP.B.M.)では統計的に見て、 m/z 43のイオン等のようなどの化合物にも見られるイオンは重要度が低く扱われるが、出現頻度が低く且つ強度の高いイオンは特徴イオンとして重要度が高く扱われる。ライブラリーサーチの方法としてはS.R.Heller⁴⁾のピークサーチ法、K.Biemann⁵⁾のS.I.(Similarity Index)法、F.W.McLafferty⁶⁾のP.B.M.(Probability Based Matching)法等の代表的な手法が1970

年代の前半に相次いで開発されている。

当社の製品のQPMS(四重極形MS)シリーズでは1982年に発売した製品で採用したNBS(現在のNIST)/NIEPAマススペクトル・データベース(39,750スペクトル)から始まり、43,004スペクトル、53,994スペクトル、現在の74,823スペクトルと順次データ数が増えて来た。また、Wiley Registry of Mass Spectral Data: 6th Edition(229,119スペクトル)の提供もはじめたところである。その他にも4,366個の薬物のEIマススペクトルを収録したドラッグライブラリーも提供している。また、プライベートライブラリーとして装置で採取したマススペクトルの収録もできる。

この手法のおかげでマススペクトルの解析に経験を持たなくても秒単位の時間で定性が簡単に行えるようになり分析装置としての有用性が増し、多くの人に装置が利用されるようになったと言える。ただし、この結果の全てを鵜呑みにすることは危険であり、NMRや赤外吸収等の他の分析手法の結果を参照することやマススペクトルの確認(6. アプリケーションの進歩 参照)を行うことも場合によっては必要である。

現在、当社のQPMSシリーズではプレサーチにPBM法の基本を取り入れ、且つ改良型Biemann法によりSI(1式参照)を算出している。その他、分子量、化合物名、組成式、26種類の化合物分類によるポストサーチも実行できる。

$$SI = \{1 - (\sum |Iu(m/z) - It(m/z)|) / (\sum Iu(m/z) + It(m/z))\} \times 100 \quad (1)$$

Iu(m/z): 未知マススペクトル中のイオン強度

It(m/z): 標準マススペクトル中のイオン強度

2. 2 定量

第2の節目の初期の頃C. C. Sweely⁷⁾やC. G. Hammar⁸⁾等により複数個の特徴イオンのみを加速電圧(磁場形MSの場合)を切り替えて測定するMID(Multiple Ion Detection)法が使用され出した。MID法では広い質量範囲を磁場走査して採取するマススペクトルに比べたら1つのイオンに対する測定時間が長くなることになり、約100倍ほどの感度が得られる。化合物に特徴的なイオンや同位体イオンを同時に測定することで測定にたいする信頼度を高め、且つpg領域の微量定量が可能なこの手法は生体成分や薬品分析の分野で大きな貢献をしGC/MSの有用性を確立してきた。現在ではSIM(Selected Ion Monitoring)と呼ばれるようになり、上水や排水分析の公定法としても使用されるようになった。

GCで分離できない成分でもマススペクトル中の分子イオンやフラグメントイオンの質量が異なれば、それらのイオンを測定することで成分分離した場合と同様の定量測定が行える。図1にDB-624カラムを用いてVOCs(揮発性有機化合物)を分析した場合のクロマトグラムとマスクロマトグラムを示す。ピーク8に1,2ジクロロエタンとベンゼンが同時に溶出している。m/z 62は1,2ジクロロエタンの分子イオンから塩素原子1個が取れたフラグメントイオン、m/z 78はベンゼンの分子イオンを示す。両者のピーク面積を測定することにより定量測定が可能となる。生体成分や環境汚染物質等の分析ではしばしばこのような場合に出会う。

現在使用されている主な定量法としては絶対検量線法、内部標準法や標準添加法等がある。内部標準法では普通、目的化合物中のHやCを同位体で置換して分子イオンやフラグメントイオンの質量数を3 a. m. u. (多重標識化)シフトさせた標準濃度の試料を定量基準に用いる。現在のSIM測定は電源安定度の向上やS/Wの向上などにより手順が簡素化され非常に使用しやすくなった。また、パーソナルコンピュータ(PC)を使用しているのでMicrosoft社のExcelを使用すれば排水等の分析結果を所定のフォーマットで出力することもできるようになっている。

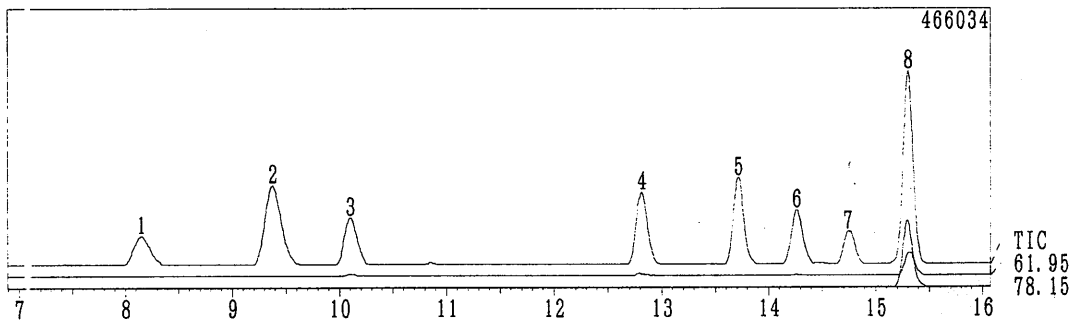


図1. DB-624カラムを用いたVOCsの分析例

3. GC/MSインターフェイス

GCは大気圧以上で動作し、MSは真空を必要とするので両者を結合するにはGCからの溶出成分を効率良くMSに導入し、且つキャリアガスをMSに入れないようにするGC/MSインターフェイス(以下I/Fと言う)を使用する必要がある。

I/Fとしては種々あるがRyha⁹⁾の開発したジェットセパレータが生き残った。1970年代当初は2段ジェットセパレータが使用されていたが、1980年頃には大容量の油拡散ポンプ(~1000l/sec)をイオン源部の排気に使用した1段ジェットセパレータ(RPで排気)が使用され出した。当社のGC/MSには1982年頃にキャピラリー直結形I/Fも追加された。ジェットセパレータの材質もステンレスからセラミックス(1980年初頭)、さらには現在使用しているガラスへと変化してきた。材質についてはイナータネスを考慮する必要がある。ジェットセパレータを通してMSに入る試料量はGC注入量の30%前後が妥当な値と言える。

近年、キャピラリーカラムが専ら使用されるようになりジェットセパレータが使用される頻度が著しく減少した。キャピラリーカラムを使用する場合はキャリアガス流量が1 ml/minと少ないのでI/Fを使用せずにカラム出口側を直接イオン源に結合しても排気上の問題は起こらない。現在、I/Fを使用するのはワイドポアカラムを使用する場合は殆ど、当社の製品GCMS QP-5000の場合では出荷台数の約20%にワイドポアカラムI/F用のジェットセパレータが付属している。

4. MS

第3の節目以降になるとイオン光学の進歩により高分解能・高感度分析を目指した二重収束質量分析計(DFMS)が設計されるようになった。^{10,11)} DFMSは高分解能測定(SIMやミリマス)やFAB/FD分析に適している。また、1980年代前半にはMICKESやLINKED SCAN等のメタステーブルイオンの測定が行われるようになった。DFMSやQPMSを用いたMS/MSも各種開発されメタステーブルイオンやCID(Collision Induced Dissociation)分析に使用されている。

最近ではCAE(Computer Aided Engineering)によりQPMSのような複雑なイオン軌道のシミュレーションも行われ、感度向上のための最適条件の検討が可能となった。当社のGCMS QP-5000はこのシミュレーション手法を用いて設計されたもので通常の分析質量範囲では磁場形MSに劣らない感度が得られている。(図2参照)

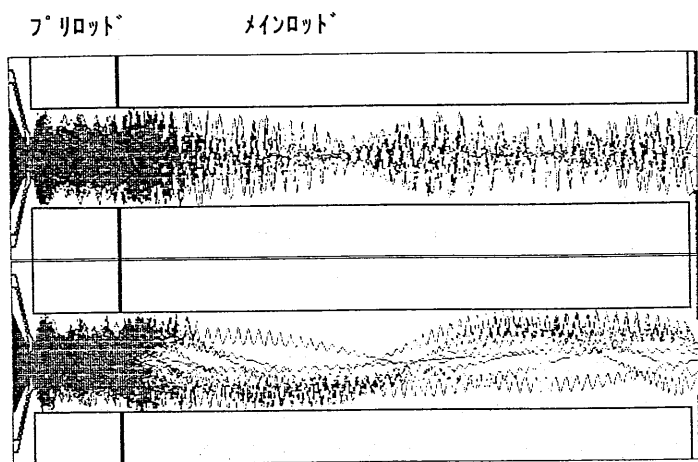


図2-a QPMSイオン軌道

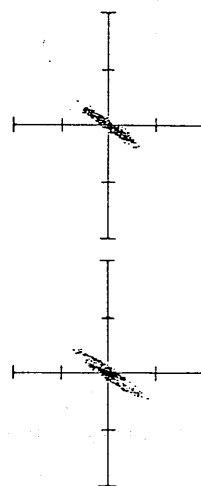


図2-b エミッタンス

図2-aの上段はZ-X面、下段はZ-Y面内のイオン軌道を表わす。左側がイオン入射側で右側が検出器側を示す。Z軸はイオンの進行方向となる。プレロッドにはロッドの高周波電圧の95%を印加している。図2-bは図2-aに対するイオンの入射エミッタンスを表わす。上段、下段の横軸はX、Y座標を縦軸はV_x、V_y座標を表わす。V_x、V_yはそれぞれの方向の速度成分を示しZ方向の速度を単位として表わされる。X、Y座標はロッド半径を単位として表わされる。

5. コンピュータの導入

1980年頃より装置制御やデータ処理のためのマイクロプロセッサの導入が始まった。当時のアプリケーションS/Wはコマンドの入力により動作するものでコマンドの記憶が必要であり操作性が劣っていた。このような状況を一変させたのがPCやワークステーション(WS)の導入であった。MS-WINDOWSやUNIXのWINDOW環境下で動作するアプリケーションS/Wはコマンド方式から対話形式に変わり複雑な装置制御やデータ処理も簡単に行えるようになる等、操作性が一段と向上し

た。また、マルチタスクやマルチウインドウ機能によりTICおよびマススペクトルのリアルタイムモニターやマスクロマトグラムおよびマススペクトル等を同時に複数画面に表示することが可能となりデータ処理の効率が一段と向上した。

特に、PCの高性能化と低価格化は目覚ましく分析機器に広く使用されるようになった。データ処理スピードは当初に比べて2桁以上の向上が得られている。

6. アプリケーションの進歩

GC/MSは炭化水素、高分子、脂質、生化学物質、天然物、医薬品や環境関連物質と有機化合物全般にわたる分野で使用されてきた。GC/MSが導入されはじめた当初はカテコールアミンや胆汁酸等の生体関連物質の分析が積極的に行われて大きな成果を納めてきた。アプリケーションの事例はあまりにも多すぎるので、ここではGC/MS分析(MS分析も含めて)の中から考案された手法や解析方法の進歩について述べるのが適当と思われる。①～⑥はマススペクトルによる構造解析方法に相当する。

① フラグメンテーション機構の理解； フラグメントイオンは単純開裂か転位によるものか、それらは不対電子によるものか正の電荷によるものかの理解が進んだ。メタステーブルイオン分析の情報や量子化学論による計算値が利用されるようになった。

② 特徴的なフラグメントイオンピークの理解； m/z 31のイオンは第一アルコールの構造の存在が推定できる等フラグメントイオンに付随する構造情報が蓄積された。

③ 分子量の決定方法の確立； マススペクトル中で最も質量が大きいか、誘導体にした場合に対応する質量シフトがあるか、窒素ルールに合うか、強度の高いフラグメントイオンとの質量差に矛盾がないか、同位体ピークとの強度比や質量差の検討等の諸手法が確立された。CI法が発明された。

④ 化合物の分子式の推定法の確立； 二重結合と環の数の和(N)を次式で求める。
$$N = z - x / 2 + y / 2 + 1$$
； x：原子価1の元素の個数、 y：原子価3の元素の個数、 z：原子価4の元素の個数

⑤ 化合物の種類の見分け方の確立； マススペクトル中の分子イオンの強度により化合物の種類を推定する。分子イオンの現れ易い順を以下に示す。芳香族化合物>共役オレフィン>脂環族化合物>アミン>脂肪族エステル>トリメチルシリル誘導体>分枝鎖状化合物>アルコール>糖、ポリアセチル誘導体

⑥ 精密質量測定法(ミリマス)の実施； 精密質量から化合物の構造を推定する。

⑦ 誘導体調整法の開発； 1)難揮発性化合物のGC/MS分析を可能とする。 2)光学異性体を分離する。 3)フラグメンテーションの解析を簡単にする。(シフト法) 4)脂肪酸の二重結合位置の決定を可能とする。

⑧ 安定同位体の利用； 1)RIの使用は放射線被爆の問題があり、全ての動物にたいして使用ができない。安定同位体(SI)を用いたGC/MSによる代謝研究では目的化合物の構造情報を得ることができる。 2)定量測定の際の内部標準物質として利用すれば精度の高い測定が可能となる。

⑨ 各種イオン化法の開発； 分子イオンを得るためのCI法、難揮発性化合物分析

用のFD、FAB、IN-BEAM EI/C I法の開発が行われた。

⑩ MCやSIM法の開発； 定性および定量測定法として確立された。特に、SIM測定による極微量物質の定量測定は各分野で大きな成果をもたらした。

7. 結語

序で述べた節目分けの延長からゆくと1986年から現在までは第4の節目に相当することになる。この節目における進歩として挙げられるのはPCやWSの導入による装置の自動化やデータ処理の高速化と第3の節目の後半に芽生えた四重極MSの市場規模が大幅に拡大したことである。GC/MSで採取されたデータは膨大でありライブラリーサーチやMC、SIM等、コンピュータなくしては分析が成り立たない。また自動化により操作性の向上や無人運転による省力化ももたらされた。QPMSは低価格化もともなって、もはや汎用形GC/MSと断言するほどに市場規模が拡大した。1980年頃は市場を磁場形MSが殆ど占めていて、年間に約100台の規模であった。しかしながら、1994年にはQPMS(ITD-MSを含む)が700台、磁場形MSが50台程度と推定される程に市場が大きく変化してきている。随分と前から1000万円を切るGC/MSを造れば、使用したいユーザーはいっぱいいると折に触れて言われていた諸先生方の思いがやっと実現してきた思いがする。

参考文献

- 1) 佐々木申二, 質量分析, No. 10, 10(1958)
- 2) 立松 晃, 島津科学器械ニュース, 27, 1(1986)
- 3) 穴戸 純, 他, 生活衛生, 23-5, 157(1979)
- 4) Stephen R. Heller, Anal. Chem., 44, 1951(1972)
- 5) H. S. Hertz, Ronald A. Hites, and K. Biemann, Anal. Chem., 43, 681(1971)
- 6) G. M. Pesyna, R. Venkataraghavan, H. E. Dayringer, and F. W. McLafferty, Anal. Chem., 48, 1362(1976)
- 7) C. C. Sweeley, W. H. Elliott, Ian Fries, and R. Ryhage, Anal. Chem., 38, 1549(1966)
- 8) C. G. Hammar, B. Holmsted, and R. Ryhage, Anal. Biochem., 25, 532(1968)
- 9) R. Ryhage, Anal. Chem., 36, 759(1964)
- 10) 松田 久, 質量分析, 41, 177(1993)
- 11) T. Takeda, T. Kubodera, Mass Spectrosc., 30, 137(1982)

GC/MSに関するその他の参考文献

- a) McFADDEN: Techniques of Combined Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Applications in Organic Analysis, JHON WILEY AND SONS (1974)
- b) 土屋利一 編著: GC-MSとその応用、講談社サイエンス (1974)
- c) 立松 晃、他著: 医学と薬学のためのマススペクトロメリー、講談社サイエンス (1975)
- d) 中田尚男 著: 有機マススペクトロメリー入門、講談社サイエンス (1988)

IV 広告 (五十音順)

1. 株式会社 島津製作所
キャピラリーGC, GC/MS
2. ジーエルサイエンス株式会社
揮発成分濃縮導入装置, クロマト用データステーション
3. 電気化学計器株式会社
大気中揮発性有機化合物類自動分析用試料導入装置/分析システム,
ページ&トラップ・ダイナミックヘッドスペース装置
4. 東京化成工業株式会社
光学異性体分離用GCキャピラリーカラム,
ガス分析用GCキャピラリーカラム
5. 日本分析工業株式会社
キューリーポイントP&T-GC,
キューリーポイントPy-GC
6. 株式会社 パーキンエルマー・ジャパン
空气中揮発性有機化合物の現場検出と定量,
有害大気汚染VOCの自動モニタリング
7. 株式会社 日立製作所
GC用金属キャピラリーカラム, GC/3次元QMSシステム
8. ヤナコ分析工業株式会社
GC用熱分解ピペッター, 農薬分析用のGC
9. 横河アナリティカルシステムズ株式会社
GC; 1段上の高速性, 生産性の向上

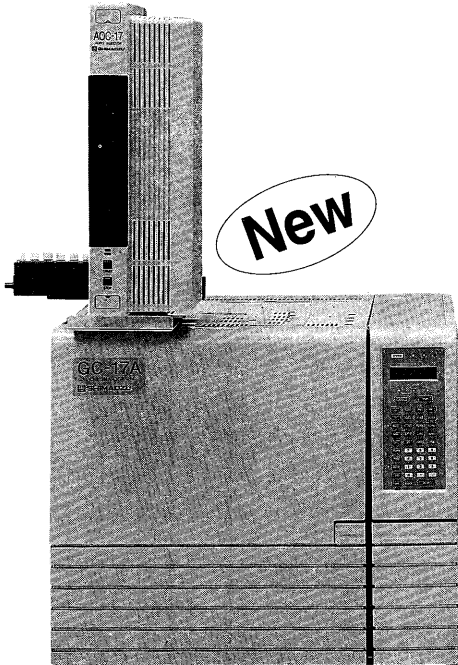
人 毛



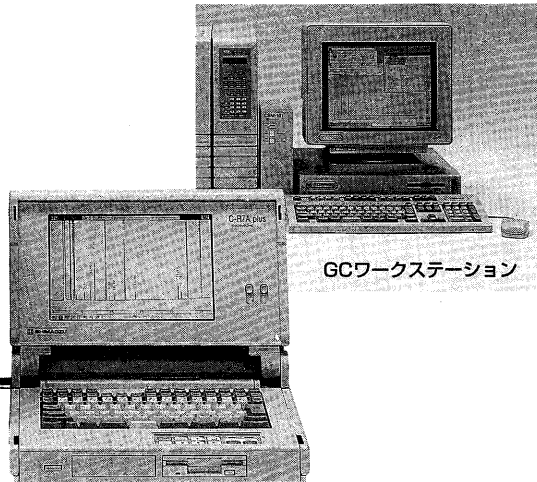
SHIMADZU
Solutions for Science
since 1875

精度の高い安定な分析を
簡単な操作で実現します。

進化し続ける島津キャピラリガスクロマトグラフGC-17A
——— パワーアップしてVer.2へ



島津キャピラリガスクロマトグラフ
GC-17A Ver.2



先進の基本機能

- AFC⁽¹⁾, APC⁽²⁾ですべてのガスを電子制御
- 高精度で安定なカラムオープン
- カラムオープンの冷却速度アップ
- 自動化への対応

(1) AFC: アドバンスドフローコントローラ (US Patent)
(2) APC: アドバンスドプレッシャコントローラ (オプション)

使いやすいユーザインタフェース

- 分析条件の最適化に10個のファイル
- セプタム交換時期を示す注入カウンタ
- 冷媒の交換時期を示す冷媒消費カウンタ
- ディスプレイは自分のスタイルに合わせて

科学とともに120年
島津製作所
本社 京都市中京区西ノ京桑原町1

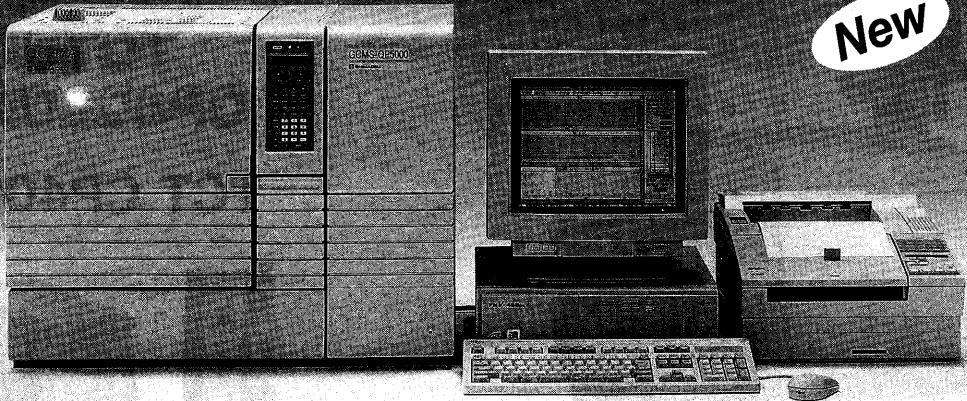
第一分析事業部 (075) 823-1195
お問合せはもよりの営業所へ

●東 京 3219-5685	●大 阪 373-6551	●札 幌 205-5500
●仙 台 221-6231	●郡 山 39-3790	●つくば 51-8511
●大 宮 646-0081	●横 浜 311-4615	●静岡 272-5600
●名古屋 565-7531	●京 都 811-8151	●神 戸 331-9665
●岡 山 221-2511	●高 松 34-3031	●広 島 248-4312
●宇 部 32-6148	●福 岡 271-0332	



SHIMADZU
Solutions for Science
since 1875

使いやすさと高性能をさらにパワーアップ



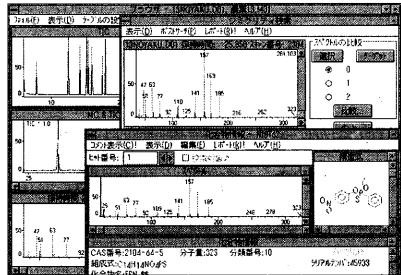
島津ガスクロマトグラフ質量分析計

GCMS-QP5000Ver.2

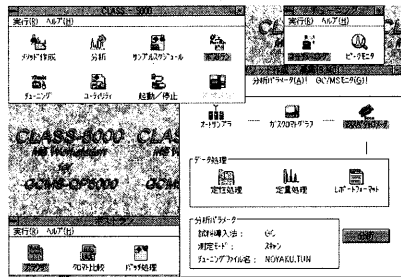
GCMS-QP5000Ver.2は、“使いやすさと” “高性能” をキーワードに設計されました。コストパフォーマンスに優れ、使いやすく、保守の簡単なGCMS-QP5000Ver.2は、分析の能力アップをお約束します。

使いやすさと高性能の8つの特長

1. コンパクトな設計
2. 多様なオプション
3. 高速スキャンング
4. 群を抜く高感度
5. アクセス簡単なイオン源
6. 多成分を一斉分析できるSIM
7. わかりやすいソフトウェア
8. むだな待ち時間をなくしたデータ処理



ブラウザメニュー ライブラリサーチ結果画面



メニュー画面

科学とともに120年
⊕ 島津製作所
本社 京都市中京区西ノ京桑原町1

第一分析事業部 (075) 823-1195
お問合せはもよりの営業所へ

- 東京 3219-5685
- 大阪 373-6551
- 札幌 205-5500
- 仙台 221-6231
- 郡山 39-3790
- つくば 51-8511
- 大宮 646-0081
- 横浜 311-4615
- 静岡 272-5600
- 名古屋 565-7531
- 京都 811-8151
- 神戸 331-9665
- 岡山 221-2511
- 高松 34-3031
- 広島 248-4312
- 宇都 32-6148
- 福岡 271-0332

CHROMPACK

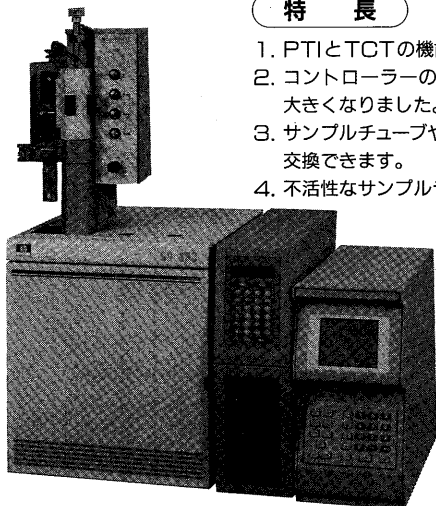


揮発成分 濃縮導入装置

PTI/TCT CP4010

特長

1. PTIとTCTの機能を1台にまとめました。
2. コントローラーの液晶画面とキーボードが大きくなりました。
3. サンプルチューブやパージフラスコを容易に交換できます。
4. 不活性なサンプルライン。



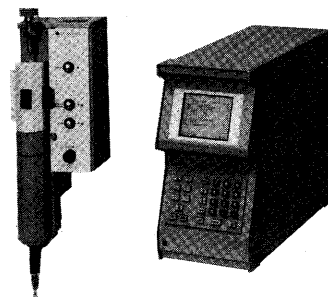
ガスクロマトグラフGC353に搭載のCP4010

CP4010
コントローラー

CP4010はPTI機能とTCT機能を備えた、最新鋭の濃縮導入装置です。食品、化粧品、水中や大気中の微量揮発成分を濃縮してガスクロマトグラフに導入します。

TCT専用の GP4020誕生

TCT CP4020



GP4020

CP4020
コントローラー

CP4020は、CP4010の最新鋭クライオフォーカスを踏襲、TCT機能に絞ったコストパフォーマンスに優れた濃縮導入装置です。各種捕集剤やオプション装置を組み合わせることにより、大気から食品まで分析の適応分野が広がります。

TCT(サーマル ディソープション コールドトラップ インジェクター)は、捕集剤を充填したサンプルチューブに、捕集した揮発性成分を加熱脱着し、コールドトラップ(クライオフォーカシング)でサンプルバンドを狭めた後、キャピラリーカラムに全量注入します。

※詳細はカタログをご請求ください。



日本総代理店

ジールサイエンス株式会社

本社 〒163-11 東京都新宿区西新宿6丁目22番1号
新宿スクエアタワー30F
営業部代表 TEL.03(5323)6611

大阪支店 ☎06(357)5060
東北営業所 ☎0245(33)2244
筑波営業所 ☎0298(24)3281
千葉営業所 ☎043(248)2441

北関東営業所 ☎048(667)1611
武蔵営業所 ☎0429(34)2121
横浜営業所 ☎045(475)1144
静岡営業所 ☎054(288)5252

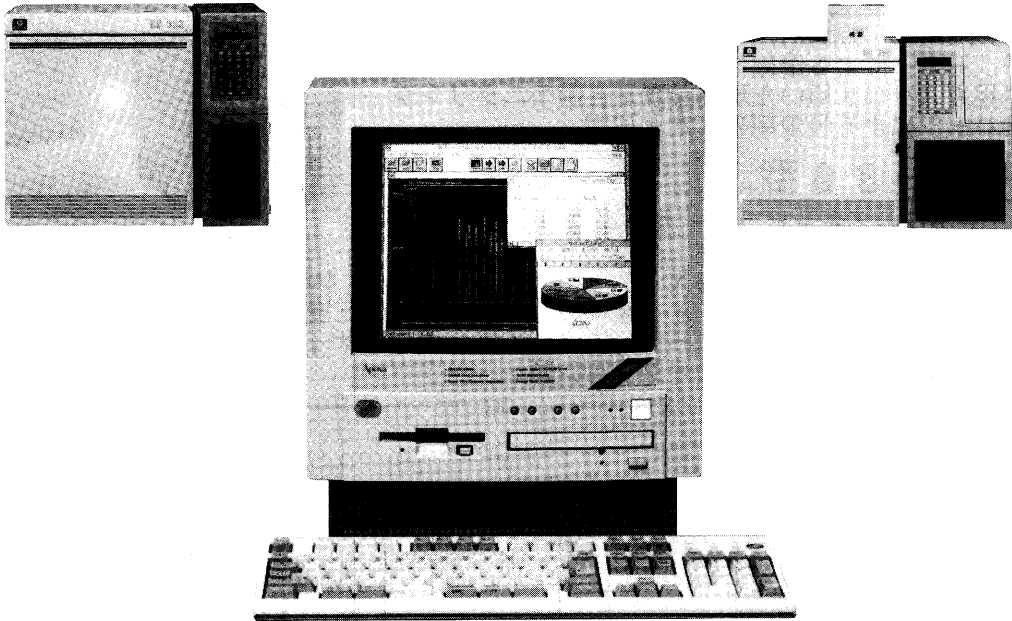
名古屋営業所 ☎052(931)1761
京都営業所 ☎075(256)0111
広島営業所 ☎082(233)1101
九州営業所 ☎092(291)5200

発売記念
キャンペーン

(平成7年4月1日～12月末日)

V Station™

クロマトグラフ用 データステーション



V Station ソフトパソコン
+ DOS/VPC

+ ガスクロマトグラフ・サンプラー
GC-353+ASI-240

お買得セット **250万円**

定価合計 2,950,000円

〈V Station・GC353セット構成〉

- キャビタリ用GC:GC353 FSL
- オートサンプラー:ASI-240
- データステーション:V Station
ソフト:1-ZSS(GC制御ソフト付き)
- パソコン:DOS/VPC:IBM製 Aptiva vision NF 1
(8MB拡張メモリを増設)
- プリンター:CANON LASER SHOT LBP-A405Jr
- その他:RS-232Cケーブル(3m)、信号ケーブル(3m)
プリンターケーブル(1.5m)付き

V Station ソフトパソコン
+ DOS/VPC

+ ガスクロマトグラフ・サンプラー
GC-390+ASI-240

お買得セット **270万円**

定価合計 3,170,000円

〈V Station・GC390セット構成〉

- バックド用GC:GC390 DDTまたはDDF(F)
- オートサンプラー:ASI-240
- データステーション:V Station
ソフト:1-ZSS(GC制御ソフト付き)
- パソコン:DOS/VPC:IBM製 Aptiva vision NF 1
(8MB拡張メモリを増設)
- プリンター:CANON LASER SHOT LBP-A405Jr
- その他:RS-232Cケーブル(3m)、信号ケーブル(3m)
プリンターケーブル(1.5m)付き

※詳細は最寄りの事業所までお問い合わせください。



GL Sciences

ジエールサイエンス株式会社

本社 〒163-11 東京都新宿区西新宿 6 丁目 22 番 1 号 新宿スクエアタワー 30F
営業部代表 電話 03(5323)6611 FAX 03(5323)6622

大阪支店 ☎06(357)5060
東北営業所 ☎0245(33)2244
筑波営業所 ☎0298(24)3281
千葉営業所 ☎043(248)2441

北関東営業所 ☎048(667)1611
武蔵営業所 ☎0429(34)2121
横浜営業所 ☎045(475)1144
静岡営業所 ☎054(288)5252

名古屋営業所 ☎052(931)1761
京都営業所 ☎075(256)0111
広島営業所 ☎082(233)1101
九州営業所 ☎092(291)5200

GAS-10/30シリーズ (ガスクロマトグラフ用)
**大気中揮発性有機化合物類自動分析用
 試料導入/分析システム**

キャピラリーカラム/メガボアカラム/充填カラムに対応
 大気中の微量成分の定性、定量、監視はおまかせください

GAS-10型

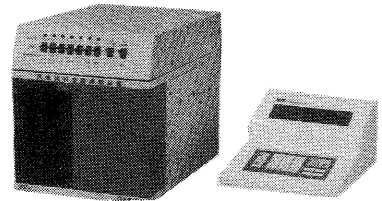
充填カラム/メガボアカラム用

- *電子クーラーによる濃縮管冷却
- *ラボ用ガスクロを用いた現場設置型自動モニタリング
- *窒素パージによる吸着剤の安定な利用

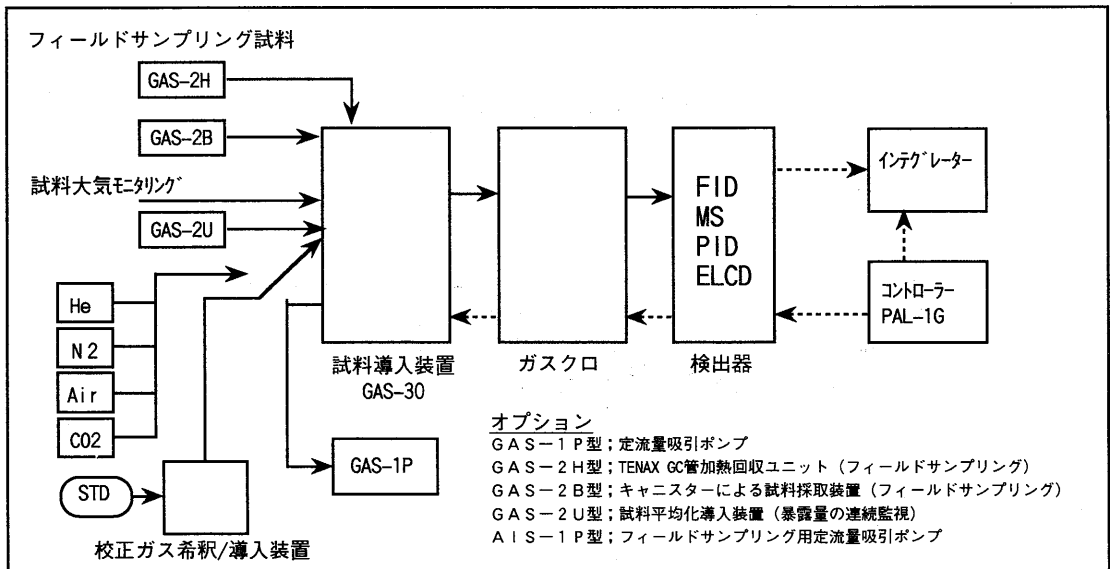
GAS-30型

メガボアカラム/キャピラリーカラム用

- *マイクロトラップによる濃縮
- *キャリアーガスによる全量導入
- *液体窒素を使用しないクライオフォーカスシステム (液化炭酸を使用)
- *サーマルマスフローコントローラーによる正確なキャリアーガスの流量制御
- *フィールドサンプリング用のオプション類



GAS-30型と専用コントローラPAL-1G型



GAS-30型システム構成例

お問い合わせは下記へ

ささえます やさしい地球

DKK 電気化学計器株式会社

営業本部 〒180 東京都武蔵野市吉祥寺北町4-13-14 ☎(0422)55-1321
 大阪支社 〒530 大阪市北区西天満3-6-28 オクダス西天満ビル ☎(06)312-9739
 茨城(0292)75-7271・千葉(0436)21-9322・神奈川(044)244-4781・静岡(0545)62-4140
 名古屋(052)264-0702・岡山(086)444-2995・広島(082)223-4811・四国(0878)22-3922
 九州(093)941-1711・長崎(0958)26-5188・大分(0975)27-3039

VOC-100型・GAS-30シリーズ (ガスクロマトグラフ用)

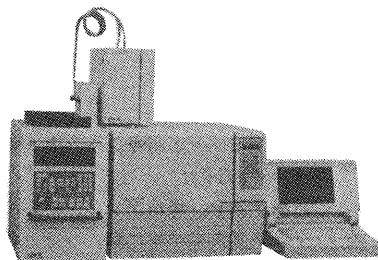
パージ&トラップ ダイナミックヘッドスペース装置

キャピラリーカラム/メガボアカラムに対応
あらゆる試料中の揮発性成分の定性、定量はおまかせ下さい

VOC-100型

GAS-30型をベースにしたパージ&トラップ専用機

- *GC/MSによる飲料水分析からGC/FIDによる
- *排水分析まで全てに対応 (全てのGC, GC/MSに対応)
- *オートサンプラーを標準装備
- *測定毎にパージラインを自動洗浄
- *専用機ならではの安全対策

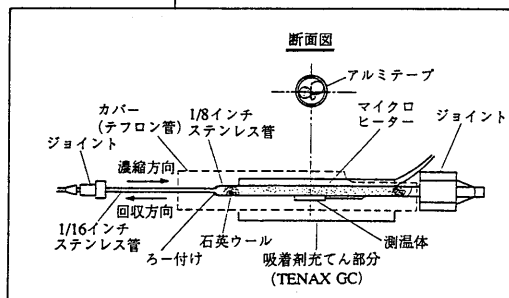
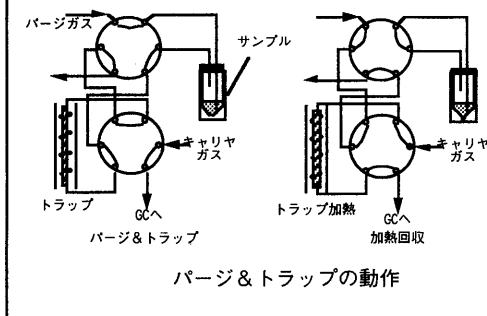
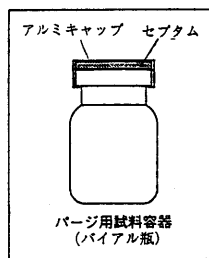
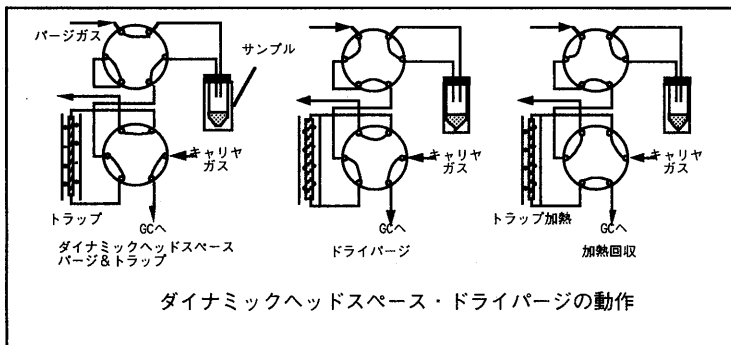


GAS-30型

VOC-100型とGCの組み合わせ例

一台でパージ&トラップとダイナミックヘッドスペース法を共用

- *マイクロトラップによる濃縮
- *キャリアーガスによる全量導入
- *液体窒素を使用しないクライオフォーカスシステム (液化炭酸を使用)
- *サーマルマスフローコントローラーによる正確なキャリアーガスの流量制御
- *ドライパージが可能
- *マニュアルサンプラー・オートサンプラーを用意



マイクロトラップ

ASTEC社製

光学異性体分離用 GCキャピラリーカラム

シクロデキストリン誘導体によるすぐれた分離

特長

- ◎フューズドシリカキャピラリーのため取り扱いやすく安定
- ◎芳香族および脂肪族の光学異性体の分離が可能
- ◎官能基が少ない光学異性体でも分離が可能

用途

Chiraldex A-PH

直鎖アミン, エポキシド, カルボン酸, アルコール

Chiraldex B-PH

直鎖アミン, 環状アミン, カルボン酸, アルコール,
アミノアルコール, 糖, ラクトン, ハロゲン化アルキル

Chiraldex B-DA

複素環式化合物, ラクトン, 芳香族アミン,
糖, アミノ酸誘導体, 二環式化合物, エポキシド

Chiraldex B-TA

アルコール, ジオール, ラクトン, フラン,
ハロゲン化アルキル, ハロシクロアルカン,
ハロカルボン酸エステル, ピラン誘導体

Chiraldex G-TA

アルコール, ジオール, ポリオール, 炭化水素,
ラクトン, フラン, アミノアルコール, ピラン,
ハロカルボン酸

Chiraldex G-PN

エポキシド, アルコール(C4以上), ラクトン

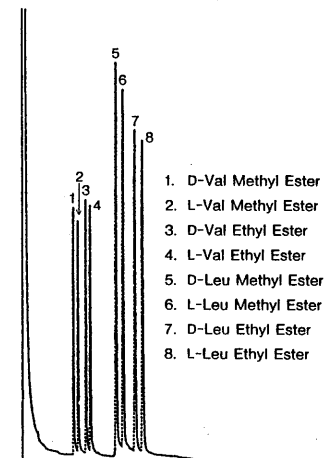
Chiraldex G-BP

アミノ酸, アミン, フラン

応用例

Amino Acids (TFA処理)

Column : S2633 Chiraldex G-BP (30m)
Temperature : 120°C
Split ratio : 100 to 1



価格

Name	I.D.	Film thickness	10 Meter		20 Meter		30 Meter	
			Code	Price(¥)	Code	Price(¥)	Code	Price(¥)
Chiraldex A-PH	0.25mm	0.125 μ m	S2625	150,000.	S2626	200,000.	S2627	220,000.
Chiraldex B-PH	0.25mm	0.125 μ m	S2601	150,000.	S2602	200,000.	S2603	220,000.
	0.32mm	0.125 μ m	S2604	160,000.	S2605	210,000.	S2606	230,000.
Chiraldex B-DA	0.25mm	0.125 μ m	S2607	150,000.	S2608	200,000.	S2609	220,000.
	0.32mm	0.125 μ m	S2610	160,000.	S2611	210,000.	S2612	230,000.
Chiraldex B-TA	0.25mm	0.125 μ m	S2619	150,000.	S2620	200,000.	S2621	220,000.
	0.32mm	0.125 μ m	S2622	160,000.	S2623	210,000.	S2624	230,000.
Chiraldex G-TA	0.25mm	0.125 μ m	S2613	150,000.	S2614	200,000.	S2615	220,000.
	0.32mm	0.125 μ m	S2616	160,000.	S2617	210,000.	S2618	230,000.
Chiraldex G-PN	0.25mm	0.125 μ m	S2628	150,000.	S2629	200,000.	S2630	220,000.
Chiraldex G-BP	0.25mm	0.125 μ m	S2631	150,000.	S2632	200,000.	S2633	220,000.

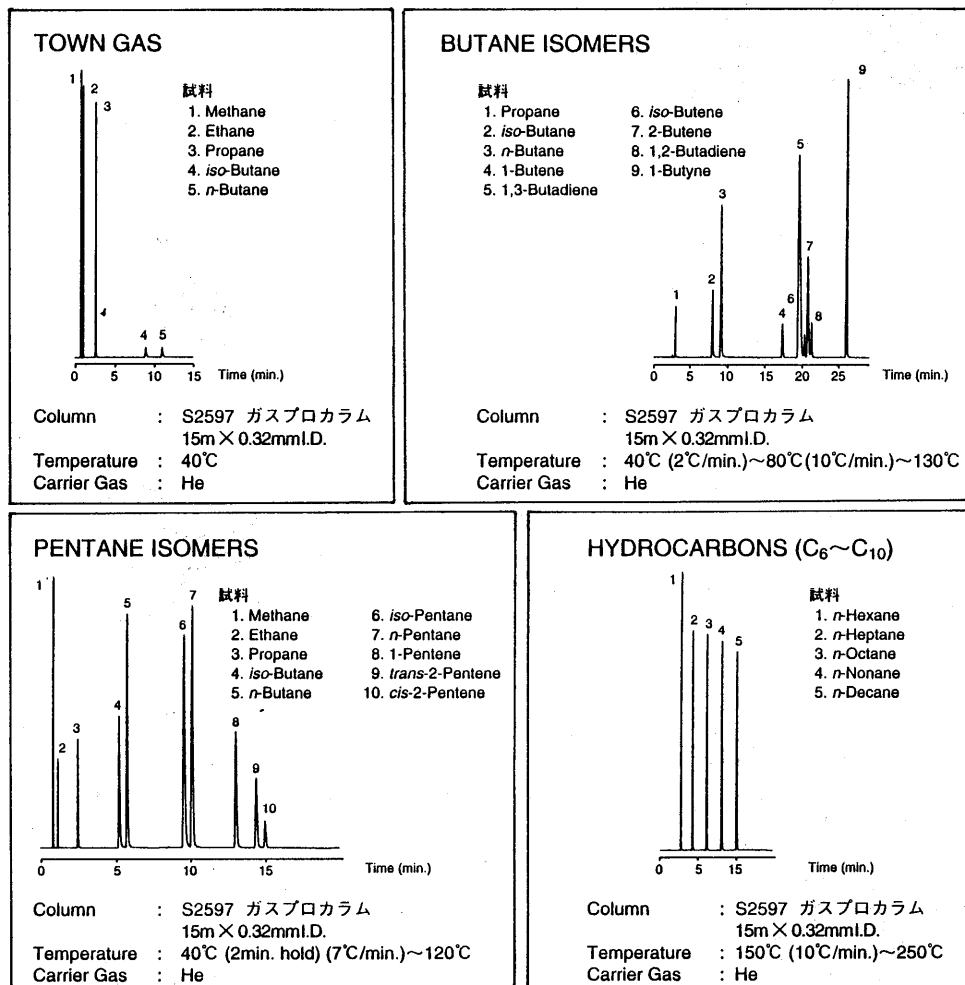
ASTEC社製

ガス分析用 GCキャピラリーカラム

ガス・低級炭化水素分析用PLOTカラム

特長

- ◎化学結合型PLOTカラムのため、カラム内を溶媒で洗浄でき、品質も安定している。
- ◎使用温度は、-80~260℃と非常に広い。
- ◎C₁~C₁₀の炭化水素の分析が可能。
- ◎無機ガス中のCO₂やSO₂の分析が可能。
- ◎溶出順は、アルミナやポーラスポリマーと違ってユニーク。



定価

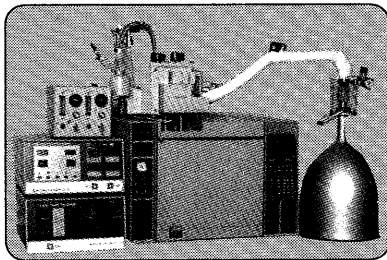
Name	I.D.	5 Meter		15 Meter		30 Meter	
		Code	Price(¥)	Code	Price(¥)	Code	Price(¥)
ガスプロカラム (PLOT)	0.32mm	S2596	43,000.	S2597	84,000.	S2598	101,000.

微量分析
に新機軸

キューリーポイントP&T-GC

バージョンアップ

ポリマー
電子部品



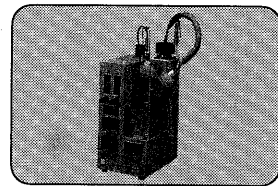
キューリーポイントヘッドスペースサンプラ
JHS-100A型

極微量の揮発性成分を濃縮

- 濃縮した揮発性成分の脱着には、特許のキューリーポイント加熱法を採用しております。
- 食品容器からでる異臭成分の分析ができます。
- クライオスタットを装備しておりますので、低分子のガスも再現性よく測定できます。
- 豊富な付属品が準備されており、固体、液体、気体中の極微量ガス及びポリマの燃焼ガス分析が可能です。

JHS-100用 液体サンプラ

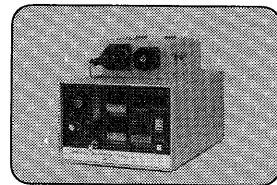
- 二段トラップ法を採用、水を分析系外へ排出しながら、水中の目的有機物だけを濃縮することができます。
- 工場廃水、ラテックス分析に最適です。



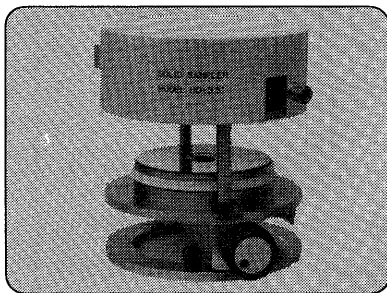
液体サンプラ
AQ-200T型

JHS-100用 燃焼ガスサンプラ

- ポリマが燃焼時に発生する有機ガスを再現性よく分析できるようになります。
- ポリマの空気中での熱分解ガス分析が可能となります。



燃焼ガスサンプラ
CG-77型



ハードディスク用固体サンプラ
HD-3.5"型

JHS-100用 ハードディスク用固体サンプラ

- ハードディスクを加熱することによって、それに付着した極微量の有機物分析が可能となります。
- 3.5" HD一枚からでも分析できますが、最大10枚までHDを収容可能です。
- 二段トラップ方式ですから、水を含むガラス製HDでも同様に分析できます。
- そのほか、5" HD用、HDD用、HD周辺電子部品用、シリコンウエハ用の固体サンプラがございます。

——— 高分子分析の未来と取り組む! ———

Jni 日本分析工業株式会社

□本社・工場 〒190-12 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵208 TEL0425-57-2331 FAX0425-57-1892

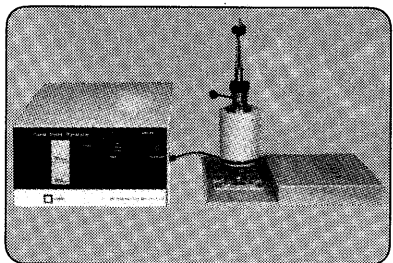
□大阪営業所 〒532 大阪市淀川区東三国5-13-8 ユニライフ東三国II 303号 TEL06-393-8511 FAX06-393-8525

高信頼性の

キューリーポイントPy-GC分析

熱分解

さらに充実



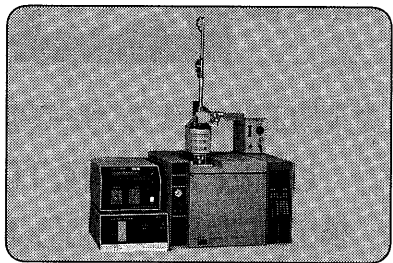
キューリーポイントパイロライザ
JHP-3S型

市場占有率約80%の商品

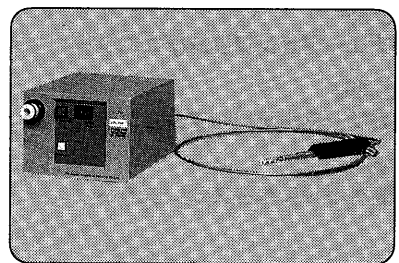
- ポリマーキャラクタリゼーションに不可欠です。
- 加熱熱源には、特許のキューリーポイントパイロヒールを採用、機種間の再現性にも最も優れています。
- 試料装填時に混入する空気、水分などを容易に除去できるなど、GC/MSに最適の装置となっております。
- 二段階加熱分析が容易にできますので、ポリマ中の揮発性成分分析及びポリマ組成分析ができます。

Py-GC分析の省力化

- 最大20試料まで完全自動分析が可能です。
- マニュアルパイロライザに比べ再現性が向上します。
- 空気、水分などがキャリアガスに混入しませんので、GC/MSに最適の装置となっております。
- 操作は、至って簡単です。



パイロヒールサンプラ
JPS-330型



キューリーポイントDIプローブ
JDI-800型

Py-MS分析

- Py-GC分析では困難な染料、有機顔料分析に最適です。
- ポリマー表面に存在する極く微量の異物分析に有効です。
- DI注入口を有するMSに取付けが可能です。
- Py-GC法より短時間でポリマーの組成分析ができます。
- 共重合体かブレンドポリマーの区別ができます。
- HPLCフラクション、TLCスポットなどのMSスペクトルが容易に測れます。

———高分子分析の未来と取り組む！———

JAI 日本分析工業株式会社

□本社・工場 〒190-12 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵208 TEL0425-57-2331 FAX0425-57-1892
 □大阪営業所 〒532 大阪市淀川区東三国5-13-8 ユニライフ東三国II 303号 TEL06-393-8511 FAX06-393-8525

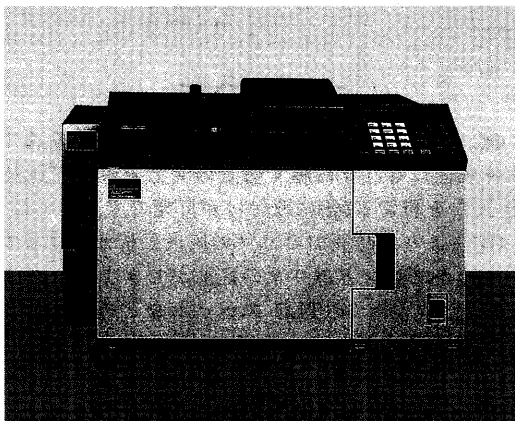
PERKIN ELMER

環境大気中の 有害大気汚染VOCの 自動モニタリング

新製品

AutoTrap GC

ガスクロマトグラフにサーマルデソープションサンプリングをインテグレート、
US EPA TO-14、TO-15のモニタリングに強力なシステムです。
検出器にはFID、ECD、質量分析計(Q-Mass 910)を使用できます。



多用途環境評価機器

- STS 25
連続チューブサンプリングユニット
- ATD 400
全自動サーマルデソープションシステム
- HS 40
全自動ヘッドスペースサンプラー

※仕様・外観は予告なく変更することがあります。※詳細はお問い合わせ下さい。

パーキンエルマーの製造する分析機器およびシステムは、
ISO9001の認証を受けた工場が開発・製造されています。



株式会社 パーキン エルマー ジャパン

分析機器事業部

横浜 〒220 横浜市区北幸2-8-4横浜西口K.N.ビル 大阪 〒564 大阪府吹田市豊津町5-3 九州 〒812 福岡市博多区博多駅東1-12-6花村ビル
TEL.(045)314-8381代 FAX.(045)314-5142 TEL.(06)366-6004代 FAX.(06)366-7009 TEL.(092)473-7001代 FAX.(092)473-8353

**ガス
分析**

**空気中の揮発性有機物の
現場検出と定量**

ハンディー・ガスモニタリング

2020

MicroTip

光イオン化検出連続モニター

MicroFID

水素炎イオン化検出連続モニター



- 小型
- 軽量790g

ハンドヘルドGC

SnapShot

高感度光イオン化検出器
キャピラリーガスクロマトグラフ

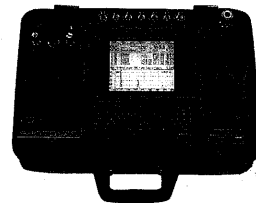


- 小型
- ppm以下
- 軽量3.85kg
- 連続使用6時間

ポータブルGC

10S Plus

高感度光イオン化検出器
ガスクロマトグラフ
大型LCDにクロマトグラム表示
トータル検出と分離検出



- 現場同定と記録
- ウィンドウズソフトウェア標準装備
PC制御と解析用

パーキンエルマーPhotovacは、ハンディー・ガスモニタリングと
ハンドヘルドGC、ポータブルGCの世界のリーダーです。

※仕様・外観は予告なく変更することがあります。※詳細はお問い合わせ下さい。

パーキンエルマーの製造する分析機器およびシステムは、
ISO 9001の認証を受けた工場で開催・製造されています。



株式会社 パーキン エルマー ジャパン

分析機器事業部

横浜 〒220 横浜市区北幸2-8-4横浜西口K.N.ビル
TEL.(045)314-8381代 FAX.(045)314-5142

大阪 〒564 大阪府吹田市豊津町5-3
TEL.(06)386-6004代 FAX.(06)386-7009

九州 〒812 福岡市博多区博多駅東1-12-6花村ビル
TEL.(092)473-7001代 FAX.(092)473-8353

HITACHI

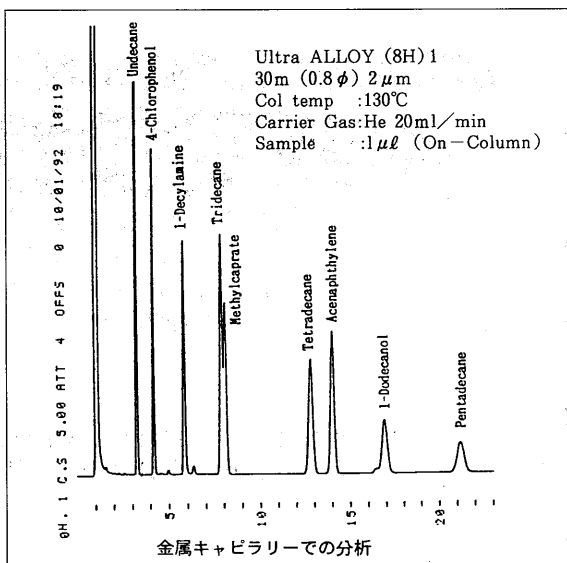
GCに、金属製0.8mmの ニューフェイス登場！

大口径カラムだから、パックドカラム並みの試料注入量で高感度分析が可能です。

これからはキャピラリーカラムの常識が変わります。金属製のため折れる心配はありません。0.8mmの大口径だから、パックドカラム並みの注入量でも使用できます。さらにステンレスチューブの内面を5層傾斜多層膜処理することで金属の活性化をガード。アミン類など極性化合物でも吸着を抑え、テーリングを最小にすることができました。



Ultra ALLOY(8H) 日立GC用金属キャピラリーカラム



日製産業株式会社

本社 〒105 東京都港区西新橋一丁目24番14号 電話/東京(03)3504-7211(ダイヤルイン)

事業所 北海道(札幌)(011)221-7241・東北(仙台)(022)264-2211・筑波(土浦)(0298)23-7391・北関東(大宮)(048)653-2341
西関東(八王子)(0426)43-0080・千葉(043)247-4151・横浜(045)451-5151・新潟(025)241-3011・北陸(富山)(0764)24-3386
中部(名古屋)(052)583-5841・京都(075)241-1591・関西(大阪)(06)366-2551・四国(高松)(0878)62-3391・中国(広島)(082)
221-4514・九州(福岡)(092)721-3501・沖縄(0988)78-1311

株式会社 日立製作所

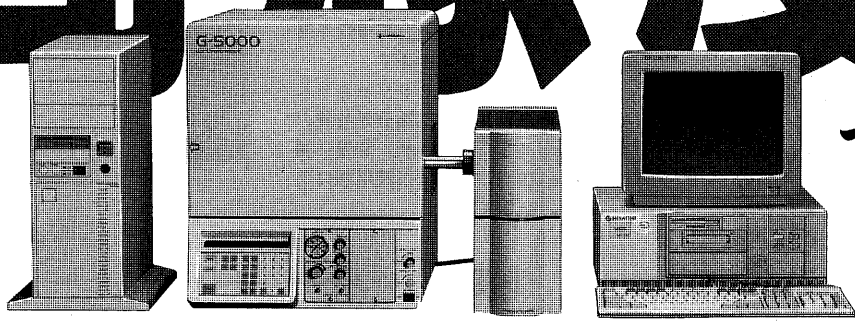
計測器事業部/〒100 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号(新丸ビル) 電話/東京(03)3212-1111(大代)

HITACHI

追求したのは、

高感度

です。



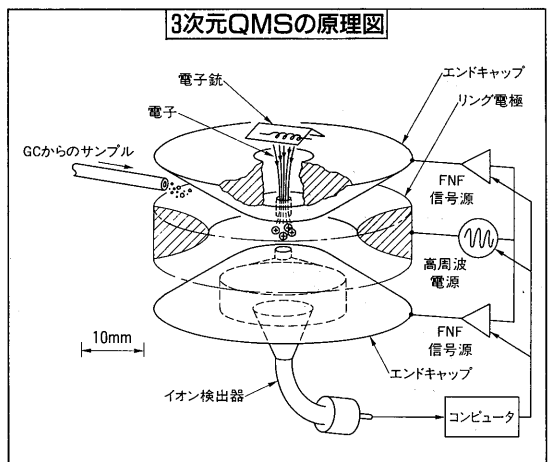
感度の壁を超えるGC/MS新登場！

新方式で従来にない選択性と高感度を実現。

医療品、環境、材料分野で求められる複雑な混合系中の微量成分の解析・定量のニーズのために…。日立の「3次元QMSシステム」は、高感度な分析に対応するためにFNF*方式を採用。微量成分の検索や夾雑物の多い試料の極微量分析に威力を発揮します。

FNF: Filtered Noise Field

- イオンを十分に閉じ込めてから分析するため高感度です。
- 特定イオンを選択的に閉じ込めるため超微量分析が可能です。
- 夾雑イオンを除去するため安定した測定が行えます。
- コンパクトデザインにより卓上での操作が可能です。



M-7200 日立GC/3次元QMSシステム

日製産業株式会社 本社 千105 東京都港区西新橋一丁目24番14号 電話/東京(03)3504-7211(ダイヤルイン)
 事業所 北海道(札幌)(011)221-7241・東北(仙台)(022)264-2211・筑波(土浦)(0298)23-7391・北関東(大宮)(048)653-2341
 西関東(八王子)(0426)43-0080・千葉(043)247-4151・横浜(045)451-5151・新潟(025)241-3011・北陸(富山)(0764)24-3386
 中部(名古屋)(052)583-5841・京都(075)241-1591・関西(大阪)(06)366-2551・四国(高松)(0878)62-3391・中国(広島)(082)
 221-4514・九州(福岡)(092)721-3501・沖縄(0988)78-1311

株式会社 日立製作所 計測器事業部/千100 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号(新丸ビル) 電話/東京(03)3212-1111(大代)

ガスクロマトグラフ用

ヤナコ熱分解ピペッター

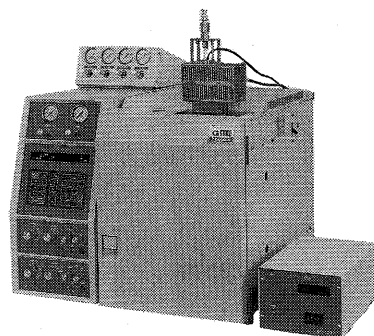
Yanaco PYROLYZER

GP-1028

米国特許第4087249号
特許第1012468号
特許第1014435号

GP-1028は、試料ポートの熱容量を非常に小さくし、しかも試料ポートを分解管中に落下させる“プッシュダウンファーンラス方式”の採用、及び熱分解温度の設定をデジタル化したことにより、簡単にしかも個人差なく高分解能と再現性を得ることができます。

近年のキャピラリーカラムの普及と共に高分子物質の同定、構造解析、定量に幅広く、有効にご使用頂ける装置です。



ガスクロマトグラフ G6800 に装着

特長 ●

- 優れた分解能、高い再現性が得られます。**
 試料ポートの熱容量を極小にし、分解管へ試料を瞬間落下させる“プッシュダウンファーンラス方式”を採用したことにより、試料が瞬時に分解され、さらにオンカラム導入されますので、高い分解能と再現性が得られます。
- 熱分解温度はデジタル設定です。**
 熱分解温度をデジタルで設定するため、正確に再現性よい温度設定を行うことができます。
- 装着、脱着は非常に簡単です。**
 取付け、取外しは極く簡単です。ガスクロマトグラフの注入口に直結し、分解生成物をオンカラム導入することができます。
- 分解炉は小型。取扱いもきわめて簡単です。**
 構造は非常にシンプルです。操作性と保守点検のやり易さも充分考慮された設計です。
- すぐれた温度分布を有しています。**
 熱分解炉の温度は1100℃までの任意の温度に迅速な設定が可能であり、炉心部の温度分布は均一になるように設計されています。

高分子物質の同定、構造解析、定量が
すぐれた再現性で、個人差もなく行えます。



株式会社 柳本製作所



ヤナコ分析工業株式会社

〒612 京都市伏見区下鳥羽長田町33
☎075(622)3961 FAX075(621)9531

詳細は、最寄の販売会社へお問合せ下さい。

ヤナコ東部販売株式会社 ☎03(3847)1051

東京・横浜・土浦・埼玉・仙台

ヤナコ中部販売株式会社 ☎052(411)3910

名古屋

ヤナコ近畿販売株式会社 ☎06(338)8901

大阪・神戸・京都・富山

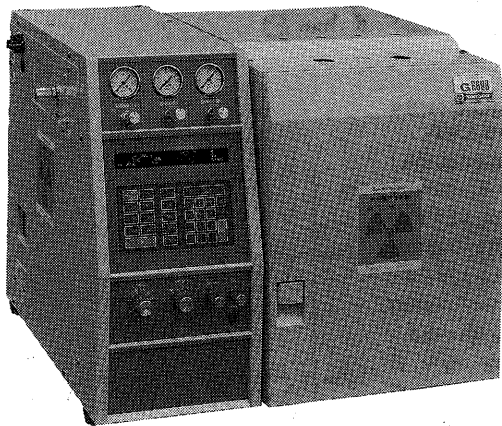
ヤナコ西部販売株式会社 ☎092(611)9161

福岡・広島・岡山

Yanaco

殺虫剤・殺菌剤・除草剤等の
農薬の分析に...

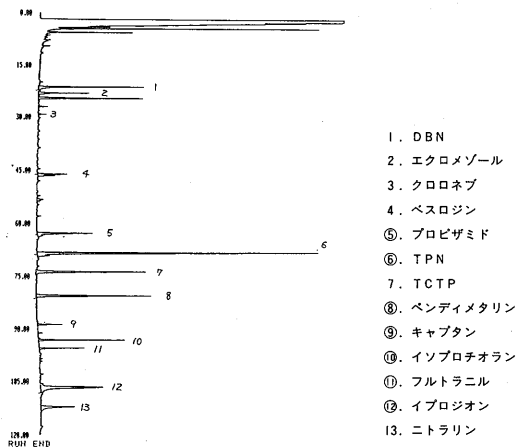
ガスクロマトグラフ G6800シリーズ



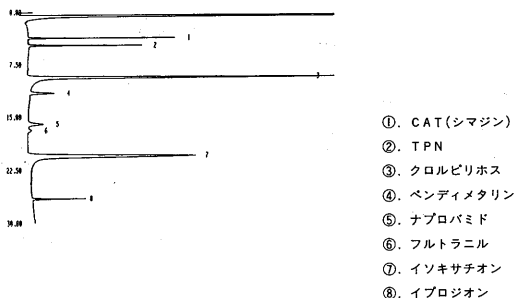
▼特長

- 殺虫剤、殺菌剤、除草剤等の農薬分析に対応できる検出器が装備できます。
- 多種多様な分析に対応できる各種キャピラリーカラムが装備でき抜群の分離が得られます。
- キャピラリーカラム分析に完璧に対応できる機能を装備しています。

ゴルフ場関係 農薬分析例 (ECD)



ゴルフ場関係 農薬分析例 (FTD)



●仕様●

検出器：FID(水素炎イオン化検出器)
クリーンECD(クリーン電子捕獲検出器)
FPD(炎光光度検出器)
FTD(熱イオン化検出器)

試料注入法：

- キャピラリー分析 スプリット注入法
- スプリット/スプリットレス注入法
- ダイレクト注入法
- バックド分析 通常注入法

温度設定：CPUによるキー入力指定
昇温プログラム：CPUによるキー入力指定
自動扉開閉：カラム槽背壁の開閉による
電源：AC100V 50/60Hz 1.3KVA
寸法：(W)587×(D)480×(H)480mm

それぞれのテーマを解りやすく約30分でまとめた。

ガスクロマトグラフ・ビデオカセット 発売中

種類：基礎編.....GV-90-1
キャピラリーカラム編.....GV-90-2
溶媒抽出編.....GV-90-3
ヘッドスペース編.....GV-90-4
ECD編.....GV-90-5
価格：各一巻 ￥45,000(消費税別途、送料含む)
4巻一括割引 ￥162,000
5巻一括割引 ￥202,500



株式会社 柳本製作所



ヤナコ分析工業株式会社

〒612 京都市伏見区下鳥羽長田町33
☎075(622)3961 FAX075(621)9531

詳細は、最寄の販売会社へお問合せ下さい。

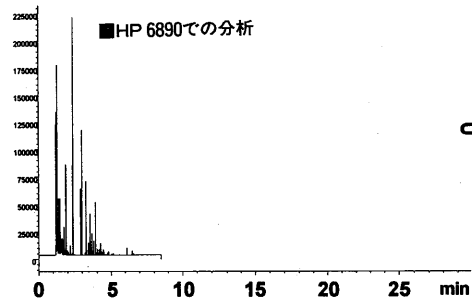
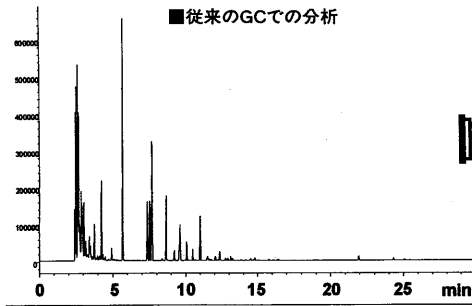
ヤナコ東部販売株式会社 ☎03(3847)1051
東京・横浜・土浦・埼玉・仙台
ヤナコ中部販売株式会社 ☎052(411)3910
名古屋
ヤナコ近畿販売株式会社 ☎06(338)8901
大阪・神戸・京都・富山
ヤナコ西部販売株式会社 ☎092(611)9161
福岡・広島・岡山

新登場

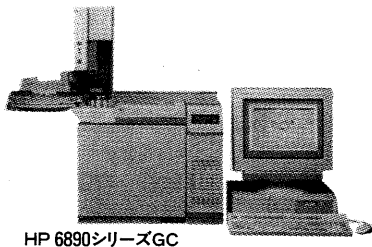
HP 6890シリーズGC

新しい価値その1 1段上の高性能

高速に恋をした。

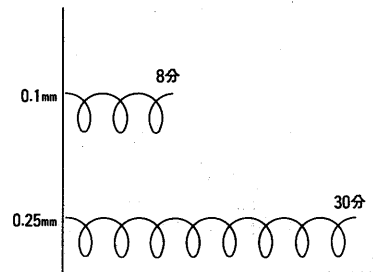


分析の高速化、時間の短縮はクロマトグラフィーのテーマです。HP 6890GCには、高速分析に対応した優れた機能が備えられています。温度・圧力プログラムの変更、自在なカラムの設定により、分析時間は従来の1/3~1/5になりました。



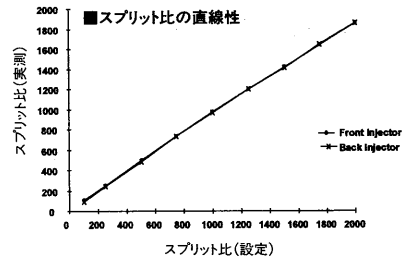
1 0.1mmキャピラリーカラム対応

HP 6890に内径0.1mmのナローボアカラムを用いることで分析時間が大幅に短縮されます。メソッドトランスレーションの理論を用い、カラムの種類に合せ、自由に分析時間の設定が行えます。



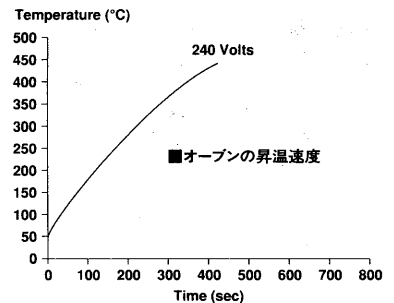
2 高スプリット比 1:7500

ナローボアカラムは、高いスプリット比での注入が必要です。HP 6890のEPC付スプリット/スプリットレス注入口では、1:7500までの設定が可能です。



3 高速昇温

最高120°C/minの昇温速度。高温領域でも、速い昇温速度に追従できる、高速で高精度なオープン。



4 高速FID

FID検出器のデータ取込周期は、200Hzと格段に速くなりました。ナローボアカラムでの高速分析で得られる、シャープなピークにも対応できます。



YAN/HPブランドの製品はISO 9001
の認証工場で開発・製造されています。

横河アナリティカルシステムズ株式会社

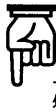
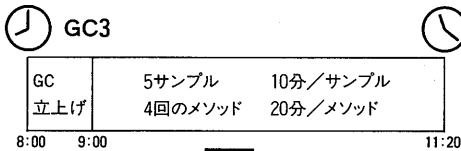
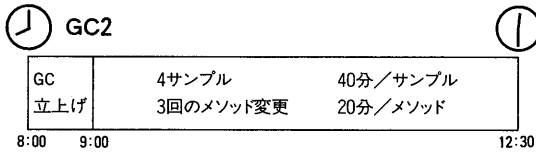
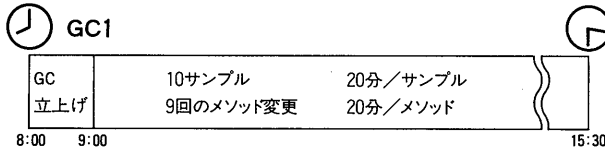


新発売

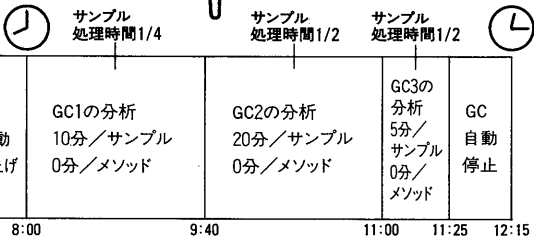
HP 6890シリーズGC

新しい価値その2 生産性の向上

生産性向上を夢みる。

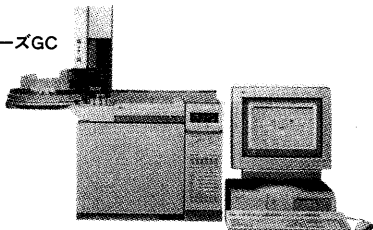


HP 6890なら



GCの立上げから分析、停止までの完全自動化。自由自在の自動化システムと高速分析による時間短縮。HP 6890GCシステムの新しい性能が、これまでにない生産性の向上を可能にします。

HP 6890シリーズGC



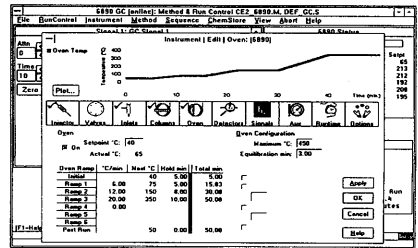
1 高速分析による時間短縮

0.1mmカラムが自由に使用でき、分析時間が1/3~1/5に短縮されます。

2 FIDの自動点火・停止

13チャンネルEPCにより、空気・水素・メークアップガスの自動コントロールが可能です。

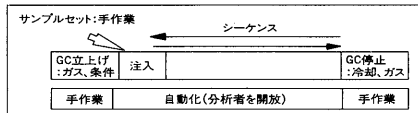
3 メソッドのダウンロードのみで全ての条件設定が可能。



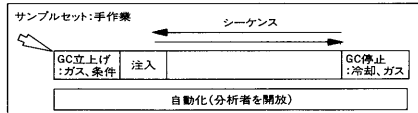
4 クロックタイムプログラム

立上げ、停止の自動化で、時間指定によるシーケンス設定が可能です。これにより、分析周期が短縮されます。

従来のGCシステム



HP 6890シリーズGCシステム



あとがき

運営委員会で、200回の記念行事をしようということを議題として討議し始めたのは、94年の2月であった。以後、定例あるいは臨時の委員会で10回以上の議論を重ね、具体化をはかってきた。内容としては、記念講演会、記念パーティ、記念出版など、多様なことを考えた。そして、昨年夏ころには、今年の9月8日（1958年に本懇談会が発足した日）を、記念講演会とパーティの日と定め、会場の予約もした。しかし、今年の1月に、この時期に分析機器展が設定され、やむをえず、9月20日に変更をした。機器展と重なる時期となったことは、後々まで準備の上で、メーカー関係の方々に負担を強いることになってしまった。

これまでに、本当に実現できるかどうか危ぶんだ時期もあったが、運営委員会や実行委員会、あるいは会員、会員メーカーの多大な協力を得て、当初に予定したものは、記念出版、記念印刷物、講演会、パーティとほぼ形を整えてきた。

第I部の200回の記録は、この第1回から参加してる竹田一郎氏の経歴と記録、長谷川光夫氏のファイル7冊分の文献抄録集があって、はじめて実現したものである。また、第II部では、数人ではあったが本会が始まった頃の会員からも貴重な手記を頂いた。第III部では、多忙な中、特別講演の原稿を寄せて頂いた柘植先生をはじめとする演者の方々、記念講演の原稿を準備頂いたメーカーの方々に協力を賜った。また、分析化学会の会長の赤岩英夫先生や事務局の田中氏、それに関連企業の方々からも物心両面の援助を頂いた。これらの皆様の協力に深く感謝をしたい。

G C懇談会が、300回の記念行事をするとしても、10年以上先のことで我々の多くは現役を退いていることであろう。G Cは不滅であろうが、懇談会はそれまで続かないかもしれない。この200回の記念出版物が、発足からこれまでの37年間の歴史のひとこまを、幾分なりとも後世に伝えられれば、望外の幸いと言えよう。なお、この記念出版物は、我々の努力や準備の不足で、資料や会員の声の収集が不十分のものとなってしまった。機会があれば、補充版の出版を考えたいので、今後とも協力を賜りたい。

（G C 研究懇談会、運営委員会、I. W）

ガスクロマトグラフィー研究懇談会 200回の歩み
(1958年 ~ 1995年)

1995年 9月20日 印刷発行

編集兼発行人

日本分析化学会 ガスクロマトグラフィー研究懇談会
〒141 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号
社団法人 日本分析化学会内
電話 03-3490-3351, FAX 03-3490-3572