

<http://http://www.jsac.or.jp/~gc/>

**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誕生60周年記念講演会・表彰式  
「世界のガスクロマトグラフィーと応用分野の発展に寄与する最新技術」**

**2013年12月6日**

**北とぴあ飛鳥ホール(講演・表彰、展示)、スカイホール(意見交換会)**



## 10:00-17:00 特別講演会

開会の挨拶とガスクロマトグラフィー60年の歩み ((独)産業技術総合研究所)前田恒昭

10:20-12:05 座長、前田・瀬戸

### 技術講演 1 食品・香料、メタボロミクス、材料分析等(受賞講演)

1. クロマトグラフィーと共に歩んだ50年 (日本分析工業)大栗直樹
2. 食品中残留農薬分析におけるGC/MSのマトリックス効果について(奨励賞) (アジレント・テクノロジーズ)杉立久二代
3. 食品香気分析における最新の試料前処理・導入技術と多次元GC-MS (奨励賞) (ゲステル)笹本喜久男
4. ビールの香気成分解析～においのおいしさへの寄与～ (研究功績賞) (アサヒビール)鰐川彰
5. SPMEとその応用例 (シグマアルドリッチ)西島宏和
6. 加熱脱着GC/MSによる食品の揮発性成分分析 (サーモフィッシャーサイエンティフィック)山本五秋
7. ヒトの香り・匂いと食べ物(バラの香り、疲労臭、加齢臭)・体調(健康、ダイエット、糖尿病、パーキンソン病) (ピコデバイス)津田孝雄

13:30-15:00 座長、和田、古野

### 技術講演 2 環境・発生源、工程管理等 (受賞講演)

1. 大気中の揮発性から不揮発成分の測定課題と分析技術の開発 (奨励賞) (ジーエルサイエンス)今中 努志
2. ガスクロマトグラフを用いた環境分析(奨励賞) (MCエパテック)杉田和俊
3. 反応ガスクロマトグラフィーを用いた国際単位系にトレーサブルな有機混合標準物質の供給方法 (奨励賞) (産総研)渡辺卓朗
4. GC/MS用全自動同定・定量データベースの開発と環境への応用(研究功績賞) (北九州市立大)門上希和夫
5. GC/MS状態評価用ソフトウェアの開発(研究功績賞) (西川計測)山上 仰
6. 胃袋型インサートを備えたGC注入口装置による環境分析への応用 (アイスティサイエンス)佐々野遼一

15:30-17:00 座長、代島、小村

### 技術講演 3 試薬・装置と応用 (受賞講演)

1. ヘリウムプラズマイオン化検出器の紹介 (ジェイサイエンスラボ)藤田 修
2. バリア放電イオン化検出器の紹介(奨励賞) (島津製作所)武知 亮
3. SpiralTOF型イオン光学系を採用したMALDI-TOFMSの紹介 (日本電子)草井明彦
4. 半導体ガスセンサのガスクロへの応用について (エフアイエス)田中克之
5. 扁平(SQ)金属キャピラリーカラムの開発 (フロンティア・ラボ)鄭 甲志
6. ガスクロマトグラフィー分析用試料前処理デバイスの開発と応用(奨励賞) (山梨大学)植田郁生

17:00-17:45 表彰式(司会進行、秋山、本田)

18:00-20:00 意見交換会(司会、金丸、野口)

<http://http://www.jsac.or.jp/~gc/>

# ガスクロマトグラフィーの歴史

## ガスクロマトグラフィー誕生60年

- 1906年 M.S.Tswett: カラムクロマトによる植物色素の分離をクロマトグラフィーと命名
- 1941年 A.J.P.Martin, R.M.Synge: 液 - 液分配クロマトグラフィーのアイデア
- **1952年 A.T.James, A.J.P.Martin: 気 - 液分配クロマトグラフィーを創始**
- 1956年 van Deemter: 分離効率に影響を与える要因を解析
- 1958年 M.J.E.Golay: キャピラリーカラムの理論と応用例を示す(スプリットインジェクション、TCD検出器)
- 1958年 G.Dijkstra, J.Degoey: キャピラリーカラムの実用可能性と固定相の動的塗布を報告
- 1958年 I.G.McWilliam (FID)、J.E.Lovelock (ECD)開発を報告
- 1958年 L.Rohrschneider: 固定相の極性を定義する方法を提案
- 1959年 D.H.Desty キャピラリーカラムによる燃料分析の応用を報告
- 1959年 D.H.Desty ガラスキャピラリー製作装置の特許
- 1962年 M.Mohnke, W.Saffert: 気-固吸着型PLOTカラムの開発
- 1966年 L.Rohrschneider: 固定相の特性を表現する定数を提案
- 1970年 W.O.McRynolds: 上記に改良を加え新定数と分類表を報告



# ガスクロマトグラフィーの歴史

## ガスクロマトグラフィー誕生60年

- 1969年 K.Grob, G.Grob: スプリットレス注入を発見・発表 (大量試料導入)
- 1975年 R.E.Kaiser: キャピラリークロマトグラフィー国際シンポジウム
- 1975年 キャピラリーカラムを用いる市販GC/MSが登場  
(1957年J.C.Holmes: GCとMSの結合を報告)
- 1979年 R.D.Dandeneau, E.H.Zerenner: 溶融シリカキャピラリーカラムを開発
- 1976年から1986年にかけて化学結合型固定相の研究
- 1980年代にはGC装置のキャピラリーカラム対応が一般化  
(研究トレンド: High Resolution, Selectivity, Sensitivity & Speed)
- 1980年代大量試料注入法の実用化 (PTV, クールオンカラム等)
- 1993年 J.Pawliszyn: 固相マイクロ抽出 (SPME) 開発
- 1995年 J.B.Philips: GCXGCの開発 (High speed separationの実用化)  
(1968年 D.R.Deans、キャピラリーカラムスイッチング方式と装置を発表)
- 1995年 GC研究会開催200回 (表彰)
- 2000年 GC研究懇談会40周年 (表彰)
- 2002年 GC研究会開催250回・ガスクロマトグラフィー誕生50周年 (表彰)
- 2008年 キャピラリーカラム開発50周年・GC研究懇談会50周年 (表彰)
- 2009年 GC研究会開催300回
- **2012年 ガスクロマトグラフィー誕生60周年 (表彰)**

<http://http://www.jsac.or.jp/~gc/>

# GC研究懇談会2013年度事業計画

- 5月31日 :「第324回 ガスクロマトグラフィー研究会」ー講演会ー  
GC/GC/MS関連の最新技術と情報 (薬業健保会館)
- 8月1,2日 :SS2013研究発表会、特別講演会(第325回) (工学院大学)
- 8月7,8,9日 :第19回キャピラリーガスクロマトグラフィー講習会(麻布大学)
- 8月22～25日 :「日中韓シンポジウム主催(福岡・長崎)60周年記念事業
- 9月6日(午後) :JAIMAセミナー講習会 (第326回) (幕張メッセ)
- 9月11日 :「第327回 日本分析化学会第62年会 近畿大学 講演会」
- 12月6日 :「第328回 特別講演会」60周年記念事業・表彰 (北とぴあ)
- 2014年2月7日 :「第329回 総会と講演会」 (薬業健保会館)

GC懇ホームページでアーカイブを公開、過去の特別講演要旨集の閲覧など

ガスクロマトグラフィー誕生60周年記念事業

特別講演会、日中韓シンポジウム、アーカイブ、表彰等



<http://www.jsac.or.jp/~gc/>

ガスクロマトグラフィー誕生60年記念  
特別講演会  
「ガスクロマトグラフィー60年のあゆみ」

2013年12月6日 北とぴあ  
(独)産業技術総合研究所  
前田恒昭

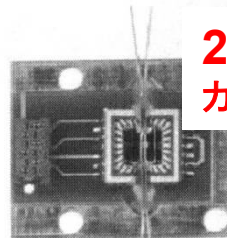
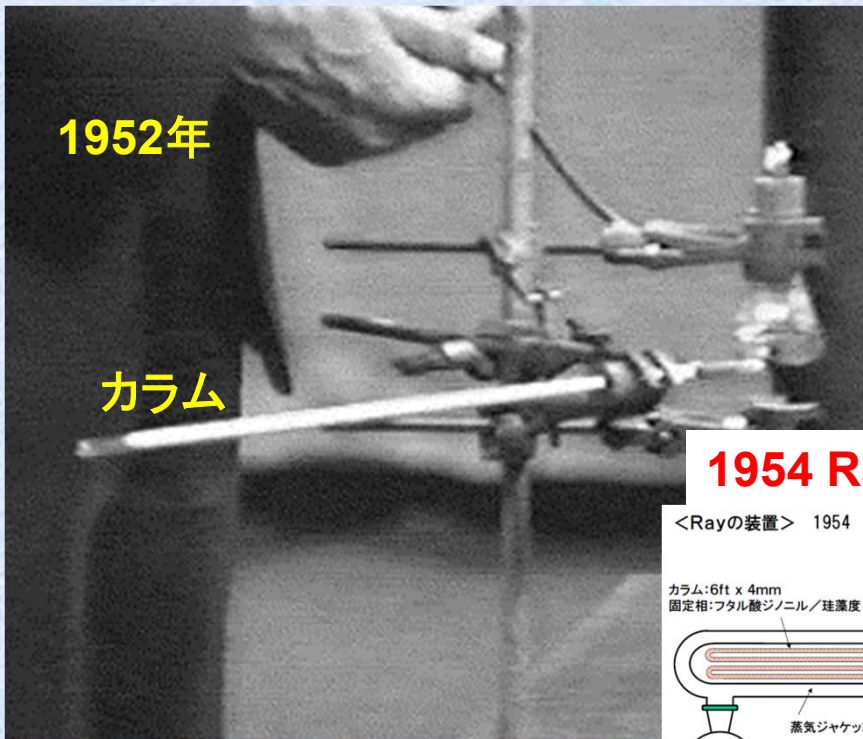
<http://http://www.jsac.or.jp/~gc/>



# A.J.P.MartinのGCとマイクロチップGC

1952年

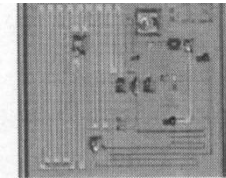
カラム



TCD

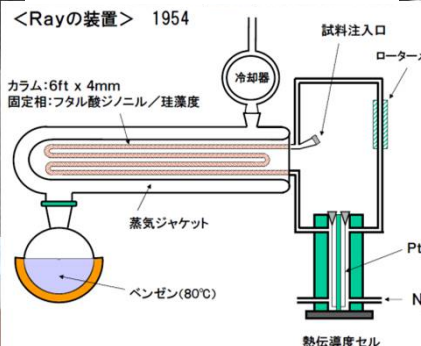
2000's Chipコンポーネント利用  
カラムでつなぐ(アジレント、クロモパック社)

Maintaining separation  
200 nL volume Thermal  
Conductivity Detector (TCD)  
eliminates peak broadening.



Efficient sample introduction. Silicon  
micro-machined, variable volume injector  
introduces sample in a narrow band.

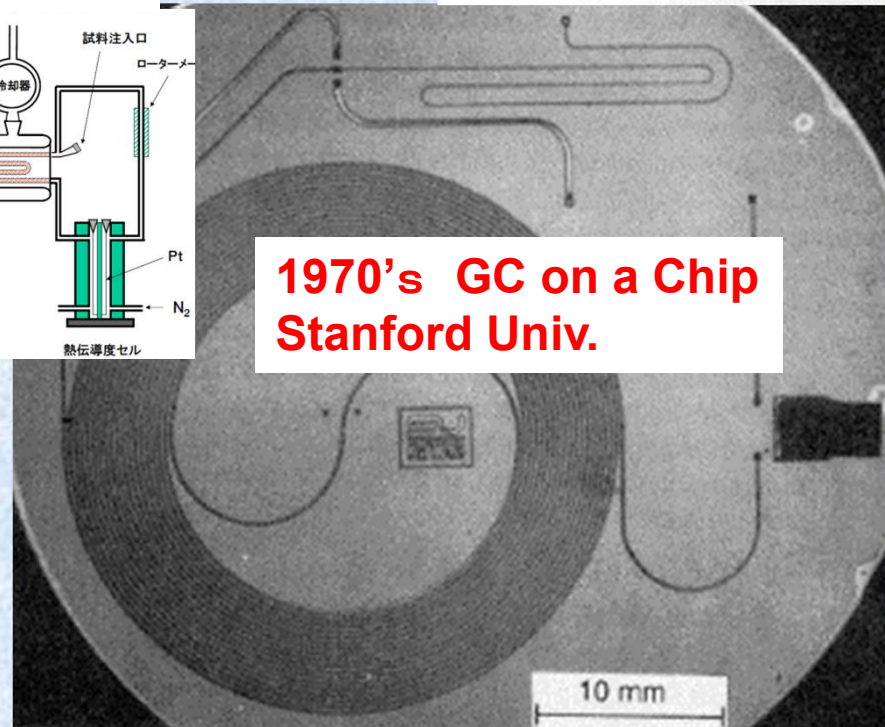
1954 Ray's GC



2010's ハンディーGC  
I-GRAPH X社



1970's GC on a Chip  
Stanford Univ.





# ガスクロマトグラフ

空気浴・電気加熱恒温槽

**Perkin-Elmer社**  
**Vapor Fractometer**  
**Model 154**  
**1955年**



Figure 1. The Model 154 Vapor Fractometer from Perkin-Elmer introduced in May 1955. Behind the door on the left was the U-shaped column mounted on the thermal-conductivity detector block; both were in a constant temperature air thermostat. A potentiometric recorder was housed in a similar cabinet (not shown here).

**島津製作所**  
**GC-1A・2A型**  
**1957年・58年**

柳本、日立が続く

**Carlo Erba社**  
**Fractovapシリーズ**  
**1956年**

## CROMATOGRAFI DA LABORATORIO

**FRACTOVAP LINEA G**

**"Dual Column" FID**      **"Single Column" FID**

- Iniezione diretta in colonna
- Solo colonna dall'iniettore al rivelatore
- Operazioni multi-column
- Operazioni multi-detector
- Iniettore automatico di campioni solidi
- Gas cromatografi analitici e **contemporaneamente preparativi**

Per maggiori informazioni, richiedere DT 50/3c

**preparative GC**

**FRACTOVAP LINEA C "Single Column"**

**Unità Analitica tipo ATC/7**

- Rivelazione diretta "in fiamma" per altissima elevata sensibilità
- Microcatena continua a velocità variabile
- Completo di amplificatore elettrometrico e dei controlli dei gas

Per maggiori informazioni, richiedere DT 50/R

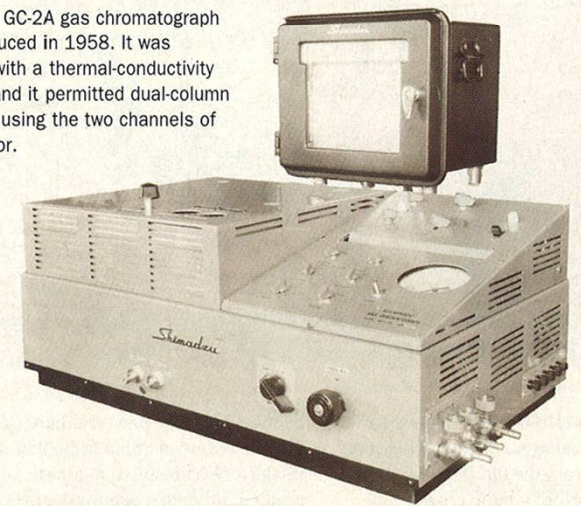
**LIQUID-LIQUID CROMATOGRAPHY MONITOR**

**TCD**



The model GC-1A gas chromatograph instrument measurement could be heated to with a thermal-conc

The model GC-2A gas chromatograph was introduced in 1958. It was equipped with a thermal-conductivity detector, and it permitted dual-column operation, using the two channels of the detector.





# キャピラリーカラムの変遷

高分解能・高選択性・高感度と高速分離の追及

高感度化=大量試料導入・高S/N=高理論段数

・試料導入量:内径(大=低理論段数)

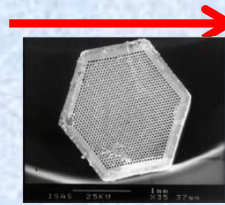
・試料負荷量:膜厚(厚膜=低理論段数)

大量試料導入・理論段数維持

マルチカラム(SGE)

ハニカムカラム

扁平カラム(フロンティアラボ)



Golayカラム(PE)

日立が販売

ステンレス

ガラス

高山教授(豊橋技科大)

内面不活性化

フロンティア・ラボ

耐熱性・低ブリード

ガラスキャピラリー

不活性化処理

化学結合:低ブリード

表面積拡大・液相量増加

(WCOT・SCOT)

Sol-Gel

吸着型:PLOT

R.D.Dandeneau(HP)特許

YANが普及に貢献

熔融シリカ:不活性

化学結合:低ブリード

耐熱性:ポリイミド被膜

アルミコート×

理論段数:小内径0.1mm

大口径(試料導入量)

1.2mm(CERI)

0.75mm(SUPELCO)×

微細化・小型化

シリコンチップ溝加工

SUS板溝加工(JST/島津)



## 試料導入・気体(大量・定量)

### ヘッドスペース法

スタティック(SHS)

定量性  
(温度・平衡状態)

迅速性・感度  
熱 + 振とう

+濃縮

ダイナミック(DHS)

定性・感度

定量性・感度  
全量気化

+濃縮

パージ&トラップ(PT)

定量性・感度  
パージ可能成分

妨害除去・迅速性  
水希釈  
ガストリッピング(武井)  
マイクロトラップ(前田)

## 試料導入・濃縮

### 濃縮法

吸着捕集・加熱回収  
分配捕集・加熱回収  
分配捕集・溶媒回収

固相マイクロ抽出(SPME)  
スターバー抽出(Gestel)  
ニードレックス(信和化工・齊戸, 植田: 豊橋技科大、山梨大)  
MonoTrap(GLサイエンス・曾我, 中西: 京大)  
パイロインジェクター(日本分析工業)

### 熱脱離装置

トラップの二重化(Markes)、高機能化(Gestel)  
熱分解装置の利用(日本分析工業・フロンティア・ラボ)  
マイクロコールドトラップ(ピコデバイス・津田: 名工大)



## 試料導入・液体(大量・定量)

スプリット注入 → スプリットレス注入 (Grob) 1969年



昇温気化注入 (PTV)

胃袋型インサート (佐々野)

クールオンカラム

熱抽出・熱脱離: パイロインジェクター (日本分析工業)  
ダイナミックヘッドスペース法: 全量気化導入

MEMS技術利用  
インクジェット (内山, 中釜: 首都大)

## 各種検出器 (高感度・高選択性)

- 発光 : FPD ーパルス発光 (クンチング対策) (アジレント)、光学系改良 (島津)  
SCD/NPD (化学発光、高感度・高選択性) (ANTEK, SIEVERS)  
AED (原子発光、多元素検出) (JAS, 首都大・日大)
- 吸光 : RGD (還元性ガス検出) (ラウンドサイエンス、SRI)  
IR・FTIR (定性情報) (サーモフィッシャー、アジレント、Spectra)
- 光イオン化 : PID (放電とランプ式) (放電式: 日立、島津、ジェイサイエンス、バルコ、A.I.C.)
- 電子捕獲 : ECD ークリーン化 (ヤナコ計測)、非放射線源 (ラウンドサイエンス、バルコ)
- 電気伝導度 (Hall検出器): ELCD ードライ化 (OI、SRI)
- 半導体ガスセンサー (Alpha-MOS, エフアイエス、新コスモス、フィガロ技研)



# 放電を利用した検出器(2つの使い方)

## 放電イオン化:ECD (阿部、柳本)

放電でHeを励起し、基底状態に戻る時に発する紫外光でドーパントガスをイオン化し定常電流を得る。電子捕獲能を持つ成分(ハロゲン、N<sub>2</sub>O等)は定常電流を減少させ、検出する。

## 光イオン化検出:PID(放電イオン化:HID・AID) (日立)

放電でHeを励起し、基底状態に戻る時に発する紫外光で試料成分をイオン化し、検出する。ドーパントを加えると、ドーパントを励起しこれが基底状態に戻る時に発する紫外光で試料成分をイオン化し、検出する。

イオン化エネルギー  
(eV)

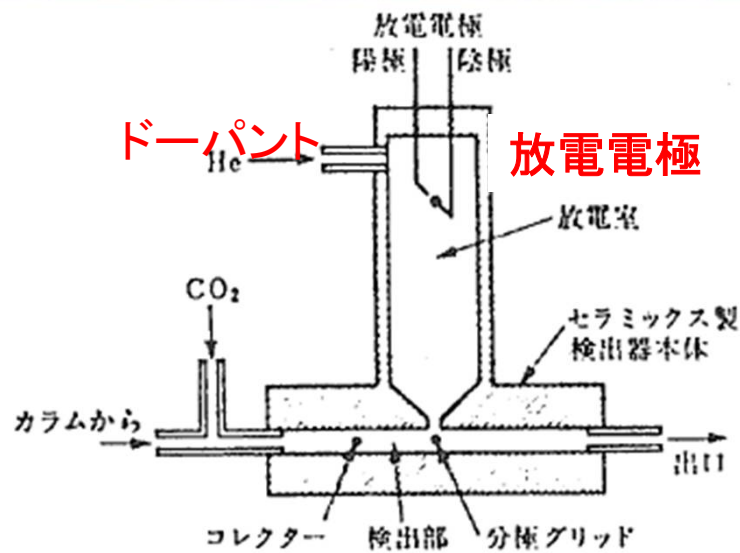
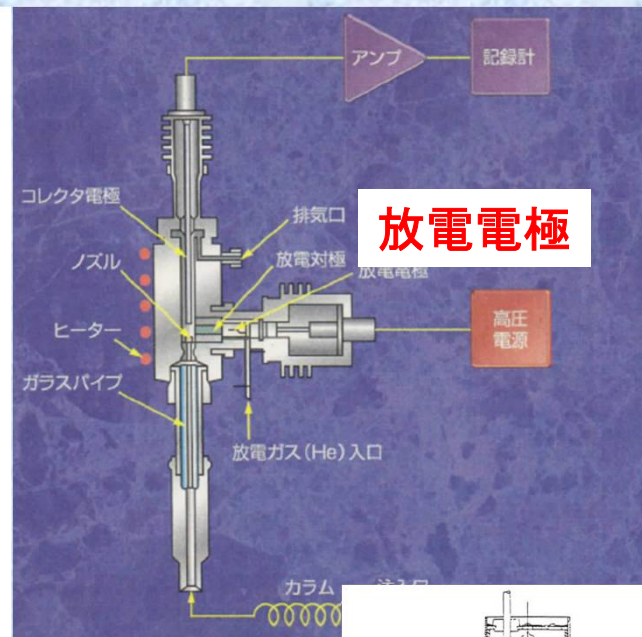
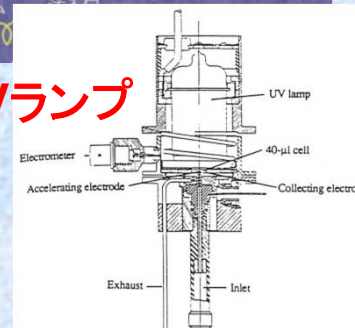


図 1.21 放電イオン化 ECD の構造



## UVランプ



PIDのイオン化源:ランプと放電

Helium	17.7
N <sub>2</sub>	15.6
CF <sub>4</sub>	13.9
O <sub>2</sub>	12.1
H <sub>2</sub> O	12.6
CH <sub>3</sub> CN	12.2
Argon	11.8
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	11.3
CH <sub>4</sub> Cl	11.2
Krypton	10.6
CH <sub>3</sub> Br	10.5
n-C <sub>6</sub>	10.1
CH <sub>2</sub> =CHCl	10.0
Acetone	9.7
Xenon	9.6
CH <sub>3</sub> I	9.5
Toluene	8.8
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	7.5



# 放電を利用した検出器(放電方式)

検出原理は同じ

イオン化法(HID:ヘリウム中、AID:アルゴン中)

グロー放電:阿部(1973年)、柳本、GOW MAC、日立、ジェイサイエンス(東工大)

パルス放電:バルコ(ヒューストン大、1990年代)

誘電体バリア放電:A.I.C(ヒューストン大、2000年代)、島津(阪大)

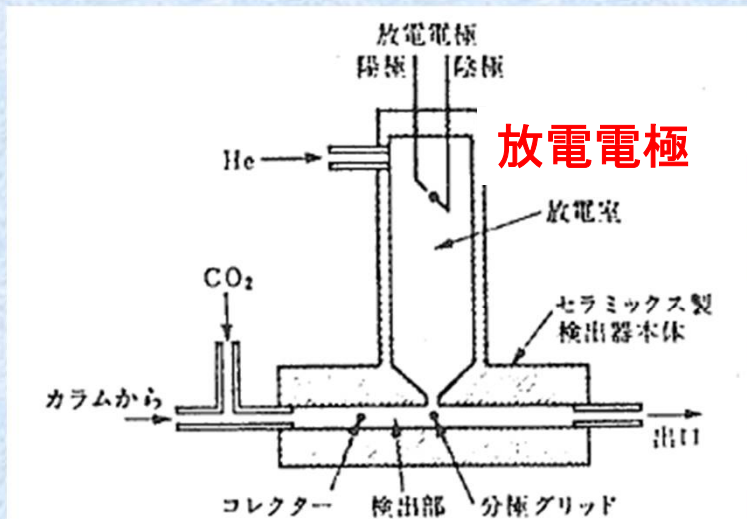
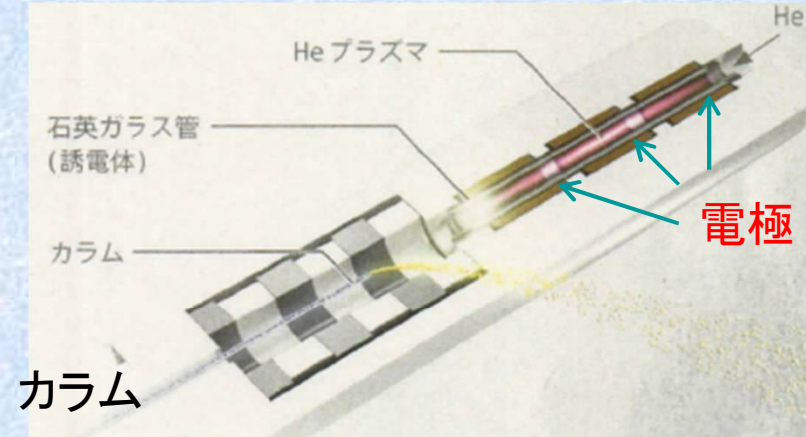


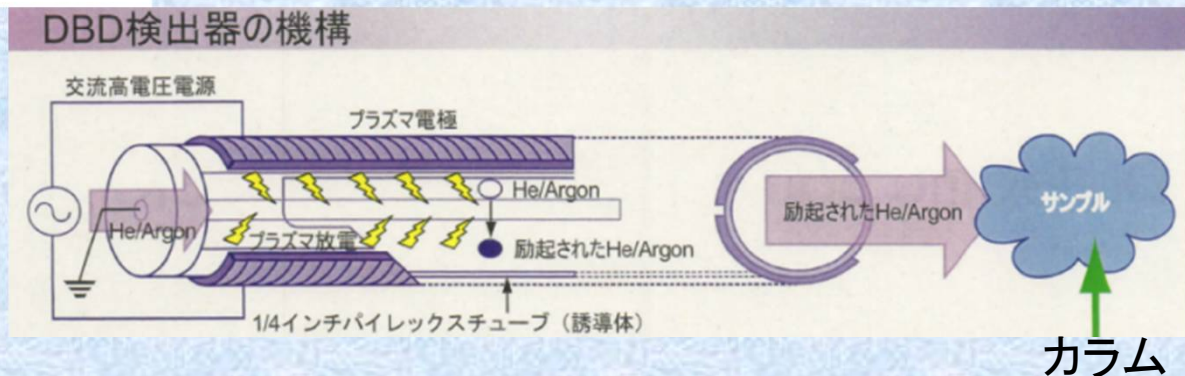
図 1.21 放電イオン化 ECD の構造

グロー放電  
(阿部、柳本)



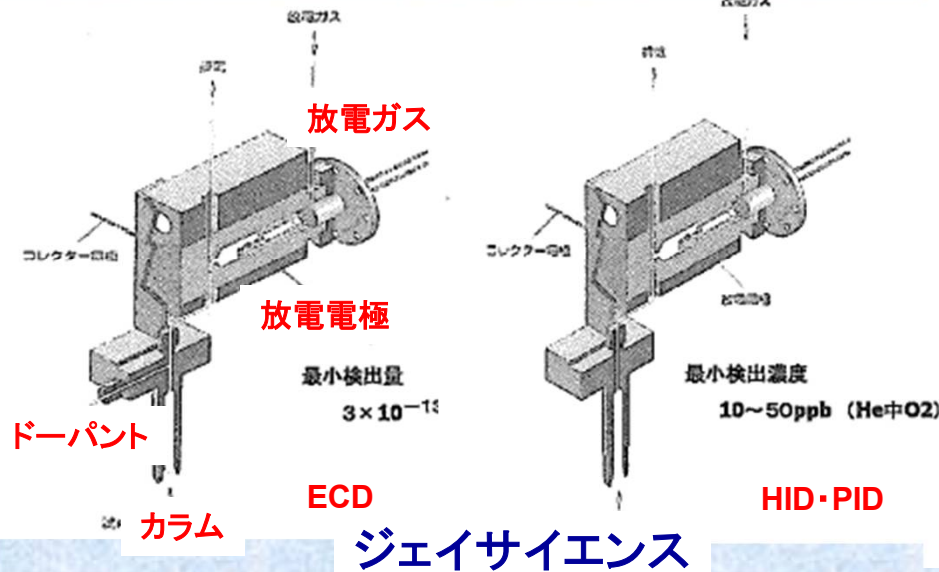
島津の誘電体バリア放電(プラズマ)

A.I.Cの誘電体バリア放電(プラズマ)



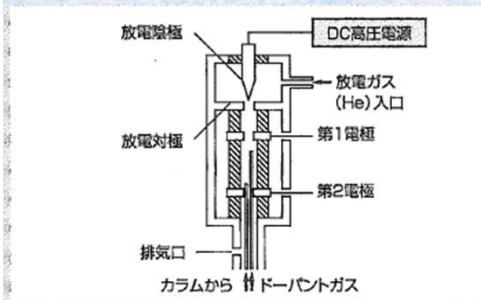


# 放電を利用した検出器(2つの使い方)

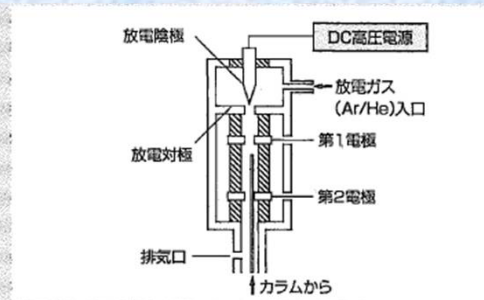


## 非放射線源式ECDの種類

- (株)ジェイ・サイエンス・ラボ製 NonRI-ECD (EN)  
 方式 : He雰囲気中の定電流グロー放電 (mA)  
 ドープメントガス : CO2
- (株)日立ハイテクノロジーズ製 Nr-ECD  
 方式 : He雰囲気中の定電流放電  
 ドープメントガス : 1.2% Xe, 60ppm アセトン in He  
 \* 2008.12 製造中止
- バルコ社製 PDD (ECDモード)  
 方式 : He雰囲気中のパルス放電 (nA)  
 ドープメントガス : 3% Xe in He

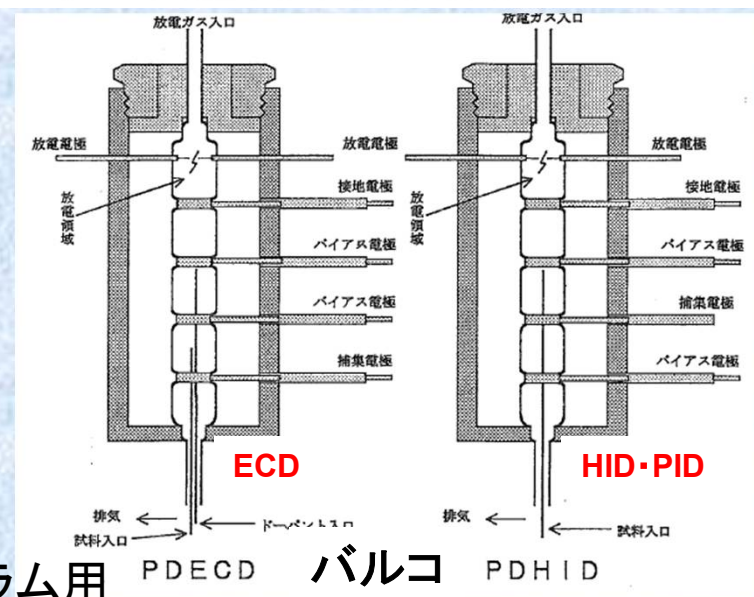


**■Nr-ECDユニット ECD**  
 (Non-radioactive Electron Capture Detector)  
 ●放射性同位元素を用いない電子捕獲形検出器です。  
 ●検出感度も従来のECDとほぼ同等です(当社比)。  
 ●放射線取扱主任の資格や文部科学省への届出も不要です。(特許出願中)



**■NFODユニット HID-PID**  
 (Non Flame Organic Detector)  
 ●水素を使わない、水素ガス爆発のおそれのない有機化合物用イオン化検出器です。  
 ●感度は従来のFIDとほぼ同等です(当社比)。

日立



キャピラリーカラム用 PDECD バルコ PDHID



# データ処理の高度化

自動質量スペクトルデコンボリューション同定システム(AMDIS)ソフトウェア(NIST)  
デコンボリューションレポート作成ソフト(アジレント)

Calibration Locking Database法(門上:北九州市立大・西川計測)

**NAGINATA**

GC/MS用全自動同定・定量データベース(門上:北九州市立大・島津)

**AIQS-DB**

データベースの活用

- ・NISTデータベース(マスペクトル、保持指標、化合物名、化学構造等)
- ・John Wiley社データベース(マスペクトル、化合物名、化学構造等、
- ・アロマオフィス(香料)(マスペクトル、保持指標、化合物名、化学構造、文献情報等)

リテンションタイムロッキング(アジレント)



# 様々な技術と応用

センサー利用GC: キャリヤーガスに空気(エフアイエス、新コスモス電機、フィガロ技研等)

熱分解装置(キューリーポイント)(日本分析工業、1969年)

熱分解・熱抽出装置(フロンティア・ラボ: 名大)

マルチディメンジョナル技術

Deansスイッチの改良・実用化(島津、アジレント)

高度な分離: GCXGC +MS, TOFMS

高度な応用: 農薬分析時のアーティファクト、環境分析への工夫、標準物質開発への利用

## 将来への期待

変わらぬテーマの追求: 高分解能、高選択性、高感度、高速分析

GC分野の拡張: 分子量範囲の拡大、高極性化合物への対応

研究者の興味とアイデア、異研究分野からの参加

+

企業の柔軟な対応、従来技術を極める、新技術の取り込み

+

共に苦勞するユーザーのわがままの実現