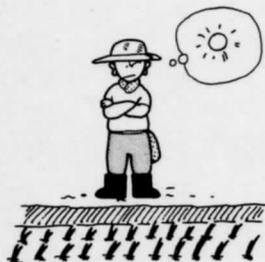


GC キャピラリーカラム

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、ガラスから熔融シリカ (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.

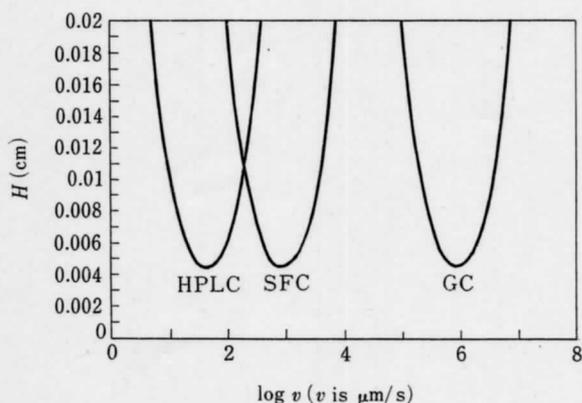
Chuichi WATANABE フロンティア・ラボ株式会社

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⁾

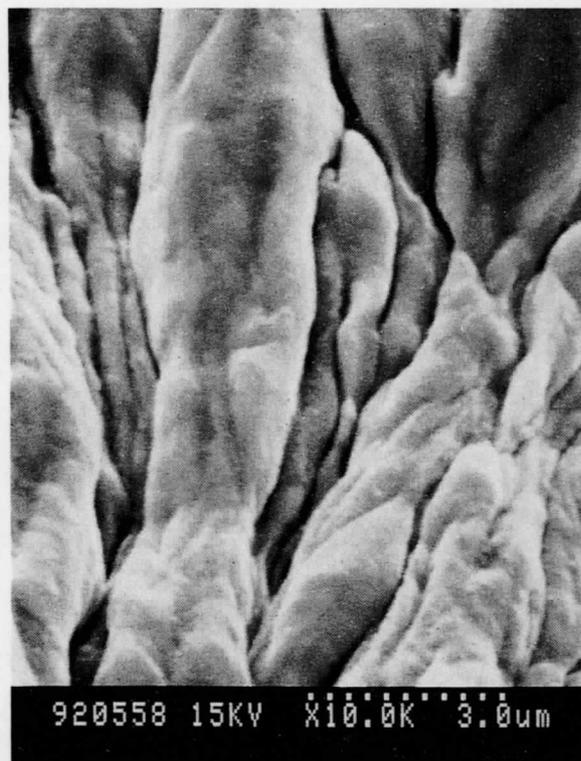
	キャピラリー GC	SFC	Micro-HPLC
カラム型	開管型 充てん型	開管型 充てん型(内径 1 mm 以下)	開管型 充てん型(内径 1 mm 以下)
システムのキーポイント	カラム恒温槽	高圧ポンプ カラム恒温槽	高圧ポンプ カラム恒温槽
移動相	高圧ガス	超臨界流体	液体
試料注入	スプリット/スプリットレス(シリンジ) コールド・オンカラム(シリンジ,バルブ) 温度プログラム(シリンジ) スプリット(バルブ) 時間制御サンプリング(バルブ)	スプリット(バルブ) ダイレクト(バルブ) 時間制御サンプリング(バルブ)	スプリット(バルブ) ダイレクト(バルブ) 時間制御サンプリング(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との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 1 mm 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 カラムの主な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は必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、この当時いか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物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)の数十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

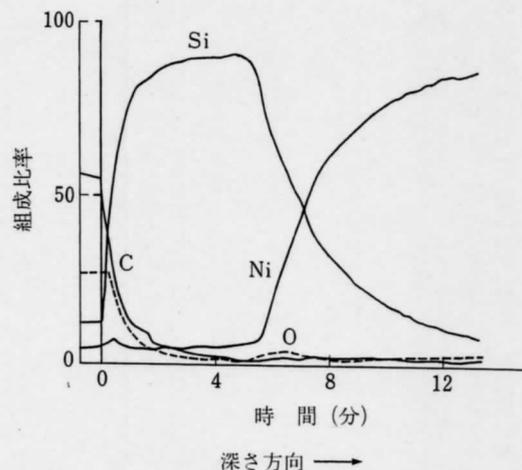
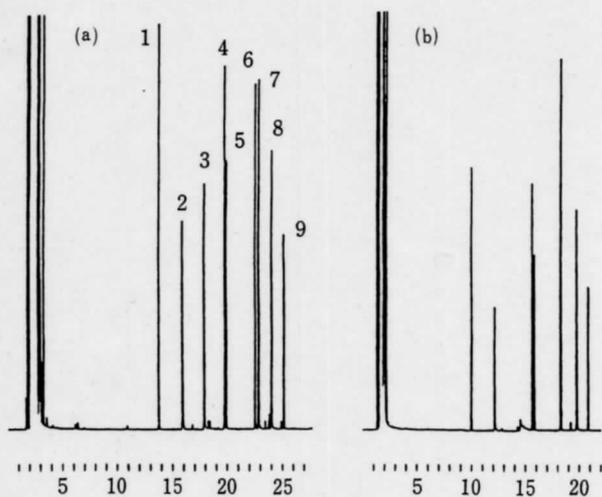


図3 オージェ分光分析法による改質ニッケルキャピラリーの深さ方向分析¹⁴⁾

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種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

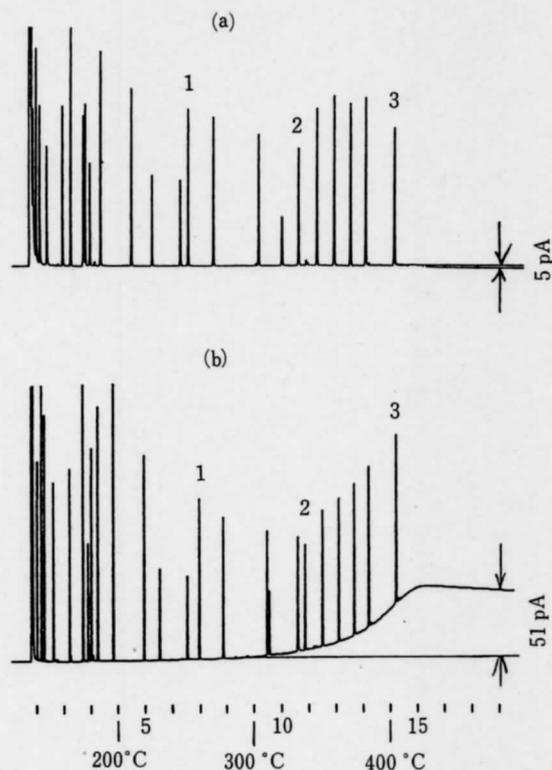
Golayカラムと新金属カラムとの違いはカラム効率、不活性さ、耐熱性とパイプの肉厚にある。Golayカラムの理論段数は数百段/mであったが、新金属カラムは静的塗布法により製作されているため、理論段数は3000~4000段/mであり、これは80~100%の塗布効率に相当する。この効率はGolayカラムの5~10倍に相当するため、5m程度の短いカラムでも同等の迅速分離が可能である。不活性さは分離カラムとして非常に重要であり、活性なカラムを用いた分析では極性化合物が試料中に含有してい



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カラ

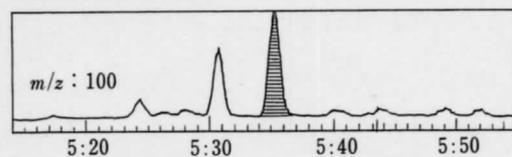
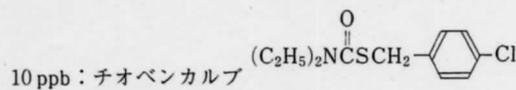
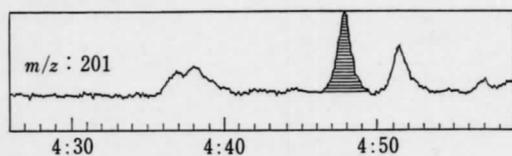


(a) Dexsil 300 GC をベースとした液相，(b) 100% メチルシリコン液相，各長さ：15 m，内径：0.25 mm，膜厚：0.15 ミクロン，カラム温度：120℃→20℃/min→400℃，試料注入絶対量：各成分約5 ナノグラム
 1：n-C₂₄H₅₀，2：n-C₃₂H₆₆，3：n-C₄₄H₉₀

図5 高温使用可能な金属キャピラリーカラム

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。

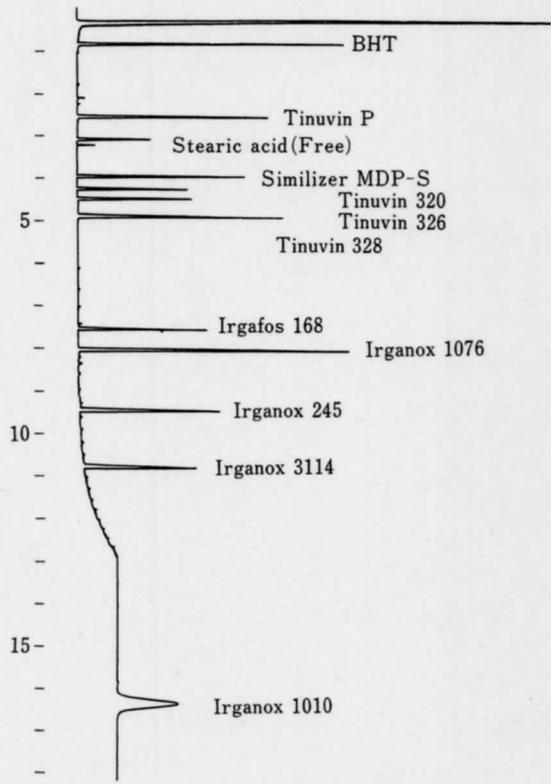
2・4・3 大口径金属キャピラリーカラム 一般的にキャピラリーカラムは優れた特徴がありながら、その細い内径と少ない固定相量によりスプリット/スプリットレス等の特殊な注入法が必要であり、これらは依然として定量分析において種々の問題を抱えている²²⁾。そこで従来の充てんカラム注入口に内径0.5 mmカラムを接続



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、ガスタイトシリジジを用いたガス試料注入やマイクロシリジ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、熱伝導度型検出器（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は、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、ポー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

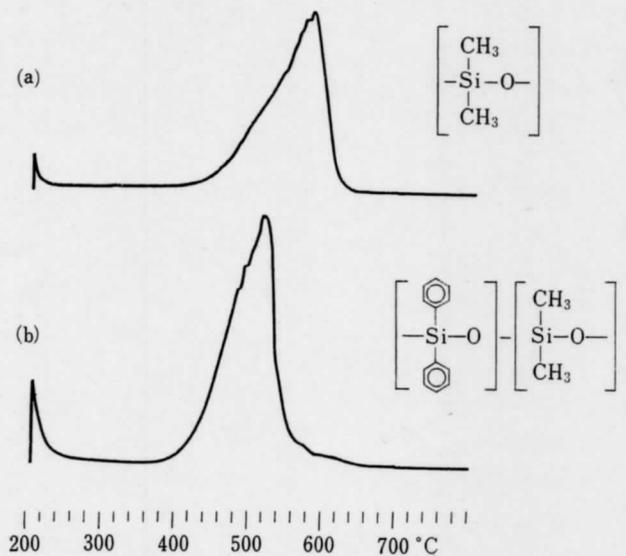
も充てんカラムと同程度の試料許容量を有するカラムが望まれており、落下等の衝撃による塗布膜の破損、吸着剤はく離による詰まりや、水分の影響による性能低下等の課題が残されている。

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ラームイオン化検出器 (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°C からポリマー骨格の熱分解が始まり620°C で終了し、5% ジフェニル | 図中の (b) 曲線 | では約360°C からフェニル基の脱離による骨格の熱分解が始まり、500°C を頂点として550°C 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°C → 10°C/min → 700°C, 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。①GC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ようと考えられる。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、同時にキャリアーガスの消費量も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度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、新たなる超小型、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構成さ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).

新刊紹介



アトキンス 物理化学要論

P. W. Atkins 著
千原秀昭・稲葉 章 訳

本書は物理化学の教科書であるが、必ずしも化学を専門としない応用分野の学生を対象として書かれたものである。従って、説明は数式を使うことを最小限に抑えて行われている。しかし、完全に省略したわけではなく、囲み記事を同時に載せこの部分で厳密な取り扱いを行っ

ており、数学が得意でない読者にも非常に読みやすい構成になっている。さらに、補足記事も多数載っており、難しい内容の理解を助ける構成になっている。

内容は、幅広い分野を片寄りなく網羅し、物理化学の教科書に必要な事項は入っており、現場の分析技術者が読むにも十分な水準になっている。すなわち、本書は同著者の定評のある“物理化学 上・下”の単なる簡略版ではなく、説明、章立て等の随所に工夫が見られ、全くの新しい本になっている。また、本文中にはたくさんの回答付きの演習問題や例題が挿入されており、独習にも適するように便宜が図られている。

(ISBN 4-8079-0388-8・A5判・618ページ・
5,400円・1994年刊・東京化学同人)

【新刊紹介は440，459，472ページにもあります】