



高速ガスクロマトグラフィー

前田 恒昭

1 はじめに

ガスクロマトグラフ (GC) は、液体クロマトグラフと共に、分離分析機器として広く普及し、様々な分野で多用されている。分析機器としての GC は、試料導入部、分離・検出部と検出器からの信号を処理する部分から構成されている。GC 法が包括する分野は非常に幅広く、簡単に分類しても分離理論、試料導入、分離・カラム、検出器、データ処理、周辺技術、装置等が挙げられる。これらと分析の要求が相互に影響を及ぼしながら発展してきた。研究・装置開発の目標は、separation (resolution) ; 高分解能な分離, selectivity ; 高選択性の分離と検出, sensitivity ; 高感度な検出, speed ; 高速な分離等である。

我が国では装置が普及し実用に偏っているが、Analytical Chemistry 誌は2年ごとに総説を載せており¹⁾、1998年の総説では、総説・著書 (15報) 吸着剤・固定相担体 (70報)、固定相液相 (76報)、理論 (56報)、カラムとカラム技術 (34報)、マルチディメンショナル (20報)、データ処理・定量法 (31報)、高速・可搬型 GC (74報)、検出器 (240報) と非常に多くの分野で研究結果が報告されている。この中で、高速・可搬型 GC は一つの章で取り扱われている。本誌では1996年に山口、代島の進歩総説²⁾、五味の展望³⁾で高速 GC について若干触れられている程度である。高速 GC については明確な定義はないが、大きく二つの研究の流れがある。通常のキャピラリーカラムを用いた GC では、分解能を維持したままで分析時間の短縮を目指し、分離の理論に基づき、実際に装置として検証するという一連の研究のなかで様々な技術的な問題の解決が図られてきた。そして、現在市販されている GC ではこれらの研究成果を取り入れて高速分析が実用化しつつあり、内径 100 μm のカラム (通常のキャピラリーカラムでは内径 250 μm) を使い、高分解能を維持した高速な分離が利用できるようになってきた。このように、装置が普及し、アプリケーションが充実してくると、もはや、1/10 程度の分析時間の短縮を果たした結果が高速 GC に含まれなくなる日も近い。一方、近年報告され、市販され始めた高速 GC は、分解能の低下はある程度妥協し、リアルタイムに分析を行うという要求を追求して秒速の分離を目指し、超高速 GC と言えるものである。

GC における分析時間短縮の方法には、カラム切り替えを行って目的成分のみ短時間のうちに検出するマルチディメンショナル GC という方法があり、古くからプロセス分析用 GC で用いられている。この方法はしばしば高速 GC と混同されるが、異なったジャンルに含まれるものである。例えば高速 GC でカラムスイッチングを用いると高速マルチディメンショナル GC というようにして用いられる。通常分離に短カラムで高速 GC を行う分離を組み合わせた二次元 GC も報告されており、今後の新しい方向として期待される方法でもある。

今回は初めての進歩総説でもあり、理解を助けるために1990年の半ばまでの研究の流れを簡単に紹介し、歴史的な背景や技術についても簡単に述べる。本総説では、JST で2000年4月まで検索したものについてまとめた。技術的内容の詳細については別途解説することが適当であろう。高速 GC に関する内容の詳細については、これまでに速度論に関する総説⁴⁾⁵⁾、高速 GC/MS についての総説⁶⁾、高速 GC の技術と装置面での解説^{7)~11)}、フィールド分析への適用と装置面に関する技術的な説明¹²⁾などが報告されている。

2 歴史

報告された論文数の推移をまとめると表1のようになる。研究内容からみると、おおむね一部の研究者が基礎的な部分に

表1 文献数の推移

	文献数
1984年まで	2
1985年	0
1986年	2
1987年	0
1988年	2
1989年	1
1990年	2
1991年	6
1992年	5
1993年	2
1994年	5
1995年	8
1996年	11
1997年	18
1998年	14
1999年	22

表2 高速GCのための方向性と技術的な課題、解決すべき問題点

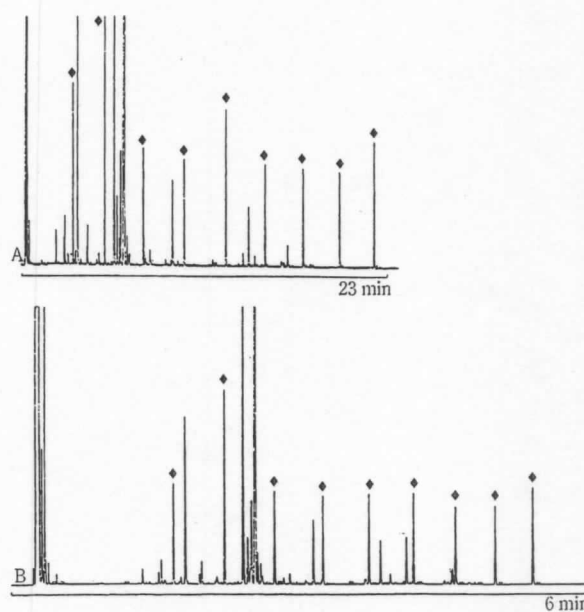
高速化のための方法	技術的な課題
カラム内径を細くする	試料導入量が限られる（高感度な検出器が必要になる）。スプリット導入ではスプリット比を大きくしなければならぬ。カラム入り口圧力が高くなる。
固定相液相の膜厚を薄くする	試料負荷量が小さくなる（高感度な検出器が必要になる）。
キャリアーガスの線速度を上げる	細いカラムではカラム入り口圧力が高くなる。
昇温速度を早くする	恒温槽全体の温度を上げることが困難になる。
解決すべき問題点	問題点解決の方針
試料導入時の成分ピークの広がり	加熱気化導入、スプリット/スプリットレス導入やイオンカラム導入などの導入方法では十分ではない。プレカラムを用いたりクライオフォーカスなどの予備濃縮を併用する必要がある。スプリット導入ではスプリット比を大きくとることが必要になる。
試料導入時間を短くする	秒速の分離にはマイクロ秒又はミリ秒での特別な導入を考えなければならない。
検出器内部での時間遅れをなくす	検出器内部での空間的な応答遅れや、電気的な時定数を小さくしなければならない。
信号処理を高速にする	1秒に数十回の以上のデータ取り込みを行う（1桁以上の高速化）ことが必要となる。

取り組んでいた初期段階と、新たな展開が生まれた時期、そして発展段階のように分類できる。

2-1 初期の試み

ガスクロマトグラフィーの分野では、Golayが1958年にキャピラリーカラムを発表した後、1960年代頃に、高速分離についても概念と理論そしていくつかの実例が示された^{13)~15)}。しかし、理論的な取り扱いがカラム内での理想的な分離挙動が得られた場合に成り立つものであり、カラムに理想的な状態で試料が導入され、検出も高速で行えることが前提である。この段階において高速GCを実現するため理論から予測された点と技術的な内容、これらに伴う問題点・解決の方向を簡単にまとめると表2のようになる。

初期の研究で、実際に内径が細く短いカラムにキャリアーガスの線速度を上げて流せば、数秒で高速分析が行えるが、装置に起因する問題が大きくなる、高速な分離を実用化するには、検出器のノイズ処理に留意し、検出器の信号処理の時定数を小さくしないと成分ピークが非対象になる等の技術的な問題を解決しなければならないことなどの研究の方向性も示唆された¹⁶⁾。Golayの発表の後、キャピラリーカラムを用いることができるGC装置が実用化され、1979年に溶融シリカキャピラリーカラムが開発された。続いて、1980年代に入って様々な周辺技術が整い、キャピラリーカラムGCが飛躍的に普及し、現在の技術の基礎となる部分がほぼ確立したと言える。この間にPoppeらによる短い充填カラムによる高速分析¹⁷⁾や、Cramersらにより内径50~70 μm の短いキャピラリーカラムを用いた高速化の理論とこれを証明する実験結果が報告された¹⁸⁾¹⁹⁾。また、Novotnyを中心としたグループにより分離分析のマイクロ化について研究が進められた²⁰⁾。Sandraらは1986年に内径100 μm 、長さ10mのキャピラリーカラムを用いて、現在ようやく実用化されつつある通常のGCによる高速化と応用例を示した(図1)²¹⁾。試料導入にはスプリット導入を用いている。スプリット比は不明であるが、内径が細いカラムで1/100~1/1000程度のスプリット比が必要なのでこの程度であると推定される。Cramersらは質量依存型検出器(例えば水素炎イオン化検出器:FID)を用いたときの試料量と検出感度の関係を調べ、この型の検出器で微量分析を行うことは



カラム：長さ10m、内径100 μm 、OV-1(膜厚0.2 μm)、A：60 $^{\circ}\text{C}$ から200 $^{\circ}\text{C}$ まで5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、B：60 $^{\circ}\text{C}$ から200 $^{\circ}\text{C}$ まで30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、◆：炭化水素C10からC18、キャリアーガス、水素30psi。

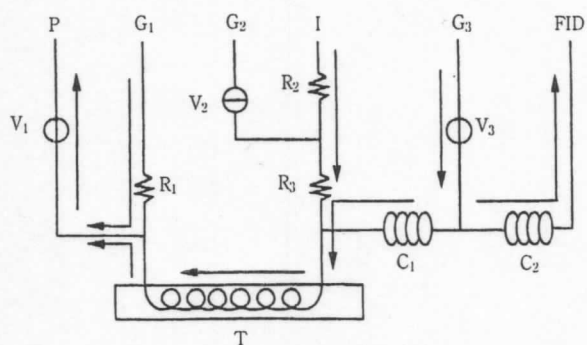
図1 ペッパーミント精油の分析²¹⁾

不利になることを示した²²⁾。内径の細いカラムで希薄な成分を分析するには、検出感度を補うための試料濃縮とともに注入時の試料のプラグ(幅)を狭くしなければならない。この問題を解決するために、Rijksらは大量試料導入用のマイクロトラップと急速加熱の方法を開発して1ms程度のバンド幅で試料をカラムに導入し、内径50 μm 、長さ30cmのカラムで秒速の分離を実現した²³⁾。検出器で得られた成分ピークのバンド幅に対して、試料導入時の試料のプラグ(幅)は検出ピークの1/10程度が望ましいので、瞬時に試料をカラムに導入するという機能が必要である。Hagmanらは、アットカラム注入法を自動化して内径100 μm のカラムに1.2 μl の大量の試料を導入し再現性の良い分析を実現した²⁴⁾。1989年には高感度かつ高速応答する検出器としてマイクロチャンネルプレートアレイで生成イオンを同時検出するMSが報告された²⁵⁾。これらの先駆的な研究で、高速化に必要な技術と解決すべき様々な問

題点などが示された。GC法の歴史の中では、1970年代に充填カラムからキャピラリーカラムに移行した段階で同一の分解能ならば10倍早く分析できることが報告され²⁶⁾、所期の高速化は実現した。しかし、実際には充填カラムに比較して1桁以上高分解能な分離を得る方向を選択し、この方向に沿って装置が普及した結果、分離にかかる時間はあまり短縮されなかった。分離の高速化は、現実これを現実しようとするカラム以外に、恒温槽(カラム)の温度制御、試料導入部、検出部、信号処理部などを含めた総合的な対応が必要である。これらを実現するにはかなり高度な技術も必要となる。また、ダウンサイジングの方法で分解能を維持して高速化しようとする、カラム内径を細くすることで試料導入量(絶対量)が少なくなり、これによるデメリットのほうが大きく、研究はそれほど活発ではなかった。

2.2 1990年代の展開

1990年から1995年頃にかけて緩やかではあるが、試料導入や検出器についての研究が進み新たな展開がみられた。また1990年初め頃から、環境分析の分野でリアルタイムのモニタリングや、現場でハイスループットの分析を行いたいという要求に答えるために、BerkleyやSacksらのグループにより秒速分離の新しいコンセプトが提案された。彼らはこのコンセプトに沿って装置を試作し、内径0.25 mmの短いキャピラリーカラムに比較的少量の試料を狭いバンドで導入し、同時にキャリアガスの線速度を上げて分離し、次々に実施例と共に研究報告を発表した^{27)~41)}。主にフィールドでのリアルタイム測定を実現する目的で、カラムに高速で試料を導入する手段を開発すると共に秒速の分離を実現するための要件を明確にし、高速GCを実現する際に生じる問題を解決するものである³⁴⁾。恒温分析で分離の調整や分離の改善を行うためにカラム入り口圧力の制御³⁹⁾や、パルプレススイッチングによるマルチディメンショナルGCの手法を取り入れている^{39)~41)}(図2)。このような装置でのクロマトグラムを一例を図3に示す。Sacksらは1994年にこれまでの研究内容と装置の概要をまとめ、詳細に解説している⁷⁾⁸⁾。この装置を用いた手法の理論的な取り扱いには後になってから開始されたが、分解能を若干犠牲にしても分離時間の短縮をとり秒速の分離を達成した点は、実際の分析に

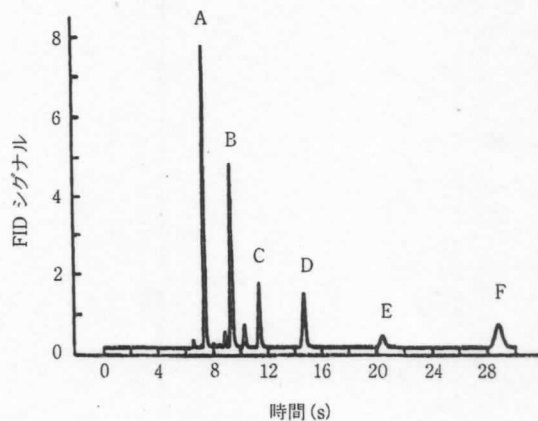


T: 冷却トラップ, V: バルブ, R: 抵抗管, P: 真空ポンプ, I: 大気試料入り口, C: 分離カラム, G: ガス入り口, 矢印は試料採取時のガスの流れる方向。

図2 大気圧試料濃縮、超高速GCシステムの構成⁴⁰⁾

対する要求を満たしており、新しいコンセプトを実現するGCの開発に発展した。実用化にあたり、カラムの急速昇温、試料導入の高速化など従来のGCとは全く異なった技術開発を行っている。キャピラリーカラムの急速昇温については、Phillipsらがカラムに導電性の塗料を塗り、直接カラムに電流を流して温度制御する方法を報告した⁴²⁾⁴³⁾。使用したカラムは内径0.25 mmと100 μmの2種類である。この方法でカラムの急速昇温(1000°C/min程度)を実現し、また、カラムの一部を試料導入に利用することで試料導入部とカラムとの接続部分に存在するデッドボリュームにより生ずるピークの広がりに関する問題を解決した。また、この装置により、カラム入り口から出口に向けて負の温度勾配をつけることで成分ピークの幅を狭くする効果が得られることを示した⁴⁴⁾。

内径の細い(100 μm以下)キャピラリーカラムによる高速化の試みでは、試料導入と検出器について進展がみられた。試料導入では、Leeらが試料導入に超臨界抽出を用いてこれを高速GCと直結した。超臨界抽出時の試料の一部をクライオフォーカスし、数秒ごとに試料導入を繰り返し、泥に含まれる多環芳香族の抽出過程を高速GCにより観測する方法を開発し報告した⁴⁵⁾⁴⁶⁾。Pawliszynらは固相マイクロ抽出を試料導入とする装置を試作し、内径0.25 mmの短いカラムで揮発性成分の大量導入と高速分離を実現した⁴⁷⁾。ついで内径の細いカラムとイオントラップ型MSを検出器として用いた例を報告した⁴⁸⁾。検出器では、イオントラップ型MSの利用と実例がCramersらにより報告された⁴⁹⁾。この報告ではイオン化法の違い(エレクトロンインパクト: EIと、化学イオン化: CI)、検出下限、ダイナミックレンジなどについて調べ、試料の絶対量が少ない高速GCで十分な感度が得られたとしている。続いて二重収束型のMSで、分解能とスキャン速度の考察から検出に選択イオンモニターを用いることで高速GCの検出器として高感度分析が可能であることを示した⁵⁰⁾。Aniravらは、非常に短い(50 cm)メガボアカラムを分離に使い、このカラムから超音速の分子ビームをMSのイオン源に入れる方法で高速GC/MSを実現した。イオン化にはEI法と極低温表面イオン化法を用い、いくつかの応用例について報告した⁵¹⁾⁵²⁾。ECD



カラム(C1, C2): 長さ4 m, 内径0.25 mm, DB5, A: ペンタン, B: ヘキサン, C: ベンゼン, D: ヘプタン, E: トルエン, F: オクタン。

図3 超高速GCによるバッグから導入した標準試料のクロマトグラム⁴⁰⁾

で内径 50 μm のキャピラリーカラムを用いた高速分離・検出を行うには検出器内部でのピークの広がりを抑えるために多量のメークアップガス (400~1000 ml/min) が必要であった⁵³⁾。このような多量のメークアップガスを添加することで、感度の増加とノイズを下げる効果が同時に得られた。試料量が限られる高速 GC では質量依存型検出器より濃度依存型検出器のほうが有利である。Phillips らはカラムの急速昇温の評価にマイクロ TCD を検出器として用いた^{42)~44)}。Wilkins らは応答が遅いといわれている赤外検出器と高速 GC の組み合わせを検討した⁵⁴⁾。

以上のように、研究者が増え、様々な問題点の解明に取り組む、その解決が示されることで、次の応用研究が立ち上がる準備ができたと言える。

2.3 現在

前述したように、分解能を保ったままで分析時間を 1/10 程度に縮めようとするものと、分解能を若干犠牲にしても秒速の分離を実現しようとするアプローチがある。二つのアプローチが用いる技術基盤は若干異なり、現在までに様々な観点から比較が試みられている^{5)55)~59)}。このアプローチにより GC 装置の構造も異なっている。昇温速度は高速化のために重要な要件ではあるが、これだけを速くすると分析時間は短縮されるが分離は悪くなる (図 4)。分析時間を短縮するには、カラム長さを短くすることが効果的であるが対象成分が少ない場合にしか有効ではない。近年超高速 GC 専用の装置が市販され、また、従来の GC に後から取り付けるような形で超高速 GC を実現する装置も紹介された⁶⁰⁾⁶¹⁾。しかし、超高速 GC でも分解能を確保しようとすると分析時間は秒から分になり、高速 GC との境目が明確ではなくなる。

3 理 論

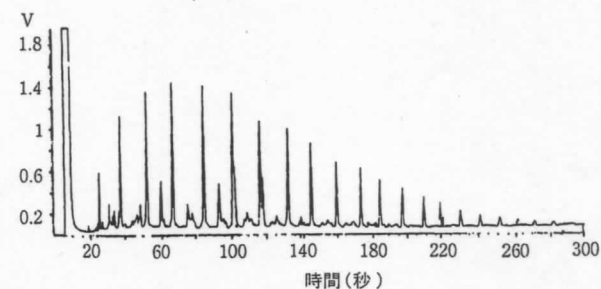
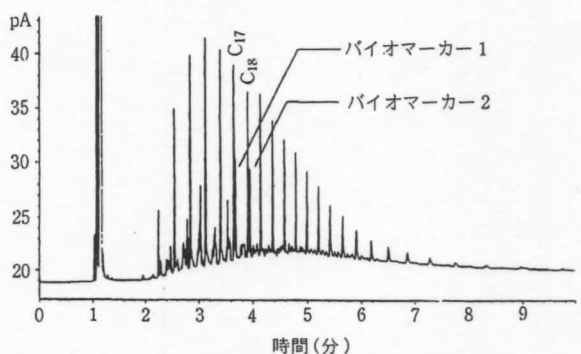
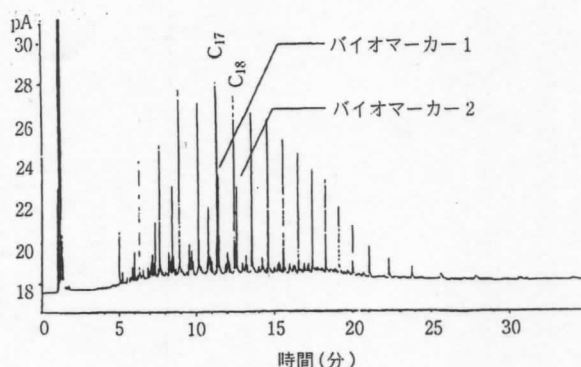
Cramers らは、新しい理論ではないが、高速 GC について方法論と方向性を整理し、理解しやすくまとめた⁴⁾⁵⁾。Blumberg はカラム内の圧力降下が大きい高速 GC で、カラム長さを固定したときの分離効率を最適化するキャリアーガスの線速度 (efficiency-optimized gas velocity: EOF) と、与えられた分離効率で分析時間を最短にする線速度 (speed-optimized gas velocity: SOV) を得るための要素を求めた。圧力降下が大きい場合には理論段高さ (H) は従来の Van Deemter の式 ($H = b/u + cu$) に変更を加えた $H = b/u_2 + c_2u_2 + c_2u$ ($c = c_1 + c_2$) という関係が適当であるとした。これを出発点として、高速 GC で分析時間の短縮を優先したときと分離を優先したときに望む結果を得るための方針の立て方についてまとめた^{62)~65)}。

4 装 置

超高速 GC では装置本体と共に、試料導入、分離用カラム、検出器などについて様々な研究と工夫が行われている。それぞれ重要な部分であるが、試料導入に関する報告は特に多く、また本体と切り離せないものも多い。

4.1 試料導入・装置本体

超高速 GC では、従来の GC よりもさらにこの部分の重要性



上図と中図: 1 μl をスプリット導入, カラム: 長さ 10 m, 内径 0.05 mm, メチルシリコン (膜厚 0.1 μm), 昇温速度, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (上図), 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (中図)。

下図: 1 μl をスプリット導入, カラム: 長さ 6 m, 内径 0.25 mm, DB5 (膜厚 0.25 μm), 昇温速度 35 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。バイオマーカー-1 と C17 の分離度は, 上図: 2.99, 中図: 1.81, 下図: 1.11。

図 4 高速 GC と超高速 GC によるクロマトグラム⁵⁷⁾

が高くなる。成分ピークの数が 1 秒に数本とすると、試料導入時にはこの 1/10 程度の幅で試料がカラムに導入されなければならない。また、高速 GC でもカラム内径の減少に伴う試料導入量の減少を補うことも試料導入部分の重要な役割である。装置本体としては、昇温速度を上げる方法の開発、接続部分のデッドボリュームを減らす方法等が重要な部分である。

4.1.1 試料導入

Sacks らの超高速 GC の研究も、試料導入部から導入した試料をコールドトラップし、この部分を急速過熱する試料再導入の方法から始まっている⁶⁶⁾。Rijks らも同様の方式を報告し、冷却した金属のチューブに試料成分をトラップし、この部分に電流を流し急速加熱する方法をサーマルモジュレーションと名づけた²³⁾。この部分の材質によっては、水素をキャリアーガスとしたときに試料成分の分解が生じるので、銅ニッケル合金が適当であると報告している³⁰⁾。この方法は、他の試料処理

法とも組み合わされて用いられており、いくつかの応用が報告されている^{45)~48)54)}。これらの超高速 GC では、成分ピークの幅は 50 ms 以下になるので試料導入の時間を 10 ないし 20 ms としている。この時の検出器の信号処理には 5 ms 以下の応答速度が必要であり、増幅回路の応答速度、ノイズ除去フィルターを通過する周波数の選択を行っている。これにより、大気中の揮発性成分に対して 1 ml の試料で数 ppb の検出下限を得ている³¹⁾。Borgerding らは、計量管自身(内容積 0.4 μ l と 1.6 μ l)を冷却して試料を捕集後一旦キャリアガスを止め、回収温度まで加熱してから導入する方法を報告している⁶⁷⁾。この方法で、固定相液相を塗布した計量管で捕集温度と液相の関係を調べ、比較的高い温度でも液相による濃縮効果を得た。試料採取時とカラムへの導入前にマトリックスを系外に排出する方法を加えて、前述のコールドトラップと比較を行い、より緩やかな条件のもとで、自動で大量試料導入を行う方法として有効であると報告している⁶⁸⁾。Sacks らは、超高速 GC で繰り返し分析を行うために、コールドトラップと分離カラムの間にデッドボリュームの小さい 3 方ジョイントを設け、この部分を短時間真空に引いてカラム内の成分をバックフラッシュする方法を考案し²⁹⁾、これを発展させて切替弁を用いない試料導入部を構成した⁶⁹⁾。計量管を 6 方弁に取り付けた試料導入方式では、計量管内容積が固定されたり接続部や接ガス部材質による試料の損失などが問題となる。そこで、このコールドトラップ部分を直接試料濃縮部として、切替弁を用いない試料導入の方法とし、これにバックフラッシュを行うプレカラムと組み合わせた(図 2)⁴⁰⁾。恒温分析を行う超高速 GC では、この手法による分析時間の短縮は有効である。この方式の詳細な動作と機能については解説に詳しい⁷⁾⁹⁾。

Cramers らは普遍的な試料濃縮として、計量管の代わりにキャピラリーカラムの固定相液相の保持を利用し、破過容量以上に長時間試料を流して平衡状態になるまで待ち、これを高速マイクロ GC の試料導入と接続して大量試料導入系とする方法を検討した⁷⁰⁾⁷¹⁾。瞬間気化加熱スプリットレス、低温スプリットレス、オンカラム導入など内径の細いカラムに試料を導入する方法が検討された。溶媒によるフォーカスの効果やピークのゆがみなどについて詳細に調べ、瞬間気化加熱スプリットレス導入ではピークの不均一化が発生し、残りの方法も内径 50 μ m のカラムには適さず 100 μ m が限界であった。リテンションギャップを用いると数 μ l の試料を導入することが可能となり⁷²⁾、スプリットレス注入口でのピークの広がりや注入口ライナーの形状の関係を詳細に調べ報告した⁷³⁾。Korytar らは C₈ から C₂₈ の直鎖炭化水素を用いてオンカラム導入とリテンションギャップの組み合わせでの導入条件を最適化した⁷⁴⁾。内径 100 μ m のカラムではカラム入り口圧力が高くなるので溶媒の沸点が上昇し、従って溶媒効果が得られるカラム初期温度も高くなることを示した。

4.1.2 カラム温度の急速昇温

分析時間を短縮し、分離を調節するには昇温分析が有効である。従来の GC では恒温槽が大きく、昇温速度を速くしても毎秒 1°C 温度を上げることはなかなか困難である。超高速 GC では毎秒数°C 以上の昇温速度が必要であるが、恒温槽全体の温度を上げる必要はない。そこで、カラム自身の急速昇温を行う

三つの方式が開発され報告されている。カラム表面に導電性塗料を塗り直接加熱する方法⁴³⁾、中空のヒーターをカラムの周囲にカバーするように配置する方法⁷⁵⁾、カラムに細いヒーターを沿わせる方法である⁷⁶⁾。いずれも 50~300°C の範囲で 10 °C/sec 以上という昇温速度を得ている。このカラムとヒーターが一体になったユニットを従来の GC の恒温槽内に設置し従来の GC を超高速 GC として用いた例が報告されている⁶⁰⁾⁶¹⁾⁷⁷⁾。

4.1.3 GC 装置

恒温分析を行う超高速 GC の装置では、分離を調節するために単純にカラムの入り口圧力を変えて溶出時間を調節する方法が試みられた³⁶⁾。また、バルブレススイッチングを行う試料導入にカラムスイッチングを組み合わせたマルチディメンショナル GC が多数報告されている^{39)~41)69)78)~82)}。接続部分にデッドボリュームの少ない継手を用い、圧力差によりキャリアガスや試料の流れる方向を変える方式である。成分ピークの広がりを抑えると共に、対象成分より後の成分を系外に排出することで、恒温分析でも短時間のうちに分析を終了することができる。さらに、極性の異なるカラムを組み合わせると分離を調節することができるという利点が得られる。

Sacks らはフィールドで揮発性有機物の分析を行うポータブル GC のために、カラム出口を真空にして大気圧力の空気をキャリアガスとした場合に超高速 GC が可能か調べた。分析時間を 30 秒、カラム内滞留時間を 5 秒として理論段数を求めたところ、内径 100 μ m、長さ 2.5 m カラムが最高の理論段を与えた。負圧で運用した場合、試料導入部と検出器内部での滞留時間が分離に大きな影響を与えることも同時に示した⁸³⁾。実際に内径 0.25 mm 長さ 6 m のカラムを用いて検証した結果、カラム出口圧力を 2.1 kPa、カラム温度 30°C で十分に実用になった⁸⁴⁾。

4.2 分離、カラム

Sacks らは、内径が 0.25 mm のカラムを一定温度で用いる超高速 GC では、カラム長さを短くしキャリアガスの線速度をあげることは分析時間の短縮に効果があるが、昇温分析で昇温速度が速くなるとこの二つの要素の効果は減少することを示した⁸⁵⁾。この評価では、昇温速度が 50°C/min までの範囲で行い、昇温速度が分離に与える効果をカラム長さ、キャリアガスの線速度を変数として分離数 {トレンツェール: TZ (基準となる二つのピークの間)に収容できるピークの数、直鎖の炭化水素を試料として用いると保持指標と関連付けられる)} で示した。炭素数が一つ異なる直鎖の炭化水素の間に入れることができる成分ピークの数を許容ピーク数として、この累積値と保持時間の関係を調べている。カラム内に滞留する時間が分離に影響を与える点の重要性について同様の方法により検討し、昇温速度を速くしていくと、キャリアガスの線速度を上げることが分析時間の短縮に有効であるとしている。しかし、長いカラムで昇温速度を上げていくと、成分がカラム内に滞留する時間のほうが長くなるので昇温が終了した後は恒温分析となる。従ってカラム内滞留時間に注意を払うべきで、これを評価するために TZ 値の変化を調べるのが有効であるとしている⁸⁶⁾。分析時間と分離の妥協点を調べていくにはよい指標である。

目的成分を限定して短時間で目的成分を検出し分析を終了す

るには、異なった液相を組み合わせたマルチディメンショナル GC が有効である。Sacks らは液相の組み合わせによる分離の調整について調べ、実例を挙げて報告している^{78)~82)}。

高速 GC で内径の細いカラムを用いると、試料負荷量が少ない、圧力損失が大きいなどの問題が生じる。これを改善するために、内径 40 μm のキャピラリーを多数 (900 本) 束ねたマルチキャピラリーカラムの利用が考えられ、シミュレーションによりカラム内径と固定相液相の膜厚のばらつきについて製造上の要件が報告された⁸⁷⁾。このほかに PLOT カラムによる低沸点炭化水素の高速分離も試みられた⁸⁸⁾。Janssen らはマルチキャピラリーカラムとマイクロパックドカラムの分離を他のキャピラリーカラムと比較し評価している⁸⁹⁾。Lee らはこれまでと異なったアプローチにより、CO₂ をキャリアガスとしたマイクロパックドキャピラリーカラムでの低沸点成分の高速分離について考察し、実際的な分離を示した⁹⁰⁾。内径 250 μm 長さ 10 cm のカラムに 5 又は 10 μm のシリカ粒子を充填したマイクロパックドカラムでは単位長さあたりの段数が高く保持も大きい。一方、カラムの通気抵抗が大きくなるのでカラム入り口圧力を高くしなければならない。このカラムで沸点の高い成分を分離しようとする、カラム入り口圧力が臨界点を越え超臨界状態となり、試料はキャリアガスに溶解し、この溶解度が分離を左右する。一方、カラム出口では大気圧力なのでこれを solvating GC と名づけ、分離を評価した⁹¹⁾。この方法でシリカ粒子の表面に固定相を化学結合し極性を変化させることで分離の調節が行えることを示した⁹²⁾。

4.3 検出器

超高速 GC 用に利用可能な検出器に関する報告は、ほぼ 2 章で述べたとおりである。新しく報告された例として飛行時間型 MS による高速検出⁹³⁾と表面弾性波検出器によるダイオキシン類のスクリーニング分析への利用⁹⁴⁾がある。Amirav らはカラムから MS のイオン源に超音速分子ビームを用いる方法を展開している⁹⁵⁾⁹⁶⁾。高速 GC/MS については前述の総説⁶⁾を参照

されたい。このほか高速 GC には、通常の GC で使用可能な検出器がすべて利用可能であり、検出器単独での報告というより、応用例の中で利用上の長所などが紹介されている。

5 応用

環境分析の分野、特にフィールド分析で多くの報告がある^{12)97)~100)}。フィールド分析や環境試料の分析では、分析の高速化に必要な要件として試料処理に要する時間も重要であり、ポータブルの濃縮装置¹⁰¹⁾や固相マイクロ抽出を試料処理とした報告がある^{99)102)~104)}。また、熱分解 GC を高速化した例も報告されている¹⁰⁵⁾。様々な応用分野と対象などについてまとめると表 3 のようになる^{94)97)98)102)~104)106)~116)}。試料数が多いルーチン分析や複雑な混合物の分析に高速 GC を用いると分析にかかる時間が大幅に短縮できるという長所が活かせる。装置が実用段階に入れば、今後も様々な分野で応用例が増加することが期待できる。

6 おわりに

ガスクロマトグラフィーの発展の歴史は、技術と理論の協力で積み重ねられてきた。そして、分析システムとしての装置、個別要素としての試料導入、カラム、検出器、信号処理、周辺機器等の進歩に負うところが大きい。高速ガスクロマトグラフィーは、理論的な予測が先行し、これを実現するための技術開発により様々な問題点を解決して徐々に具体的な装置として提供されるようになった。また、フィールド分析のように、よりリアルタイムに近い分析の要求が、高速化の新たな要求と妥協点を示し、さらに新たな解決法を生み、これに沿って新たな装置が現実のものとなり、現在に至っている。

現在はようやく実用となる装置が市販されるようになり、高速化についての認識が一般に認められつつある段階である。今後は、分解能を維持して時間分解能をあげるという目標や、試料処理を含めてのハイスループット、フィールド分析で要求されるリアルタイムに近づいた分析機器としての発展や、この当

表 3 応用例の一覧

対象分野	対象成分	概	要	文献
食品	香料	GC/TOFMS による高速分析		106
	アルカロイド類	たばこに含まれるアルカロイド類の SPME による捕集と導入、GC/FTD による高速分析		102
	香料	ワインの発酵過程で得る香氣成分を SPME で捕集、高速分析		104
環境	石油類	汚染土壌中のガソリンから軽油の分析		97
	PAHs	燃焼排ガス試料、現場での GC/MS による連続自動分析		98
	PCB	カラム先端部分でのコールドトラップと ECD による検出で分析時間を 6 分とした		107
	ダイオキシン類	高分解能 MS を使用し血清中のダイオキシン類分析の高速化、従来の方法と比較		108
	PCB, 農薬	高分解能 MS により血清中の PCBs, 残留農薬成分を 7 分以内で分析		109
	有機塩素系農薬	水中の有機塩素系農薬を SPME により捕集、GC/放電型 ECD により 10 分以内で分析		103
	ダイオキシン類	マルチディメンショナル GC/高分解能 MS による生体組織中のダイオキシン類のグループ分析		110
	ダイオキシン類	表面弾性波検出器による環境試料 (水, 大気, 土壌) 中のダイオキシン類の高速スクリーニング分析		94
揮発性有機物類	揮発性有機物類	水中の揮発性有機化合物類を 20 秒以内で繰り返し分析		111
	PCB	大気中の PCB による人体暴露を GC/TOFMS により 5 分以内で検出、高分解能 MS の結果と比較		112
化学	爆発物	マルチキャピラリーカラムによる DNT, TNT の高速分析		113
生体	薬物	尿中の微量薬物の直接導入と超音速分子ビーム・表面イオン化 MS による分析		114
	コカイン, ヘロイン	髪の毛中の微量薬物の直接導入と超音速分子ビーム・表面イオン化 MS による分析		115
薬品	溶媒	薬剤中に残留する溶媒の分析を 5 分以下に短縮		116

然の帰結である小型化などの分野への展開が期待されるところである。また、大量試料導入にかかわる一般的な問題解決や、高速 GC の理解と利用を助けるために系統的な比較、例えば理論段数を一定として、これを得るために必要なカラム長さ、固定相液相の膜厚、キャリアーガスの線速度、昇温速度などを示すといった説明が望まれる。

参照文献

- 1) G. A. Eiceman, H. H. Hill, J. Gardea-Torresdey : *Anal. Chem.*, **70**, 321R (1998).
- 2) 山口順子, 代島茂樹 : *ぶんせき*, **1996**, 358.
- 3) 五味保城 : *ぶんせき*, **1996**, 262.
- 4) C. A. Cramers, P. A. Leclercq : *J. Chromatogr. A*, **842**, 3 (1999).
- 5) C. A. Cramers, H. G. Janssen, M. M. van Deursen, P. A. Leclercq : *J. Chromatogr. A*, **856**, 315 (1999).
- 6) P. A. Leclercq, C. A. Cramers : *Mass Spectrom. Rev.*, **17**, 37 (1998).
- 7) M. Klemp, A. Peters, R. Sacks : *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 369A (1994).
- 8) R. Sacks, M. Akard : *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 428A (1994).
- 9) R. Sacks, M. L. Nowak, H. L. Smith : *Adv. Instrum. Control*, **51**, 97 (1996).
- 10) R. Sacks, H. Smith : *Organohalogen Compd.*, **31**, 203 (1997).
- 11) R. Sacks, H. Smith, M. Nowak : *Anal. Chem.*, **70**, 29A (1998).
- 12) G. Matz, W. Schroeder : *Field Anal. Chem. Technol.*, **1**, 77 (1996).
- 13) D. H. Desty, A. Goldup, W. T. Swanton : "Gas Chromatography", Edited by N. Breener et al, p. 105 (1962), (Academic Press, New York).
- 14) J. C. Giddings : *Anal. Chem.*, **34**, 314 (1962).
- 15) J. H. Knox, M. Saleem : *J. Chromatogr. Sci.*, **7**, 614 (1969).
- 16) G. Gaspar, R. Annino, C. Vidal-Madjar, G. Guiochon : *Anal. Chem.*, **50**, 1512 (1978).
- 17) R. J. Jonker, H. Poppe, J. F. K. Huber : *Anal. Chem.*, **54**, 2447 (1982).
- 18) C. P. M. Schutjes, E. A. Vermeer, G. J. Scherpenzeel, R. W. Bally, C. A. Cramers : *J. Chromatogr.*, **289**, 157 (1984).
- 19) P. A. Leclercq, C. P. M. Schutjes, C. A. Cramers : "Road to Faster and more Sensitive Capillary GC/MS Application of 50 μ m columns", Edited by F. Bruner, J. Chromatography Library 32, p. 55 (1985), (Elsevier, Amsterdam).
- 20) M. Novotny : "Miniaturized Separation Systems", Edited by F. Bruner, J. Chromatography Library 32, p. 305 (1985), (Elsevier, Amsterdam).
- 21) M. Proot, P. Sandra : *HRC & CC*, **9**, 618 (1986).
- 22) T. Noy, J. Curvers, C. A. Cramers : *HRC & CC*, **9**, 752 (1986).
- 23) A. van Es, J. Janssen, C. Cramers, J. Rijks : *HRC & CC*, **11**, 852 (1988).
- 24) G. Hagman, J. Roeraade : *HRC*, **14**, 686 (1991).
- 25) P. A. Leclercq, H. M. J. Snijders, C. A. Cramers, K. H. Maurer, U. Rapp : *HRC*, **12**, 652 (1989).
- 26) L. Ettore, E. March : *J. Chromatogr.*, **91**, 5 (1974).
- 27) L. A. Lanning, R. D. Sacks, R. F. Mouradian, S. P. Levine, J. A. Foulke : *Anal. Chem.*, **60**, 1994 (1988).
- 28) R. F. Mouradian, S. P. Levine, R. D. Sacks : *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 643 (1990).
- 29) C. Rankin, R. Sacks : *HRC*, **13**, 674 (1990).
- 30) M. Klemp, R. Sacks : *HRC*, **14**, 235 (1991).
- 31) R. F. Mouradian, S. P. Levine, H-Q Ke, H. H. Alvord : *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1067 (1991).
- 32) A. Peters, R. Sacks : *J. Chromatogr. Sci.*, **29**, 403 (1991).
- 33) S. Wang, J. D. Stuart, H. Ke, S. P. Levine : *HRC*, **14**, 757 (1991).
- 34) A. Perters, M. Klemp, L. Puig, C. Rankin, R. Sacks : *Analyst*, **116**, 1313 (1991).
- 35) M. Klemp, L. Puig, K. Trivedi, R. Sacks : *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 136 (1992).
- 36) A. Perters, R. Sacks : *J. Chromatogr. Sci.*, **30**, 187 (1992).
- 37) H. Ke, S. P. Levine, R. Berkley : *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **42**, 1446 (1992).
- 38) H. Ke, S. P. Levine, R. F. Mouradian, R. D. Berkley : *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **53**, 130 (1992).
- 39) M. Akard, R. Sacks : *Anal. Chem.*, **66**, 3036 (1994).
- 40) M. Akard, R. Sacks : *J. Chromatogr. Sci.*, **32**, 499 (1994).
- 41) M. Akard, R. Sacks : *Anal. Chem.*, **67**, 2733 (1995).
- 42) V. Jain, J. B. Phillips : *J. Chromatogr. Sci.*, **33**, 55 (1995).
- 43) V. Jain, J. B. Phillips : *J. Chromatogr. Sci.*, **33**, 541 (1995).
- 44) V. Jain, J. B. Phillips : *J. Chromatogr. Sci.*, **33**, 601 (1995).
- 45) Z. Liu, P. B. Farnsworth, M. L. Lee : *J. Microcol. Sep.*, **4**, 199 (1992).
- 46) M. Wu, Z. Liu, P. B. Farnsworth, M. L. Lee : *Anal. Chem.*, **65**, 2185 (1993).
- 47) T. Gorecki, J. Pawliszyn : *HRC*, **18**, 161 (1995).
- 48) T. Gorecki, J. Pawliszyn : *Anal. Chem.*, **67**, 3265 (1995).
- 49) P. G. van Ysacker, H. G. M. Janssen, H. M. J. Snijders, P. A. Leclercq, C. A. Cramers, H. G. M/van Cruichten : *J. Microcol. Sep.*, **5**, 413 (1993).
- 50) P. G. van Ysacker, J. Brown, H. G. Janssen, P. A. Leclercq, A. Phillips : *HRC*, **18**, 517 (1995).
- 51) S. Dagan, A. Amirav : *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes*, **133**, 499 (1994).
- 52) S. Dagan, A. Amirav : *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **6**, 120 (1995).
- 53) P. G. van Ysacker, H. G. Janssen, H. M. J. Snijders, C. A. Cramers : *HRC*, **18**, 397 (1995).
- 54) N. Rangunathan, T. A. Sasaki, K. A. Krock, C. L. Wilkins : *Anal. Chem.*, **66**, 3751 (1994).
- 55) S. Dagan, A. Amirav : *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **7**, 737 (1994).
- 56) A. Amirav, N. Tzanani, S. B. Wainhaus, S. Dagan : *Eur. Mass Spectrom.*, **4**, 7 (1998).
- 57) M. van Lieshout, R. Derks, H. G. Janssen, C. A. Cramers : *HRC*, **21**, 583 (1998).
- 58) G. L. Reed, K. Clark-Baker, H. M. McNair : *J. Chromatogr. Sci.*, **37**, 300 (1999).
- 59) M. van Deursen, J. Beens, C. A. Cramers, H. G. Janssen : *HRC*, **22**, 509 (1999).
- 60) N. Kirshen, D. Coe, Y. Bao : *Am. Lab.*, **29**, 36D (1997).
- 61) S. J. MacDonald, D. Wheeler : *Am. Lab.*, **30**, 27 (1998).
- 62) L. M. Blumberg : *HRC*, **20**, 597 (1997).
- 63) L. M. Blumberg : *HRC*, **20**, 679 (1997).
- 64) L. M. Blumberg : *HRC*, **22**, 403 (1999).
- 65) L. M. Blumberg : *HRC*, **22**, 501 (1999).
- 66) B. A. Ewels, R. D. Sacks : *Anal. Chem.*, **57**, 2774 (1995).
- 67) A. J. Borgerding, C. W. Wilkerson : *Anal. Chem.*, **68**, 701 (1996).
- 68) A. J. Borgerding, C. W. Wilkerson : *Anal. Chem.*, **68**, 2874 (1996).
- 69) M. Klemp, M. Akard, R. Sacks : *Anal. Chem.*, **65**, 2516 (1993).
- 70) H. P. Tuan, H. G. Janssen, C. A. Cramers : *J. Chromatogr. A*, **791**, 177 (1997).
- 71) H. P. Tuan, H. G. Janssen, C. A. Cramers, P. Mussche, J. Lips, N. Wilson, A. Handley : *J. Chromatogr. A*, **791**, 187 (1997).
- 72) P. G. van Ysacker, H. M. Snijders, H. G. Janssen, C. A. Cramers : *HRC*, **21**, 491 (1998).
- 73) M. van Lieshout, M. van Deursen, R. Derks, H. G. Janssen, C. A. Cramers : *HRC*, **22**, 116 (1999).
- 74) P. Korytar, E. Matisova, H. Lefflerova, J. Slobodnik : *HRC*, **23**, 149 (2000).
- 75) D. Rounbehler : *U.S. patent 5 092 217*, (1992).
- 76) E. Ehrmann, H. Dharmasena, K. Carney, E. Overton : *J. Chromatogr. Sci.*, **34**, 533 (1996).
- 77) J. Dalluge, R. Ou-Aissa, J. J. Vreuls, U. A. Th. Brinkman, J. R. Veraart : *HRC*, **22**, 459 (1999).
- 78) M. Akard, R. Sacks : *Anal. Chem.*, **68**, 1474 (1996).
- 79) H. Smith, R. Sacks : *Anal. Chem.*, **69**, 51595 (1997).

- 80) H. Smith, R. D. Sacks : *Anal. Chem.*, **70**, 4960 (1998).
 81) C. Leonard, R. Sacks : *Anal. Chem.*, **71**, 5177 (1999).
 82) C. Leonard, R. Sacks : *Anal. Chem.*, **71**, 5501 (1999).
 83) H. Smith, E. T. Zellers, R. Sacks : *Anal. Chem.*, **71**, 1610 (1999).
 84) A. J. Grall, R. D. Sacks : *Anal. Chem.*, **71**, 5199 (1999).
 85) G. Leonard, A. Grall, R. Sacks : *Anal. Chem.*, **71**, 2123 (1999).
 86) G. Andrew, C. Leonard, R. Sacks : *Anal. Chem.*, **72**, 591 (2000).
 87) M. van Deursen, M. van Lieshout, R. Derks, H. G. Janssen, C. Cramers : *HRC*, **22**, 119 (1999).
 88) Y. Hao, M. L. Lee : *Field Anal. Chem. Technol.*, **1**, 60 (1996).
 89) M. van Lieshout, M. van Deursen, R. Derks, H. G. Janssen : *J. Micro. Sep.*, **11**, 155 (1999).
 90) Y. Shen, M. L. Lee : *J. Micro. Sep.*, **9**, 21 (1997).
 91) Y. Shen, M. L. Lee : *J. Chromatogr. A*, **778**, 31 (1997).
 92) N. Wu, Y. Shen, M. L. Lee : *HRC*, **22**, 541 (1999).
 93) R. Parry, V. B. Artaev : *Am. Lab.*, **29**, 16 (1997).
 94) E. J. Staple, D. McGuire, G. W. Watson, S. Viswanathan, T. Matsuda : *Organohalogen Compd.*, **35**, 183 (1998).
 95) T. Shahar, S. Dagan, A. Amirav : *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **9**, 628 (1998).
 96) A. Amirav, S. Dagan, T. Shahar, N. Tzanani, S. Wainhaus, B. Samuel : *Adv. Mass Spectrom.*, **14**, 529 (1998).
 97) R. Sacks, M. Klemp, M. Akard : *Field Anal. Chem. Technol.*, **1**, 97 (1996).
 98) W. Munchmeyer, A. Walte, G. Matz : *Polycyclic Aromat. Compd.*, **9**, 299 (1996).
 99) T. Gorecki, J. Pawliszyn : *Field Anal. Chem. Technol.*, **1**, 277 (1997).
 100) S. J. MacDonald, K. E. LeBlanc, E. Karen, J. M. Schreiber : *Environ. Test. Anal.*, **8**, 15, 43 (1999).
 101) W. M. Bruns : *Am. Environ. Lab.*, **7**, 29, 32, 34 (1995).
 102) S. S. Yang, J. Smestenal : *Chromatographia*, **47**, 443 (1998).
 103) G. P. Jackson : *Analyst*, **123**, 1085 (1998).
 104) G. Vas, I. Blechschmidt, T. Kovacs, K. Cekey : *Acta Aliment.*, **28**, 133 (1999).
 105) F. C. Wang, A. D. Burleson : *J. Chromatogr. A*, **833**, 111 (1999).
 106) N. Brichford, R. Parry : *Food Test. Anal.*, **3**, 18, 42 (1997).
 107) J. S. Alvrado, J. Silizer, F. Lemley, M. D. Erickson : *Anal. Commun.*, **34**, 381 (1997).
 108) J. R. Barr, V. L. Maggio, V. E. Green, P. C. McClure, J. Grainger, W. E. Turner, L. L. Needham, D. G. Patterson : *Organohalogen Compd.*, **31**, 119 (1997).
 109) J. R. Barr, V. E. Green, C. R. Lapeza, V. L. Maggio, W. E. Turner, A. R. Woolfitt, J. Grainger, L. L. Neefham, D. G. Patterson : *Organohalogen Compd.*, **31**, 276 (1997).
 110) J. Grainger, J. M. D. Dimandja, V. Green, Z. Liu, D. G. Patterson : *Organohalogen Compd.*, **35**, 28A (1998).
 111) R. W. Current, A. J. Borgerding, J. Anthony : *Anal. Chem.*, **71**, 3513 (1999).
 112) J. M. D. Dimandja, J. Grainger, D. G. Patterson : *Organohalogen Compd.*, **40**, 23 (1999).
 113) H. Hanbang, R. Fu, Y. Wen : *J. Beijing Inst. Technol.*, **6**, 321 (1997).
 114) S. Dagan, A. Amirav : *Eur. Mass Spectrom.*, **4**, 15 (1998).
 115) S. B. Wainhaus, N. Tzanani, S. Dagan, M. L. Miller, A. Amirav : *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **9**, 1311 (1998).
 116) T. K. Chen, J. G. Phillips, W. Durr : *J. Chromatogr.*, **A**, **811**, 145 (1998).

前田恒昭 (Tsuneaki MAEDA)



東亜ディーケーケー株式会社 (〒180-8630 東京都武蔵野市吉祥寺北町4-13-14)。東京都立大学工学部卒。工学博士。
 <現在の研究テーマ>吸着濃縮法を用いた簡易分析法の開発, GC用濃縮法の研究, 元素発光検出器の研究。<主な著書>“有害大気汚染物質測定の実際”。<趣味>SF, 旅行。
 E-mail : maeda-t@toadkk.co.jp

タイトルサービスに掲載されていた雑誌の URL

The Analyst

<http://www.rsc.org/is/journals/current/analyst/anpub.htm>

Analytica Chimica Acta

<http://www.elsevier.nl/inca/publications/store/5/0/2/6/8/1/>

Analytical Chemistry

<http://pubs.acs.org/journals/ancham/index.html>

Analytical Letters

<http://www.dekker.com/e/p.pl/0003-2719>

Fresenius' Journal of Analytical Chemistry

<http://link.springer.de/link/service/journals/00216/index.htm>

Journal of Chromatography A

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/0/2/6/8/8/>

Journal of Chromatography B

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/0/2/6/8/9/>

Mikrochimica Acta

<http://link.springer.de/link/service/journals/00604/index.htm>

Talanta

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/2/5/4/3/8/>

(上記雑誌のホームページへは、本会ホームページ (<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/>) においてもリンクサービスを始めています。学会トップページ→リンク→ぶんせきタイトルサービスの順にアクセスするか、または下記の URL で直接リンクページにアクセスできます。

<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/titleservice.html>