

Invited Article

クロマトグラフィーの散歩道

竹内豊英

A Race for Chromatography

Toyohide Takeuchi

Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University

1-1 Yanagido, Gifu 501-1193

1. はじめに

本稿は、岐阜大学工学部で実施された公開講義の一部をまとめたものである。今回の公開講義は、通常の大学院工学研究科の院生を対象とする「計測化学特論（環境計測化学）」の講義を一般に開放したもので、平成24年5月1日の早朝（8:50~10:20）に実施された（Slide 1）。

2. クロマトグラフィーとの出会いも今は昔

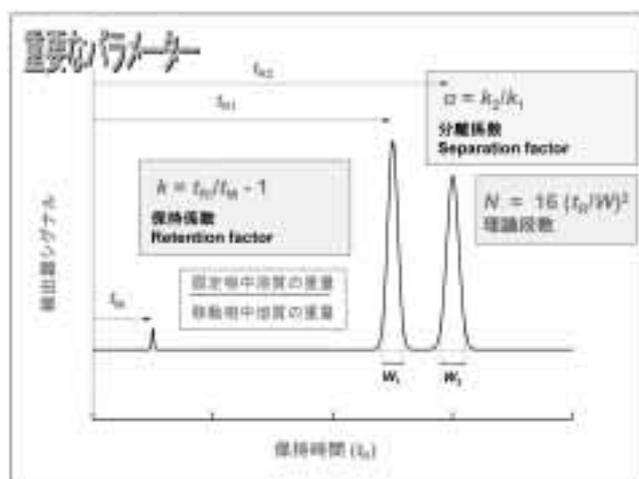
筆者は、1976年に名古屋大学工学部石井大道研究室に卒論生として配属し、そのときから丁度36年が経過した。当時、研究室には教授1名、助教授1名の他に現在で言えば助教に相当する方が3名おられ、3名とも筆者の一回り上の午年生まれであった。そのころは一回りも違うとずいぶんと年齢差を感じたものだが、時が経ち自分の一回り下の学年が卒論生として配属された。丙午の後輩たちであった。今年、自分より三回り下の午年の学生が配属された。卒論生から見れば筆者は古い人間に見えるに違いない。

3. クロマトグラム

今回の講義では肩のこらない話をするつもりだが、話の中でどうしても避けて通れないクロマトグラフィーの重要なパラメーターがある（Slide 2）。スライドに示すように、保持係数（ k ）と理論段数（ N ）については簡単に説明しておきたい。保持係数は分配係数に近いものだが、分配係数が固定相および移動相に存在する溶質の濃度比であるのに対し、保持係数は重量比になる。一方、理論段数は大きな数字である



Slide 1. 公開講義「クロマトグラフィーの散歩道」



Slide 2. クロマトグラフィーの重要なパラメーター

岐阜大学工学部応用化学科
〒501-1193 岐阜市柳戸1-1
Tel/Fax: 058-293-2806
E-mail: take-t@gifu-u.ac.jp

ほど分離能力が高いことを示す。理論段数を計算するためには保持時間とベースライン上でのピーク幅をはかる必要がある。

筆者が卒論を開始した頃はクロマトグラムを記録するためにペンレコーダーを使用した。とくにインクを使用したチャートレコーダーの場合には、運が悪いと途中でかすれたり、記録紙の折れ目で線がにじんでしまったりする。水に濡れたら最悪である。湿度で紙も伸び縮みする。理論段数を計算するためにピークに沿って接線やベースラインを引かなければならない。筆者は0.3mmのシャープペンの芯の先を尖鋭にして線を引いたものだ。ペンで描かれたクロマトグラムは当然ながら幅があり、左右上下細心の注意を払いつつ線を引かなければならない。その際、当然のことながら主観は捨てなければならない (Slide 3)。

ピーク幅や保持は定規を使って測るのであるが、定規の目盛りは1mm刻みであるため0.1mmは読み取りのバラツキとして避けられない大きさである。専用のルーペも市販されているが、筆者は専ら定規を用い、目を凝らせながらの作業を行った。Slide 3の場合、0.1mmの読み取りの違いで理論段数は400段も変化してしまう。今は、インテグレーターやコンピューターが測定毎に保持時間、ピーク面積、ピーク高さを表示・記憶してくれるのでその値を使って簡単に計算できる。しかし、ベースラインはコンピューターが判断して引いているので、それが正しくないととんでもない結果を与えることもあるので注意が必要である。

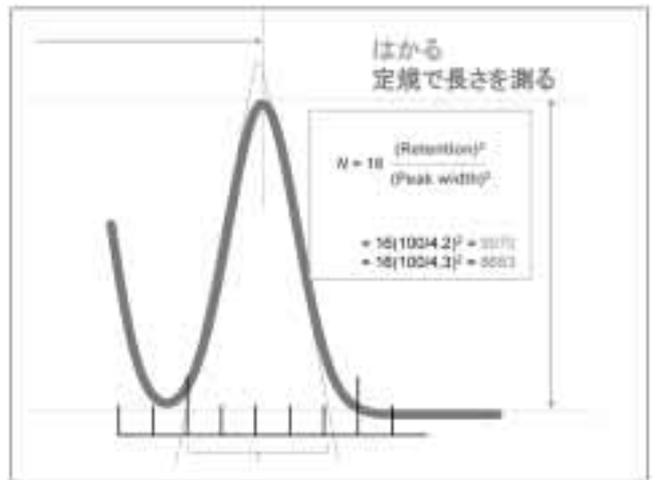
卒論修論当時にゼロックスはすでにあっただので、研究ノートにはチャート紙のコピーを貼り付けることができた。ただし、時間軸やシグナルの大きさ・単位などは自分で書き加えなければならない。筆者はタイプライターを使うことが多かった (Slide 4)。

4. 研究論文を出す

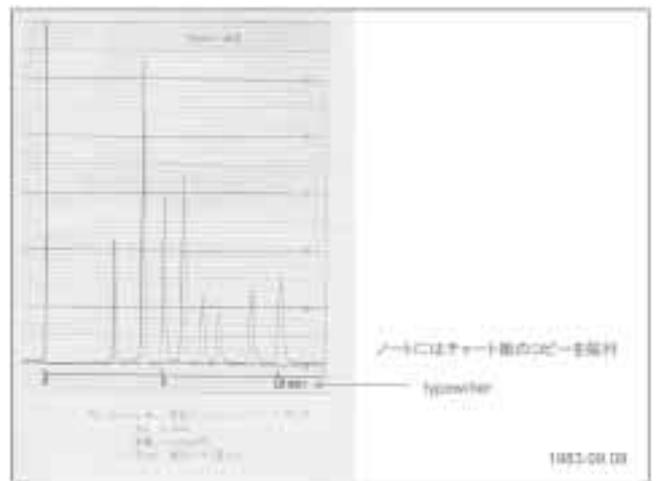
論文誌によっては、掲載されるクロマトグラムとして記録紙やそのコピーを貼り付けたものを受け付けてくれないところもあった。そのようなときには、クロマトグラムはトレースをしなければならなかった。トレースには専ら透写板を用いた (Slide 5)。ブロードなピークの場合にはそれほど大変な作業ではないが、分離能の高い条件で得られたクロマトグラムのトレースには測定以上に長い時間を要した (Slide 6)。筆者はクロマトグラムをトレースするのにロットリングペンと直線定規を使用し、息を止めながら微妙に角度を調整しながら線をなぞって仕上げた。

図の作成にはユニカーブ (雲形定規) を用い、プロットを辿ったものだ。プロットのシンボルも最初は専用の定規を使って描いていたが、その後レタリングシールを使うようになった。科学の本質ではないのだが、美しく見せたいという気持ちが強かった (Slide 7)。

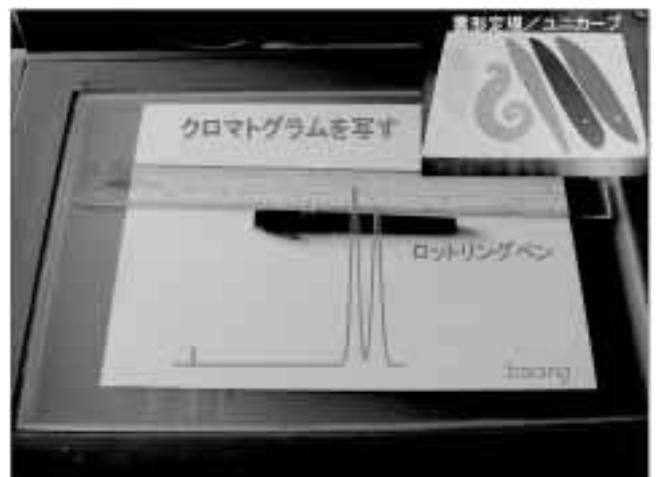
1980年代半ば頃までは論文や手紙を始め英文を打つために



Slide 3. 定規でピーク幅を測る



Slide 4. ノートにはチャート紙のコピーを貼付



Slide 5. クロマトグラムのトレース

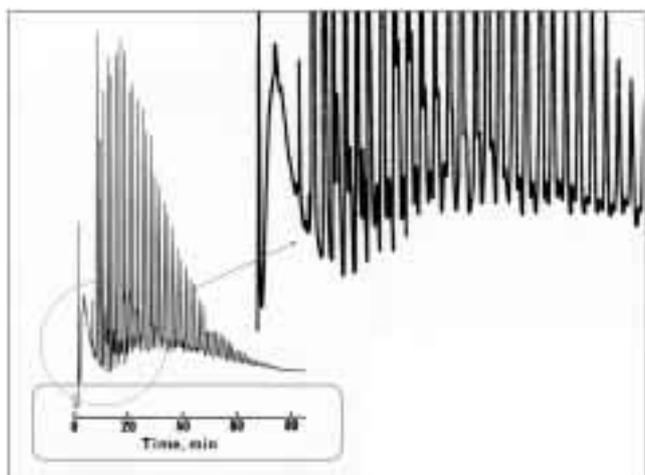
はタイプライターを使用した。タイプライターには大きな欠点があり、後にワープロが登場すると急速に姿を消すこととなった。最も大きな欠点はミスタイプをするとその修正が大変であったこと、各行の最後の方になると辞書で単語の音節をチェックしながらリターンキーを押さなければならなかったことだ。Chro-ma-tog-ra-phyなどの専門用語は通常の英和辞典には載っていないことも多く大変苦勞したことをつい先頃のように思い出す。

論文原稿ができるのと航空便で発送する。片道1週間程度かかり、その受理通知が戻ってくるのに更に1週間が必要であった。論文を封書に入れ、発送するときに最も大きな充実感と解放感を覚え、しばらくワクワクして落ち着かない。

論文が無事に採択され、掲載されると気になることがある。その論文をどれほどの人が読んでくれているのであろうかと。昔は論文別刷り請求がその指標の一つであった (Slide 8)。別刷り請求が来るととても嬉しかった。筆者はできる限り、請求のあった研究者には別刷りを郵送した。多くの場

合は葉書で請求があり、その葉書には切手が貼られていた。

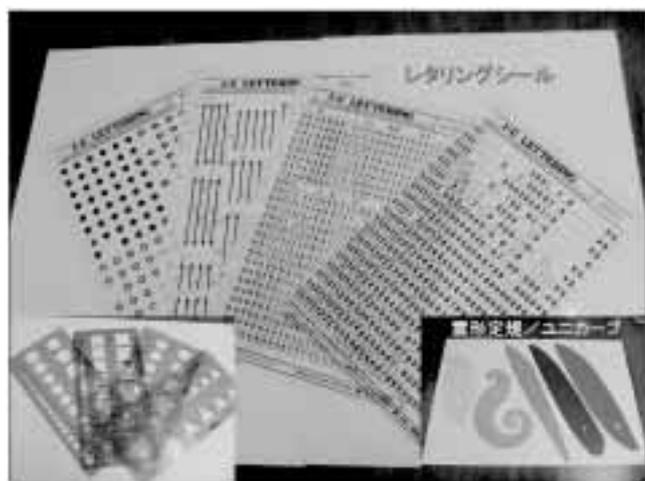
その昔小学生の頃、未使用の切手を収集することが趣味であった。記憶が正しければ1ヶ月の小遣いが300円くらい (1日10円) で、小遣いをもらうやいなや切手を買いに行ったことがなつかしい。おやつは我慢してでも切手が欲しかった。小学生の頃は使用済みの切手には全く興味がなかったのだが、別刷り請求や年末年始の頃にいただいたカードに貼られた切手に何か心が引かれるようになった。名古屋大学を離れ岐阜大学に赴任した際 (1992年4月) に、大事に保管していた別刷り請求やクリスマスカードはすべて廃棄することにしたが、切手は葉書やカードから切り抜いて岐阜に持ち込んだ。岐阜に来てしばらくの間、今では考えられないほど自分の時間があったので、水に浸して切手を剥がし、小さなノートに貼り付ける余裕もあった (Slide 9)。そうすると不思議なことに1枚1枚の切手の味が心に伝わってきた。切手にはその国の文化、風習そして風景、動植物が表現されており、捨てずに保管しておいて良かったと思った。ただ、最近では



Slide 6. トレースされたクロマトグラム



Slide 8. 別刷り請求



Slide 7. 図形の描写に使用した道具



Slide 9. 切手の収集

残念なことに海外から切手の貼られた郵便物はほとんど届かない。クリスマスカードも e-card が多くなった。IT の発展は得ることも多いが、時間の悠々さが失われ、また消えていく楽しみも少くない。

5. 海外へ行こう

研究者にとって研究成果を海外の学会で発表することが目標の一つである。筆者は卒業研究着手以来キャピラリー液体クロマトグラフィーの分野で仕事をしてきた関係で、キャピラリークロマトグラフィー関連の国際シンポジウムに参加する機会を何回か得た。なかでも、原則隔年でイタリアの Riva del Garda で開催されるキャピラリークロマトグラフィーシンポジウムにはこれまで 6 回参加することができた。ただ、この 10 年あまり足が遠のいている (Slide 10)。この間、学科長が 2 回 (2 年)、工学部教務委員長 (2 年)、教養教育推進センター委員 (2 年あまり)・副センター長 (2 年) を務めさせていただくこととなり、特定の曜日に大学にいななければならないことが大きな要因であった。さらには、自信のあった健康にすぐれないときもあった。

教養教育推進センターで副センター長を務めていた 2010 年度に「日本脱出! 留学のすすめ」を発刊する作業に携わった (Slide 11)。最近、大学生が海外留学に出かけることが少なくなり、周りを見ても確かに卒業旅行で海外に行く学生が減ってきているように感じている。そこで学内の教員が留学などで暮らした街の魅力を伝えることで学生の留学意欲を喚起する目的で発刊を企画することとなった。筆者も執筆させていただき、Riva del Garda を紹介した。文章の最後には個人的な願望も書いてしまった。「……リヴァデルガルダは退職までにもう一回訪ねてみたい街……」と (Slide 12)。そして、図らずも本年行けることになった。

筆者は 1985 年 10 月から 1 年 1 ヶ月、米国の Ames 研究所 (アイオワ州立大学) に留学する機会を得た。到着してすぐに落葉の季節を迎え、家族にとって寒く厳しい冬を体験することとなった。ボスは Edward S. Yeung 教授で、He/Cd レーザーを用いて「間接蛍光検出に関する研究」を実施することになった。ところが、使用する前に故障したらしく、修理に 6 ヶ月を要するとの知らせを受けた。研究室を見回しても遊んでいる装置は少なく、古い UV 検出器とミルトンロイ社製のポンプが使いそうであったので、ダンパーを購入し、細々と実験を始めた。サンプルビンは UV 検出器のランプの熱で乾燥した。

イオンクロマトグラフィーでは、間接吸収検出が電気伝導度検出に代わる手段であるので汎用的な LC 装置を使ってイオンクロマトグラフィーもかじった。逆相系 LC においても間接吸収検出が可能であるが、システムピークに近づくほどシグナルが増大し、システムピークの前後でシグナルの向きが逆転する理由がうまく説明できなかつた。結局、帰り際になって少しだけレーザーを使用することができたが、間接吸



Slide 10. 海外へ行こう



Slide 11. 教養ブックレット「日本脱出! 留学のすすめ」



Slide 12. ガルダ湖畔での国際会議

収検出が Ames でのメインの仕事となった。

留学中、暖かくなると週末を利用して自分の車であちこちと出かけることができた。Ford ステーションワゴン（7L エンジン）に乗っていたので環境には申し訳ないことをしてしまった（Slide 13）。ただ、当時はガソリンが安かったので助かった。筆者が見かけた最安値は、1 ガロン（2.79L）64¢（セント）であった（Slide 14）。

6. 帰国後のショックなできごと

1986年11月に米国から帰国すると、ショックなできごとが待ち受けていた。最大なるは、研究室で「一太郎」が動いていたことだ。瞬間、「論文の作成がこれでかなり楽になる」と思った。そのため、留学中に折角購入したタイプライターもそのまま物置に眠ることになってしまった。最近では、文書作成に Word を使用しているが、いまだに日本語変換システム（ATOK）を使っている。個人特有の膨大な単語・文節が辞書に登録されているからだ。

もう一つは、研究室にインドネシアから留学生が来ていたことだ。その頃、日本への留学生といえば中国出身とばかり思っていた。アンダラス大学からの Edison Munaf 氏であった。彼は、筆者が岐阜大学に移るときに学位を取得して帰国したが、その後も交流が続き、岐阜大学とアンダラス大学との交流協定に発展した（2001年4月23日）。その後も研究室に多くの留学生をインドネシアから迎え、ポゴール農業大学との大学間交流協定締結にも繋がった（2010年12月2日）。

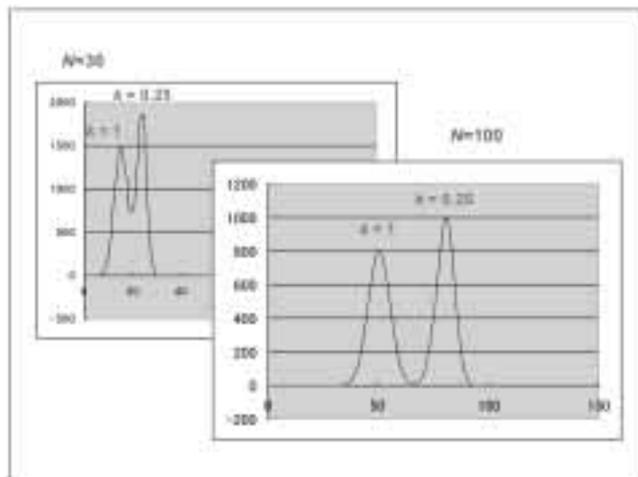
7. エクセルでクロマトグラムを描く

クロマトグラフィーの段理論を説明するのに分液ロートが役にたつ。多数の分液ロートを用いた連続多段抽出の様子をエクセルで表現できる。保持係数が0.25および1の2成分であれば、100回の連続多段抽出でほぼ完全に分離できる（Slide 15）。すなわち、理論段数100段でこれらの2成分はほぼベースライン分離できる。

ガウス曲線を表す式を使ってエクセルで計算すれば、段



Slide 13. 米国留学先での愛車



Slide 15. エクセルによる連続多段抽出の表現



Slide 14. 安かったガソリン



Slide 16. 名刺

数、保持時間およびシグナルの大きさを自由に変えたクロマトグラムを描くことができる。10万段達成は目標でもあり、筆者は名刺にもそのクロマトグラムを刻んでいる (Slide 16)。

逆相系の間接吸収検出においてシステムピークを境にピークの向きが反転する点についてもエクセルで表現することができた。

8. アナログからデジタルへ

筆者が現在乗っている自家用車を購入したのはずいぶんと前になるが、スピードメーターがデジタル表示となり、分かりやすくなった。一方で、エンジン回転数や燃料残量は表現が大げさであるが量子的となり、推移が段階的になりわかりにくくなった。この間、いろいろなところでアナログからデジタル表現に変わってきた。クロマトグラムのトレースや切り貼りからも早く開放されたいという願いが強かった。

クロマトパック (C-R4A) などのデータ処理装置が登場

するとクロマトグラムのトレースから開放された (Slide 17)。白い紙に綺麗にクロマトグラムを描けるからだ。ただ、クロマトグラムをテキストデータに変換するにはまだ専門家の協力が必要であった。筆者の場合は大変幸運であった。知人の齊藤 満氏 (日本フィルコン) がクロマトグラムのデジタル化に献身的に協力してくれた。すでに廃版となったが書籍「クロマト研究者の業務とパソコンの活用事例」まで発刊していただいた (Slide 18)。まさに、持つべきものは友である。

9. 第三コーナーから第四コーナーそして最後の直線へ

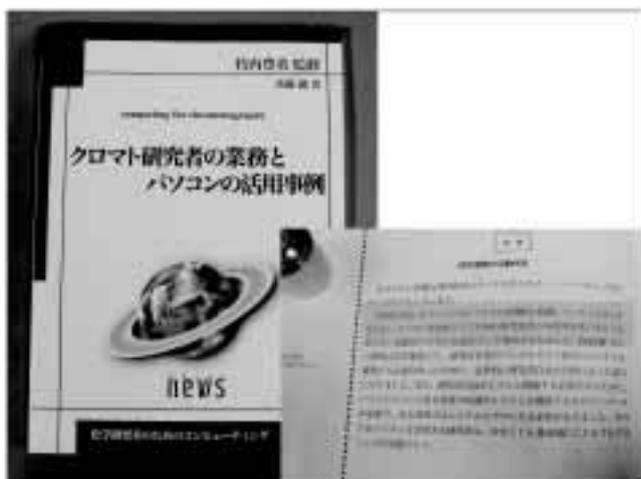
2008年6月20日に分析化学北陸地区講演会 (金沢大学) で「第三コーナーでの戦略を求めて」と題して講演をさせていただいた (Slide 19)。当時は、最悪の体調ではあったが、どうしても自分の思いを北陸の皆さんに伝えたく少し無理をしての講演であった。それから4年が経過し、いよいよ鞭を叩く時期に来たように感じている。



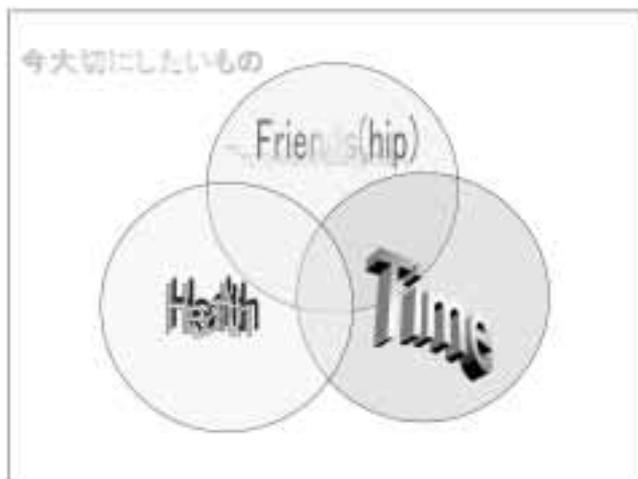
Slide 17. アナログからデジタルへ



Slide 19. 第三コーナーでの戦略を求めて



Slide 18. クロマト研究者の業務とパソコン活用事例



Slide 20. 大切なもの

筆者が今大切にしたいと思っているのは、時間、健康そして友人（友情）である。これらは、レースが始まったばかりの学生諸君、あるいはこれから勝負所にさしかかる皆さんも是非大切にしたいものにちがいない（Slide 20）。

岐阜大学は、法人化の際に選択停年制を取るようになった。それによると59歳のときに各人停年年齢を60～65のうちから選択し、学長に申請することになっている。最後の直線は3年で走り抜けられるのか、それとも8年かかるのか今はまだ分からないが、ゴールに到達するまでに少しでも社会に役にたつことができれば幸いと思うこの頃である（Slide 21）。



Slide 21. 最後の直線