

## 報 文

インクジェットマイクロチップを用いるガスクロマト  
グラフィーのための超微量インジェクターの開発西山 尚秀<sup>®1</sup>, 遠藤 史宏<sup>1</sup>, 江口 裕子<sup>1</sup>, 中釜 達朗<sup>1</sup>, 清野 信子<sup>2</sup>,  
篠田 正紀<sup>2</sup>, 下坂 琢哉<sup>1,3</sup>, 保母 敏行<sup>1</sup>, 内山 一美<sup>1</sup>Development of an Ultra-Micro Sample Injector for Gas  
Chromatography Using Ink-Jet MicrochipTakahide NISHIYAMA<sup>1</sup>, Fumihiko ENDO<sup>1</sup>, Hiroko EGUCHI<sup>1</sup>, Tatsuro NAKAGAMA<sup>1</sup>,  
Nobuko SEINO<sup>2</sup>, Masaki SHINODA<sup>2</sup>, Takuya SHIMOSAKA<sup>1,3</sup>,  
Toshiyuki HOB0<sup>1</sup> and Katsumi UCHIYAMA<sup>1</sup><sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University, 1-1, Minamiohsawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397<sup>2</sup> Fine Technology Components Dept., Tokyo Factory, Fuji Electric Systems Co., Ltd., 1, Fuji-machi, Hino-shi, Tokyo 191-8502<sup>3</sup> National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1, Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8563

(Received 21 December 2004, Accepted 21 March 2005)

We have developed an ultra micro sample injector for a gas chromatography (GC). An ink-jet chip, originally used for industrial recorder, was modified at the edge near the orifice and fixed into the GC. To evaluate the characteristics of this injector, a sample injector and a thermal conductive detector (TCD) were connected directly and water was used as the sample. The volume of the droplet, the interval time and the back pressure to the ink-jet chip were investigated. Within a range of 1~5 nl of sample injection, the TCD response according to the amount of the sample volume (about the volume of 1 drop from the ink-jet micro chip: about 1 nl) was obtained. The reproducibility of the peak area was obtained to be about 1.0% of the RSD value. To compare the injection method of the ink-jet chip with that of the usual micro syringe, a method using the ink-jet chip could introduce 1/1000 amount of the sample and give reproducible result.

**Keywords :** ink-jet; sample injection methods; thermal conductive detector; water; gas chromatography.

## 1 緒 言

ガスクロマトグラフィー (GC) は、環境分析や食品分析をはじめ様々な分野の分析法として利用されている。

GC 装置への液体試料の導入にはマイクロシリンジが一般に用いられている。また、キャピラリー GC (CGC) では試料負荷量が小さいためスプリット法を用い、液体試料を気化後、その一部を GC カラムへ導入することが多い。しかし、試料をスプリットする場合には、試料成分相互のディスクリミネーション (組成変化、不均一なスプリット) が起こるために沸点の差によってカラムへの導入量が異なる場合がある。また、これに由来した試料の希釈などの問題点がある。すなわち、スプリット法を用いた場合には、

<sup>1</sup> 東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻: 192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1<sup>2</sup> 富士電機システムズ株式会社東京工場: 191-8502 東京都日野市富士町 1<sup>3</sup> 現在所属 独立行政法人産業技術総合研究所計測標準研究部門: 305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1

比較的高濃度の試料を必要とする<sup>11)</sup>。感度の改善のための CGC における試料導入法としては、スプリットレス注入法やオンカラム注入法などが用いられる<sup>1)</sup>。CGC におけるオンカラム注入法について、Grob ら<sup>3)</sup>は C<sub>7</sub>~C<sub>28</sub> のアルカンを等量含むテストミックスをマイクロシリンジで導入し、炭化水素 (C<sub>12</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>28</sub>) の試料注入速度及び注入量について検討した。その結果、5 から 10  $\mu$ l のシリンジを用いた場合において、再現性よく正確に注入できる実用的な注入量は 0.3  $\mu$ l であると結論づけている。ピーク面積の再現性については、5 から 10  $\mu$ l のシリンジを用いて、更に微量 0.1  $\mu$ l を注入した場合、相対標準偏差 (relative standard deviations, RSD) が約 20% であると報告している<sup>2)-4)</sup>。

近年、微小液滴を正確に吐出でき、その速度及び量を制御できるという利点から、インクジェットデバイスがマイクロディスペンサーとして他分野からも注目されている<sup>5)</sup>。インクジェットデバイスの歴史は古く、1930 年以降、研究が盛んに行われ、1980 年代以降にはプリンターとして多くが製品化され、現代に至っている<sup>6)</sup>。インクジェットデバイスは micro electro mechanical system (MEMS) の中でも、成功したケースであると言われている<sup>7)</sup>。通常のインクジェットデバイスには幾つかの方式がある<sup>8)</sup>。家庭用として主に用いられるもののひとつは、ピエゾ素子方式を用いたものであり、もうひとつはバブルジェット方式である。前者はピエゾ素子に電圧を印加することにより素子を変形させ、キャビティーを圧縮することにより、液体を吐出する。後者は吐出口付近に設置したマイクロヒーターにより液体を加熱気化させ、液滴を吐出させる。本研究でも用いたピエゾ素子が MEMS 応用分野や micro-total analysis system ( $\mu$ -TAS) の分野でマイクロポンプなどに利用されている<sup>8)-10)</sup>。ごく最近では、生化学の分野にも応用され、インクジェットが DNA マイクロアレイにおける試料の配置に使用されている<sup>11)-15)</sup>。分析化学への応用例としては、Nilsson らが液体クロマトグラフのカラムの後にピエゾマイクロディスペンサーをつなぎゲル電気泳動に應用した<sup>16)</sup>。また、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (matrix-assisted laser desorption/ionization, MALDI) 飛行時間型質量分析計 (time-of-flight mass spectrometry, TOF-MS) においても、マイクロディスペンサーが MALDI ターゲットプレートに対してのスポットにも使用され、タンパク質の検出を行った例が報告されている<sup>17)-20)</sup>。液体試料の導入については、液体試料をマイクロディスペンサーから直接キャピラリーに導入し、キャピラリー電気泳動 (capillary Electrophoresis, CE) を行った例も報告されている<sup>21)-22)</sup>。Berggren らは、シリンダー状のピエゾ素子を用いたナノインジェクターを作製し、10  $\mu$ l の試料を TOF-MS に導入した<sup>23)</sup>。これまでの報告さ

れたインクジェットデバイスの利用では、試料の配置など記録媒体としての特徴を生かした例が多いが<sup>8)</sup>、微小液滴の変化の様子に着目した研究も行われている。微小液滴の検出手段としては、様々なものがあるが、Neugebauer らは、マイクロディスペンサーから吐出した液滴が濃縮される過程を電気化学的手法により分析している<sup>24)</sup>。

インクジェットデバイスを GC に適用した場合、nl から pl の試料溶液を再現性よくカラムに導入することができると期待される。そこで、本研究ではインクジェットマイクロチップを GC 用の試料導入として使用し、注入量や再現性などの評価を行った。また、サンプルとしては、水に溶存する微量有機化合物などを測定することを想定して水を用いた。

## 2 実 験

Fig. 1 に本研究で用いたインクジェットチップの概略図及び断面図を示す。本研究では、工業用記録計に使用されているインクジェットチップ (富士電機製) を改良して実験に供した。このインクジェットチップは、シリコン基板表面にドライプラズマエッチングにより溝を形成し、これにパイレックスガラスを陽極接合してマイクロチャンネル流路を構成している。ガラス表面には ITO を成膜し、負の電極としている。そして、ITO 成膜後、ピエゾ素子を接着剤によりガラス表面にはり付けている。ピエゾ素子表面には金の薄膜を形成し、正の電極としている。インクジェットチップ先端のノズルは長方形 (幅 78  $\mu$ m, 深さ 38  $\mu$ m) であり、水性インク (粘度: 約 5 mPa $\cdot$ s) を吐出させたときに 1 滴当たり約 300  $\mu$ l になる。また、チップと試料供給用のポリエチレンチューブとを接続するためのホルダーを備えている。チューブの另一端はポリスチレン袋に接続し、試料だめとした。インクジェットチップの先端はダイサーによりテーパ加工を施し、GC の試料導入部に設置可能にした (Fig. 2)。検討には熱電導度検出器 (TCD) を備えた GC (GC-14A, 島津製) を使用した。インクジェットチップを用いた場合、マイクロチャンネル内に気泡がある場合、液滴が吐出しにくい問題がある。そこで、マイクロチャンネルは試料を導入する際の気泡を抑えるため、また、水との濡れ性を高めるため、Milli-Q 水で 5 倍に希釈したエキストラ MA 01 アルカレン (メルク製) をシリンジにて試料だめに導入し、試料だめを加圧することによりチャンネル内に満たした。15 分間放置した後、Milli-Q 水にて洗い流すことにより前処理を行った。

GC の試料導入部へのインクジェットチップの設置は以下のように行った。まず、円形アクリル板 (厚さ 2 mm, 直径 40 mm) の中心に貫通孔 (7 mm  $\times$  2 mm) を設けた。その貫通孔にテーパ加工を施したチップ先端を通し、エポキシ樹脂を用いて固定した。別に、中心に直径 11 mm

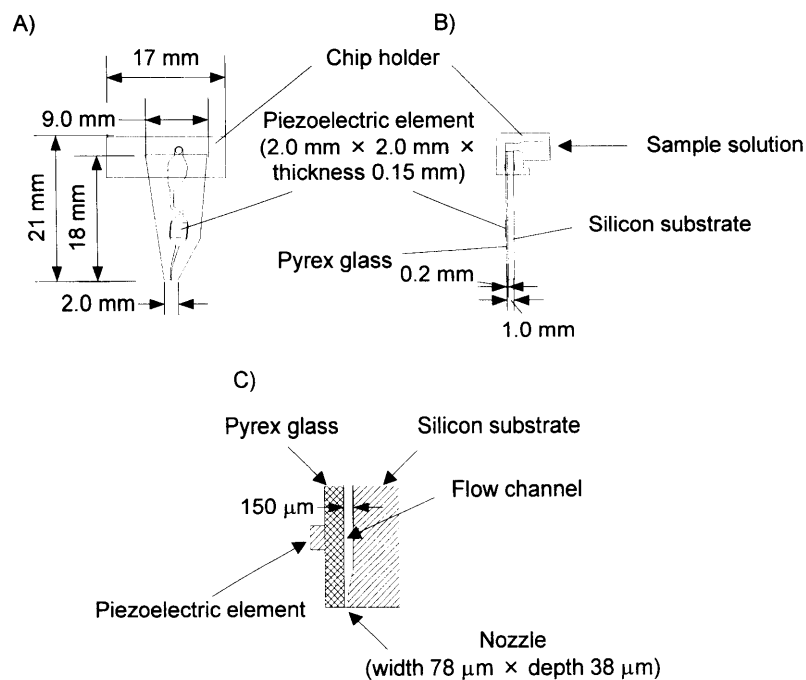


Fig. 1 Detail drawing of ink-jet micro chip. A) Elevation view, B) Cross sectional view, C) Enlarged illustration

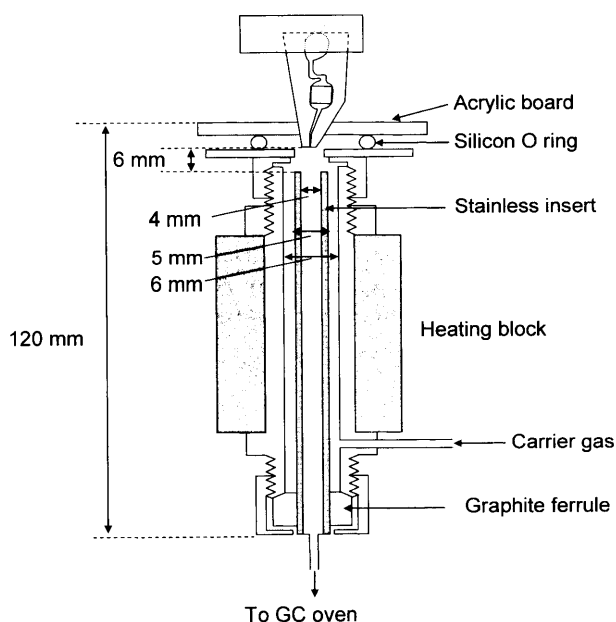


Fig. 2 Outline installation drawing of GC injector combined ink-jet micro chip

の貫通孔を有する鉄板 (35 mm 角, 厚さ 2 mm) をステンレス鋼製ナットに溶接し, 試料導入部の上部へ設置した。最後に, シリコン製 O-リングをアクリル板と鉄板の間に置き, バインダークリップを用いて固定した (Fig. 2)。

試料導入部の下部からステンレス鋼製インサート (内径 5 mm) を挿入し, グラファイトフェラルを用いて固定し,

チップノズルとインサート入口の距離が 6 mm になるようにした。チップから吐出した液滴は, インサート周囲から上昇してきたキャリアガス (窒素) の流れとともに, インサート内部を下降し, 気化する構造 (Fig. 2) とした。インサート内で気化した試料は, カラム恒温槽内に設置したステンレス鋼管 (内径 1 mm, 長さ 250 mm), ステンレス鋼製空カラム (内径 1/16 インチ, 長さ 100 mm) 及びステンレス鋼管 (内径 1 mm, 長さ 300 mm) を通じて TCD へと導いた。

インクジェットチップの駆動には, 直流電源装置 GMS200-02 (0~200 V, 0.2 A MAX) (Metronix 製) を備えた自製ドライバーシステムを用いた。ピエゾ素子は, 駆動電圧を 100 V, パルス幅を 80  $\mu$ s で駆動した。データ処理には, C-R7A plus クロマトパックインテグレーター (島津製) を用いた。試料には脱気した Milli-Q 水を用いた。なお, GC の試料導入部, カラム恒温槽及び TCD とも 200°C に設定した。液滴の重量測定には電子てんびん ER-120A (A&D 製) を用いた。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 インクジェットチップから吐出する液滴数と TCD 応答

インクジェットチップを試料導入に用いた場合には, 吐出させる液滴数を電氣的に制御できる利点がある。本研究では, まず吐出間隔を変えて複数の液滴を試料導入し, 得られた TCD 応答 (ピーク面積) から定量性及再現性につ

Table 1 TDC responses<sup>a)</sup> on several number of drops with different intervals of injection using the ink-jet microchip

Number of drops	Interval of injection/ms			
	0.25	0.5	1	10
1	4002 (1.20)	4002 (1.08)	4011 (0.94)	4047 (1.50)
2	6819 (1.02)	7051 (2.20)	7142 (1.37)	7209 (1.59)
3	9029 (0.51)	9856 (0.78)	9934 (1.24)	10062 (1.57)
4	10950 (0.41)	12257 (0.53)	12581 (0.95)	12517 (0.59)
5	12712 (0.58)	14624 (0.46)	15197 (1.41)	14870 (0.38)

a) Peak areas, Values in parentheses are relative standard deviations (% ,  $n = 5$ ).

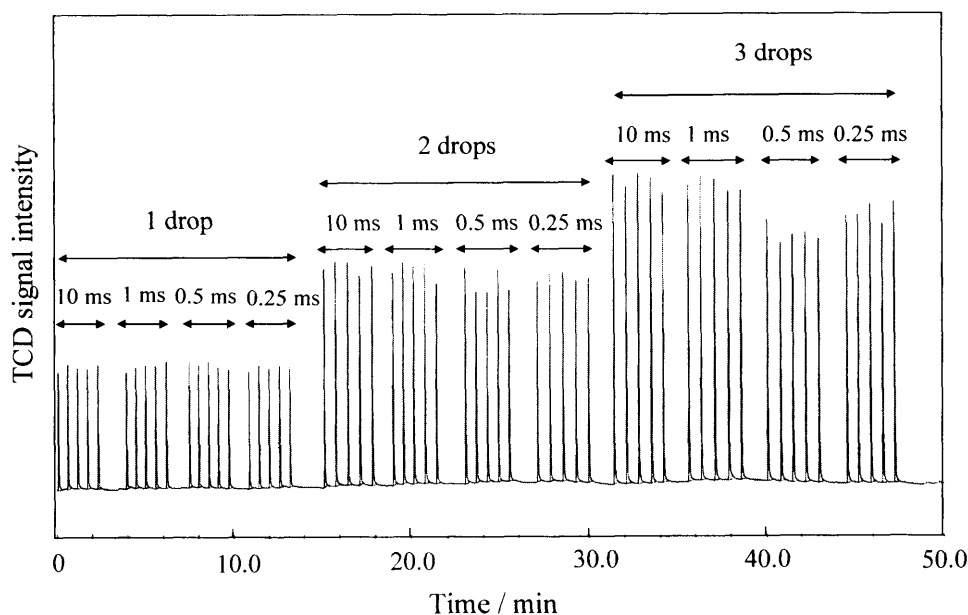


Fig. 3 TCD response of water by ink-jet injection

Carrier gas:  $N_2$ ; Flow rate, 54 ml/min; Sample: MilliQ water; Detector: TCD; TCD conditions: Current, 70 mA; TCD temperature 200°C; Injector conditions: temperature 200°C, column oven temperature 200°C; Ink-jet conditions: Piezo electric element applied voltage, 100 V; Pulse width: 80  $\mu$ s

いて検討した。インクジェットチップを用いて連続的に導入する液滴数を1滴～5滴まで1滴間隔で変え、それぞれTCD応答を得た。このとき、液滴の吐出間隔を0.25, 0.5, 1, 10 msと変化させた。それぞれの条件において得られたTCD応答をTable 1に示す。この結果、再現性について着目した場合、液滴数が多いほどばらつきが小さくなる傾向にあった。この理由としては、液滴数が少ない場合はノズル先端試料の気化の影響が無視できないが、液滴数が増加した場合には試料損失が減少するため再現性が向上したと考えられる<sup>2)</sup>。吐出間隔については、0.25 msにすると得られた応答が小さくなる傾向があることが分かった。Fig. 3に1, 2及び3滴を導入したときのTCD応答を示す。Fig. 3からも吐出間隔が0.25 msとすると、ピークが小さくなる傾向にあることが分かる。吐出間隔を0.5 msとして3滴連続導入した場合には、ピーク形状がやや

悪くなった。いずれの吐出間隔においても、液滴数とTCD応答との間に直線関係が得られることが分かった (Table 2)。吐出間隔が0.25 msの場合には、それ以外の吐出間隔のときよりも1滴当たりの応答が小さくなることが確認された。また、いずれの吐出間隔においても、最初の1滴はそれ以後の液滴より容量が大きく、1.5～1.6倍 (吐出間隔: 0.5, 1及び10 ms) あるいは2.0倍 (同0.25 ms) であることが示唆された。これらの要因としては、ピエゾ素子方式の試料吐出過程が大きく関係すると考えられる。インクジェットチップでは、連続して試料を吐出する際、ピエゾ素子がガラス薄膜を变形、試料を吐出、そして、元の状態に復元しながら試料をキャビティーに補充するという動作を繰り返す。その際、ピエゾ素子が元の状態に復元したとき、ノズル先端試料がピエゾ素子のほうに一時的に戻り、毛管現象により再び先端まで戻る性質が

Table 2 Linear relationships between TCD responses<sup>a)</sup> ( $y$ ) and number of drops<sup>b)</sup> ( $x$ ) with different intervals of injection using the ink-jet microchip

Interval of injection/ms	$y = ax + b$		
	slope ( $a$ )	$y$ intercept ( $b$ )	$R^2$
0.25	2155.1	2237.0	0.9908
0.5	2644.9	1623.4	0.9967
1	2781.0	1429.9	0.9986
10	2695.4	1654.8	0.9959

a) Peak areas; b)  $x = 1, 2, 3, 4$  and  $5$ 

ある。また、本研究ではガスクロマトグラフの試料気化室に直接インクジェットチップを設置しているため、試料気化室内の蒸発した試料によりノズルの先端に背圧がかかっていると示唆される。特に吐出間隔を短くした場合には、ノズル先端にかかる背圧のため毛管現象により先端まで試料が戻らないうちに、次の試料を吐出している可能性がある。このことが、一連の結果に影響したのではないかと示唆された。いずれにしても、インクジェットチップを用いた試料導入によるピーク面積の平均相対標準偏差は約 1% であり、注入量が nl レベルであるにもかかわらず、マイクロシリンジを用いて注入したとき<sup>2)-4)</sup>よりも良好な再現性が確認された。

### 3.2 インクジェットチップから吐出する液滴容積の推定

インクジェットチップを用いた場合、1 滴当たりが極めて微小であるため、1 滴の重量及び体積を直接測定することは困難である。そこで、64000 滴を 1 ms の間隔で吐出させ、その総重量を電子てんびんにて測定し、1 滴当たりの平均容量を算出した。その結果、64000 滴の総重量は  $66.5 \pm 0.4$  mg ( $n = 5$ ) であった。1 滴当たりの平均容量は水の密度を 0.998 g/ml (20°C) としたとき、1 滴当たりの平均容量は 1.04 nl と算出された。この容量は水性インクでの吐出量 (300 pl) と比較して大きい結果となった。水性インクの粘度が約 5 mPa·s であるのに対し、水では 1.002 mPa·s (20°C) と粘度が低い。そのため、水の場合にはノズル先端で押し出されたときにより多くの容量が吐出してしまうためであると考えられる。

### 3.2 インクジェットチップとマイクロシリンジによる試料導入の比較

マイクロシリンジを用いて既知量の水を導入した。Fig. 2 の試料導入部からインクジェットチップをはずし、通常の GC で用いるようにセプタムを取り付け、5  $\mu$ l マイクロシリンジ (ハミルトン製) を用いて水を 0.25, 0.50,

Table 3 TDC responses obtained by using a microsyringe

Injection volume/ $\mu$ l	Peak area	Peak height
0.25	577959 (11.4)	23945 (1939)
0.50	1180394 (3.42)	29461 (13.0)
0.75	1747039 (3.82)	35585 (6.32)
1.00	2157619 (3.65)	38025 (1.61)

Values in parentheses are relative standard deviations (%),  $n = 5$ .

0.75 及び 1.00  $\mu$ l 各 5 回ずつ注入した (Table 3)。マイクロシリンジで注入したとき、TCD 応答 (ピーク面積) の再現性はインクジェットチップで注入したときの再現性よりも悪く、例えば、0.50 及び 0.25  $\mu$ l 注入したとき、相対標準偏差はそれぞれ 3.4 及び 11.4% ( $n = 5$ ) であった。マイクロシリンジを用いて nl オーダーの試料注入は事実上不可能であることを考慮すると、インクジェットチップを用いた試料導入は、nl オーダーの試料溶液を再現性よく GC に導入できる方法として有効であることが示唆された。

### 3.3 キャリヤーガス流量が TCD 応答に及ぼす影響

Fig. 2 のような試料導入部の場合、キャリヤーガスの流れの中にインクジェットチップから液滴を吐出することになる。したがって、キャリヤーガス流量によっては液滴が気化されずにインサート内部へ付着するなどして試料導入部から再現性よく排出されない恐れがある。そこで、キャリヤーガス流量を 21, 32, 43 及び 54 ml/min と変化させ、1 滴導入したときの TCD 応答の再現性について検討した (Fig. 4)。その結果、相対標準偏差としてピーク高さについてはそれぞれ 2.67, 1.17, 2.79 及び 2.64%, ピーク面積についてはそれぞれ 0.38, 0.79, 0.11 及び 0.90% と算出された。比較的流量が小さいときにはテーリングが大きくなり、インサート内壁の影響が示唆された。ピーク面積の再現性が比較的良好であることから、キャリヤーガス流量がインクジェットチップから液滴を吐出する過程に及ぼす影響は比較的小さいと考えられる。しかし、ピークにテーリングが見られることから、試料導入部の温度やチップノズルとインサートとの位置関係 (本法では 6 mm に固定)、あるいはインサート形状などを改善することにより、更に狭いバンドで試料導入部から排出できると考えられる。

### 3.4 試料導入部内の圧力が TCD 応答に及ぼす影響

今までの検討では、試料導入部内はほとんど大気圧であると考えられる。GC 用カラムを接続した場合、試料導入部内の圧力は上昇する。本研究で用いたインクジェットチ

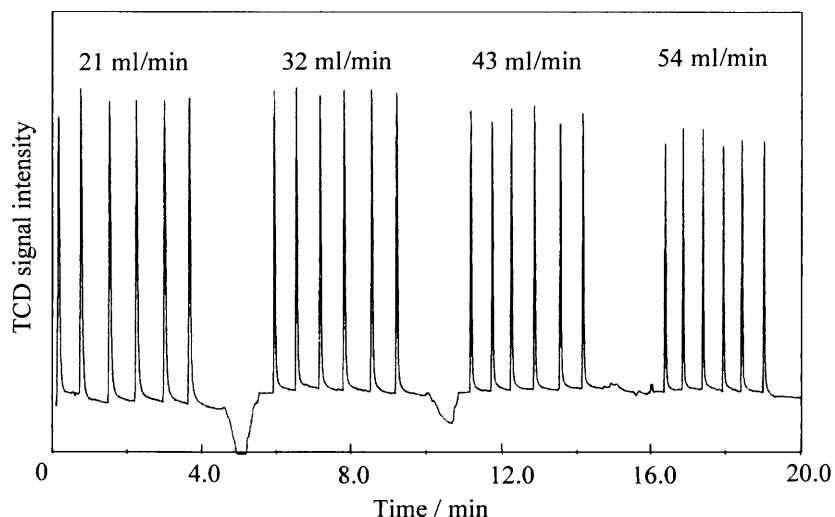


Fig. 4 Effect of flow rate on the peaks shape using ink-jet injection  
Injection volume: 1 nl; Other conditions are same as Fig. 3.

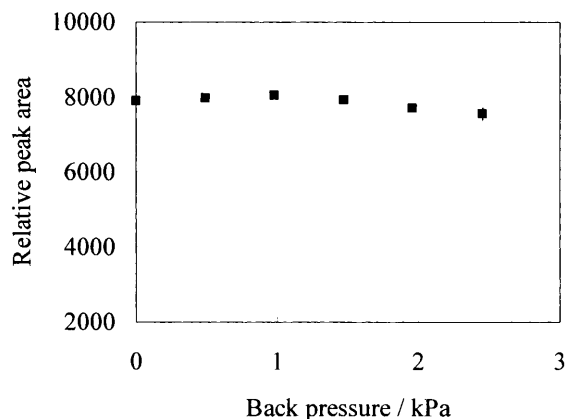


Fig. 5 Relative peak area vs. back pressure in the injection port

Conditions: interval injection time, 5 s; Carrier gas:  $N_2$ , Flow rate, 20 ml/min; Other conditions are same as Fig. 3.

ップは、ピエゾ素子で溶液を押し出すことによりノズルから液滴が吐出される構造である。試料溶液だめが大気圧下にあるため、試料導入部内の圧力が高いと溶液が押し戻され、液滴が吐出できなくなることが予想される。そこで、本研究で使用したインクジェットチップがどの程度の内圧まで安定して液滴を吐出できるかを検討した (Fig. 5)。具体的には、TCDの出口にステンレス製管 (内径 2.2 mm, 長さ 1.5 m) を接続し、11メスシリンダー中の水 (11) にステンレス製管を徐々に沈めていき、どの程度まで安定して TCD 応答が得られるかを検討した。このとき、インクジェットチップから液滴を 1 滴吐出し、5 秒間隔で 5 回ずつ導入した。水中に沈めた距離から試料導入部内の圧力を換算した。検討の結果、キャリアーガス流量が 20

ml/min のとき、内圧が 2.5 kPa までは安定した TCD 応答が得られたが、その圧力を超えると TCD 応答が得られなくなった。したがって、現状では比較的口径が大きく、かつ長さの比較的短いキャピラリーカラムでの使用に限定される。CGC でのオンカラム注入の場合、100~300 kPa の入口圧での使用が想定される。今後、ノズル径を小さくする、あるいは試料溶液だめを加圧するなどの改善が必要である。

#### 4 結 言

インクジェットマイクロチップを用いた試料導入、気化装置を試作し、試料導入量、再現性など GC での使用を想定した検討を行った。その結果、nl レベルの試料溶液を相対標準偏差 1% 程度で導入できることを確認した。今後、高圧下で吐出できるような装置系の改善を行うことなどにより、キャピラリーカラムへのオンカラム注入法への応用、あるいは液体クロマトグラフィー (LC) や CE など液体を移動相とする分離系と、水素炎イオン化検出器 (FID) や原子発光検出器 (AED) などの GC 用検出器とのインターフェースとしての利用などが期待される。

本研究を遂行するに当たり、ご助言及びご協力を賜りました (独)産業技術総合研究所の前田恒昭博士に厚くお礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) K. Grob, "Split and Splitless Injection in Capillary Gas Chromatography", (1993), (Hüthig Verlag, Heidelberg).
- 2) 日本分析化学会, ガスクロマトグラフィー研究懇談会訳: "CGC における試料導入技術ガイドブック", (1999), (丸善); K. Grob: "Einspritztechniken in der Kapillar-Gaschromatographie", (1995), (Hüthig

- Verlag, Heidelberg).
- 3) K. Grob, J. H. P. Neukom: *J. Chromatogr.*, **189**, 109 (1980).
  - 4) K. Grob: "On-Column Injection in Capillary Gas Chromatography", (1991), (Hüthig Verlag, Heidelberg).
  - 5) P. Calvert: *Chem. Mater.*, **13**, 3299 (2001).
  - 6) Hewlett-Packard Japan, Ltd, <http://www.hp.com/oeminkjet/jp/learn/beginnings.html/>.
  - 7) P. Cooley, D. Wallace, B. Antothe: *J. Assoc. Lab. Auto.*, **7**, 33 (2002).
  - 8) A. V. Lemmo, D. J. Rose, T. C. Tisone: *Curr. Opin. Biotechnol.*, **9**, 615 (1998).
  - 9) Guo-Hun Feng, E. S. Kim: *J. Micromech. Microeng.*, **14**, 429 (2004).
  - 10) K. Uchiyama, M. Yang, T. Swazaki, H. Shimizu, S. Ito: *Sens. Actuators B*, **103**, 200 (2004).
  - 11) T. Okamoto, T. Suzuki, N. Yamamoto: *Nature Biotechnology*, **18**, 438 (2000).
  - 12) L. R. Allain, D. N. Stratis-cullum, T. Vo-Dinh: *Anal. Chim. Acta*, **518**, 77 (2004).
  - 13) O. Gutmann, R. Niekrawietz, R. Kuehlewein, C. P. Steinert, S. Reinbold, B. de Heji, M. Martina, R. Zengerle: *Analyst*, **129**, 835 (2004).
  - 14) B. de Heij, M. Daub, O. Gutmann, R. Niekrawietz, H. Sandmaier, R. Zenterle: *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 119 (2004).
  - 15) C. P. Steinert, I. Goutier, O. Gutmann, H. Sandmaier, M. Daub, B. de Heji, R. Zengerle: *Sens. Actuators A*, **116**, 171 (2004).
  - 16) J. Nilsson, P. Szecsi, C. Schafer-Nielsen: *J. Biochem. Biophys. Methods*, **27**, 181 (1993).
  - 17) D. P. Little, T. J. Cornish, M. J. O'Donnell, A. Braun, R. J. Cotter, H. Köster: *Anal. Chem.*, **69**, 4540 (1997).
  - 18) P. Önerfjord, J. Nilsson, L. Wallman, T. Laurell, G. Marko-Varga: *Anal. Chem.*, **70**, 4755 (1998).
  - 19) S. Ekström, P. Önerfjord, J. Nilsson, M. Bengtsson, T. Laurell, G. Marko-Varga: *Anal. Chem.*, **72**, 286 (2000).
  - 20) T. Miliotis, S. Kjellström, P. Önerfjord, J. Nilsson, T. Laurell, L. Edholm, G. Marko-Varga: *J. Chromatogr. A*, **886**, 99 (2000).
  - 21) D. Ziele, O. Brüggermann, M. Döring, R. Fewitag, K. Schügerl: *J. Chromatogr. A*, **669**, 254 (1994).
  - 22) M. Petersson, J. Nilsson, L. Wallman, T. Laurell, J. Johansson, S. Nilsson: *J. Chromatogr. B*, **714**, 39 (1998).
  - 23) W. T. Berggren, M. S. Westphall, L. M. Smith: *Anal. Chem.*, **74**, 3443 (2002).
  - 24) S. Neugebauer, S. R. Evans, Z. P. Aguilar, M. Mosbach, I. Fritsch, W. Schuhmann: *Anal. Chem.*, **76**, 458 (2004).

## 要 旨

ガスクロマトグラフィー (GC) の試料導入のための新規インクジェットインジェクターを開発した。インクジェットマイクロチップは、チップ先端をテーパー加工し、GCの試料導入部に設置した。本インジェクターの特性を評価するため、試料導入部と熱伝導検出器 (TCD) を直結した。試料として水を用い、吐出量、吐出間隔及びインクジェットチップ先端部分にかかる背圧等 GC用インジェクターとして用いるための基礎的条件の検討を行った。試料導入量 1~5 nl の範囲で、試料の量に応じた TCD 応答が得られた。インクジェットによる試料導入は 1 滴当たりおよそ 1 nl であり、その再現性はピーク面積約 1.0% (RSD,  $n=5$ ) であった。開発した新規インクジェットインジェクターでは通常のマикроシリンジを用いる方法の 1000 分の 1 の試料量を再現性よく導入することができた。