UltiMetal Plus
ステンレスの表面不活性化を実現する高度なケミストリ

技術概要

はじめに

イナートフローパス技術

最先端の GC および GC/MS 機器は、さまざまなマトリクスに低 ppb レベルで含まれる多くの成分を精密かつ高い再現性で測定するための重要な分析ツールです。

精密な測定を実現するためには、各化合物がサンプル注入、注入口での気化、カラムでの分離といったプロセスを経て、検出器まで確実に辿り着かなければなりません。分析対象化合物の多くは、GC 注入口から検出器へ至るまでのあいだに、GC フローパス中の露出したシラノールや、その他の化学的活性部位と反応することがあります。ほとんどの GC 分析は、反応速度が高まる高温で実行されます。そのため、化合物の分解や吸着のリスクはさらに高くなります。

反応傾向が高まりやすい化合物種の例としては、有機酸および塩基、硫黄化合物、アルコール、アミン、アルデヒド、フェノール、農薬などがあります。

Agilent Technologies

化合物の分解を最小限に抑え、ピークテーリングを低減し、低濃度での検出や反応性の高い分析対象物の正確な測定を可能にするためには、GC フローパス表面の活性を低下させることが不可欠です。GC システム表面の活性を抑制する Agilent イナートフローパスソリューションの一部として、ウルトライナートおよび UltiMetal Plus (アルティメタルプラス) という 2 つの高度なケミストリが開発されました。

ウルトライナート不活性化ケミストリは、ウルトライナートライナ、ウルトライナートゴールドシール、ウルトライナート GC カラムなど、GC システムの重要な部品に使用されています。UltiMetal Plus 技術は、ユニオン、フェラル、チューブ、バックフラッシュデバイス、GC 注入口ウェルドメント、選択検出器部品といった、スチールおよびステンレス製部品の表面に使用されています。

結果と考察

イナートフローパスケミストリ

ウルトライナートおよび UltiMetal Plus 不活性化ケミストリの狙いは、分析対象化合物と接触する GC および GC/MS システム内部表面の化学的不活性を向上させることにあります。

アジレントでは、おもな化学プロセスとして化学蒸着 (CVD : Chemical Vapor Deposition) を用いて、化学的に不活性化された高純度/高性能の UltiMetal Plus およびウルトライナート層を GC フローパスの主要エレメントに処理しています。一般的な CVD プロセスでは、基質を 1 つまたは複数の揮発性前駆体に曝露します。前駆体の表面が熱エネルギーを受けると、前駆体は反応または分解 (またはその両方) し、目的の被覆層を生成します。基質は気体とは反応しませんが、一番下の層として機能します。前駆体、圧力、温度、時間といったプロセスパラメータによって、被覆層の性質や密度、被覆率は変わります。半導体業界では、ウエハー上の薄層を作るために、この不活性化プロセスが全面的に応用されています。

クロマトグラフィーにおける不活性化層の効果は、層を付加する基質や材料によって大きく左右されます。そのため、アジレントはイナートフローパスソリューションのために、以下の 2 つの相補的な不活性化ケミストリを開発しました。

UltiMetal Plus : おもにスチール表面の不活性化のために開発された独自の CVD プロセス。

ウルトライナート : 独自の CVD プロセスで作成した被覆層をベースにした、ガラスまたはフューズドシリカ基質 (ライナおよび GC カラム)、および金表面 (ゴールドシール) のための不活性化技術。

UltiMetal 不活性化ケミストリは 1980 年代に開発されました。これは Plus バージョンよりも不活性化特性の低いものです。UltiMetal は、おもに高温 GC アプリケーションに用いられる UltiMetal 処理ステンレス製キャピラリ GC カラムの製造のみに使用されています。Agilent イナートフローパスソリューションの GC システム部品には使われていません。

図 1 では、各表面処理により得られる表面不活性化を比較しています。

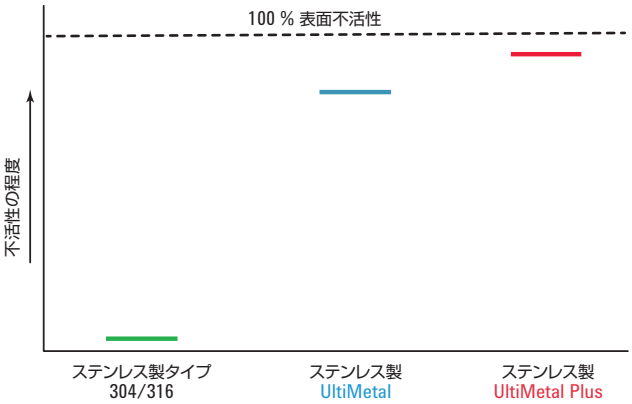

図 1.ステンレス、UltiMetal、UltiMetal Plus の不活性化の違いを表す概略図

UltiMetal Plus の分析上の利点

処理の施されていないむきだしのステンレスは、不活性化という点では劣っています。表面に存在する金属酸化物が、アルコールの脱水、炭化水素の熱分解、エステル化といった多くの反応の触媒として機能するためです。UltiMetal Plus 層は、そうした金属酸化物を覆うことで、スチール表面の反応性を低下させ、活性化合物の吸着や触媒による分解を防止します。

この処理の分析上の利点は、微量濃度の分析においてもっとも顕著に現れます。反応性の高い多くの化合物で、ピークテーリングが抑制され、レスポンスの直線性が向上します。化合物の吸着および分解プロセスが最小限に抑えられるため、GC/MS システムの検出下限も向上します。分析で得られるデータの信頼性が向上するので、曖昧な分析結果に伴う分析の追加ややり直しの必要性が低くなります。

UltiMetal Plus の特徴

UltiMetal Plus 処理を施した部品のもっとも目を引く特徴は、青からメタリックグレーシルバーまでの虹色の光を放つ外見です (図 2)。

図 2. UltiMetal Plus 処理を施したステンレス製部品 : GC 注入口ウェルドメント、フレキシブルメタルフェラル、FID ジェット

この色の変化は、UltiMetal 層の光回折効果や層の厚さの違いから生じるものです。UltiMetal 層の厚さは、700～1,000Å の範囲で異なります。層の下にあるステンレス表面の粗さも、最終的な色に影響を与えます。

分析対象物のピーク形状の向上や分解の抑制といったクロマトグラフィー性能上の利点は、UltiMetal Plus 層の厚さや色には影響されません。UltiMetal Plus 処理では、すべてのスチール表面、角、孔隙、内部が均一に処理されます。UltiMetal Plus 部品の最高使用温度は 400 °C で、ほとんどの GC アプリケーションに対応しています。UltiMetal Plus 処理したチューブは、コイル状に小さく (1/16 インチチューブで直径 2.5 cm Ø) 丸めることができます。その場合も、形状の変更が、不活性特性に悪影響が出ることはありません。

UltiMetal Plus 処理を施した部品の表面には、疎水性があります (図 3)。水滴の形成は、QC 手順の指標として使われています。

図 3.UltiMetal Plus 処理ステンレス表面上の水滴

UltiMetal Plus の性能保証

UltiMetal Plus 処理されたコンポーネントの製造プロセスと性能は、多くの QC テスト手順により監視および保証されています。

- **層の厚さ** - 層の厚さは、スペクトル反射テクニックにより確認されています。このテクニックでは、広い波長について、薄層が反射する光の量を測定します。
- **水滴テスト** - この QC テストでは、UltiMetal Plus 表面の疎水性を確認します。
- **クロマトグラフィー QC テスト** - このもっとも厳しい QC テストにより、EPA 8270 メソッドに含まれる反応性の高い半揮発性物質の回収率を測定します。

図 4 では、スプリット/スプリットレス設定において、UltiMetal Plus 処理した 2 つのスチール製 GC 注入口ライナ (オレンジ、緑) を用いた場合の 4 つの化合物の回収率を、ガラス製のウルトライナート不活性化ライナを用いた場合の回収率と比較しています。2 つの UltiMetal Plus ライナの回収率が、4 つの化合物すべてで合否判定基準の 60 % を超えた場合に、UltiMetal Plus 処理が成功したと判断され、同一プロセスバッチのすべてのスチール部品が承認されます。

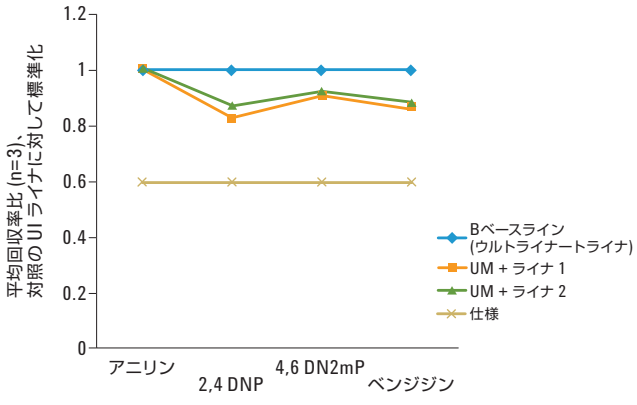

図 4. UltiMetal 性能のクロマトグラフィー QC テストで測定された分析対象物の回収率。

アプリケーション

UltiMetal Plus 処理を施したスチール部品は、感度や精度、データの再現性を向上させるために、Agilent イナートフローパスソリューションで使われています。

図 5 では、GC/MS システムバックフラッシュ T-ユニオンに UltiMetal Plus 処理フレキシブルメタルフェラルを用いることで、極性農薬のアセフェート、オメトエート、デメトン-S の回収率が大幅に向上することが示されています。

UltiMetal Plus 処理した GC 注入口/インサートウェルドメントは、Agilent 7890B GC の不活性フローパスモデルに組み込まれています。図 6 では、アジレント製および他社製の GC フローパスにおける DDT とエンドリンの合計分解率を比較しています。UltiMetal Plus 処理した注入口ウェルドメントを用いた Agilent イナートフローパスソリューションでは、200 回連続分析における DDT とエルドリンの分解率がもっとも低くなっていることがわかります。これにより、長期間にわたる分析結果の信頼性が向上するとともに、ライナやゴールドシールといった GC 注入口の主要消耗品の交換費用も削減されます。

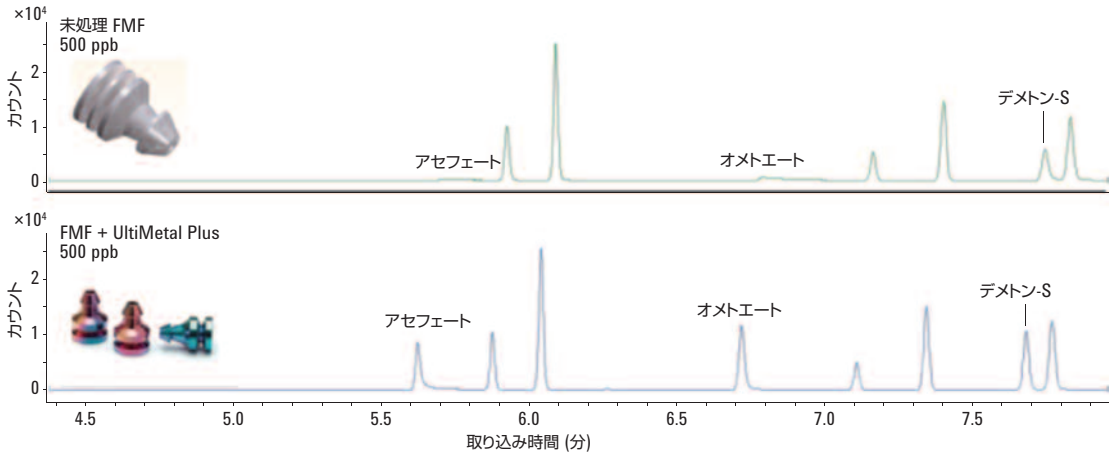

図 5. 農薬回収率における UltiMetal Plus 処理フレキシブルメタルフェラルの影響
(アジレントアプリケーションノート 5991-1860EN)

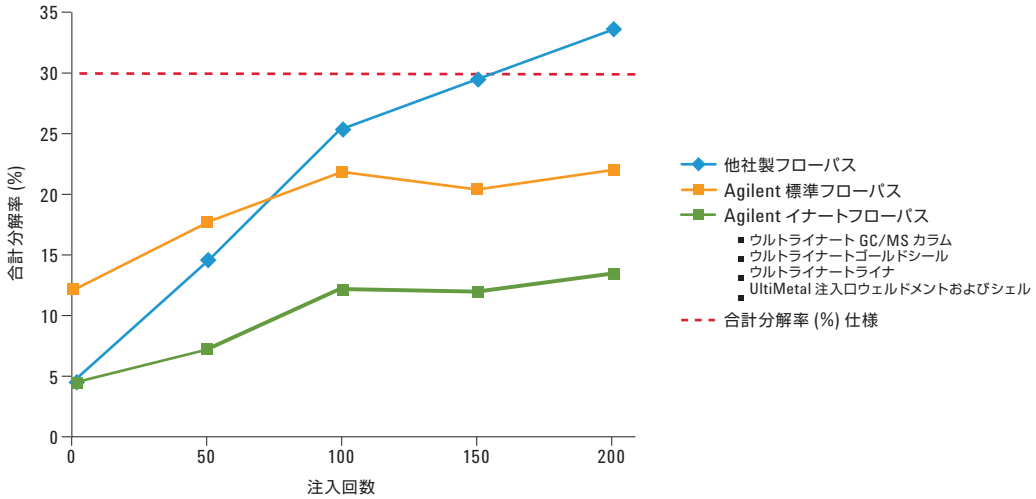

図 6. アジレント製および他社製の GC フローパスにおける DDT とエンドリンの合計分解率の比較
(アジレントアプリケーションノート 5991-1862EN)

使用のためのガイドライン

一般に、UltiMetal Plus 処理を施した GC 部品の多くは、GC カラムやライナ、ゴールドシールなどに比べて、それほど極端な (マトリクス) 汚染にはさらされません。汚染にさらされる可能性の高い UltiMetal Plus 部品としては、GC 注入口ウェルドメント、キャピラリフローテクノロジー装置、フレキシブルメタルフェラル、FID ジェットなどがあります。汚染が疑われ、交換が必要となった場合には、必ず真正の Agilent UltiMetal Plus 処理部品と交換してください。

UltiMetal Plus 関連部品は、以下のような厳密な条件下でなければ洗浄できません。

- 洗浄にはジクロロメタン、アセトン、メタノールのみを使用してください。
- 汚染の除去を促進するために、緩やかな超音波処理をおこなうことも可能です。ただし、表面層の不活性化特性に影響を与えるおそれがあるので、過剰な超音波処理は避けてください。
- 研磨洗浄剤や綿棒の使用は避けてください。
- 400 °C を超える温度にさらさないでください。
- pH 8 以上の塩基性溶液と接触しないようにしてください。層の劣化が加速するおそれがあります。

参考文献

1 P. Heijnsdijk “Endrin and DDT Breakdown Evaluation Using an Agilent Inert Flow Path Solution” Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5991-1862EN (2013).

2. L. Zhao “Evaluating Inert Flow Path Components and Entire Flow Path for GC/MS/MS Pesticide Analysis” Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5991-1860EN (2013)

3. K. Lynam “Agilent Inert Flow Path Enhancements Improve Drugs of Abuse Testing” Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5991-1859EN (2013).

4. K. Lynam “Semivolatile Analysis Using an Inertness Performance Tested Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert Column” Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5989-8616EN (2008).

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2013
Printed in Japan
December 5, 2013
5991-3357JAJP

Agilent Technologies