

# GC および GC/MS システムの リーク特定のための ベストプラクティス

## 技術概要

最適なシステム性能を確保し、信頼性と再現性の高い正確な分析結果を得るためには、リークのないガスクロマトグラフィー (GC) およびガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS) システムの維持が必要不可欠です。この技術概要では、リークが生じている際に見られる一般的な現象を紹介し、リーク箇所の特定の際に注目すべき主要エリアとリークの改善方法について説明します。最適なシステム性能を得るうえで重要となる要素としては、高品質のキャリアガスの使用、適切なフェラルの選択、過不足なく締められた (just-tight-enough : JTE) 適切なフェラル設置、GC および GC/MS システムにおけるリークのチェック、リークのない接続を維持する革新的なセルフタイトコラムナットなどがあります。

## リークの特定

GC ガスのリークは、2つの明確なカテゴリーに分けられます。機器の動作を妨げる大規模なリークと、システムは動作できるけれどもクロマトグラフィーに悪影響を与える小規模なリークです。

一般に、大規模なリークが生じている場合は、システムが分析可能な状態にならず、電子圧力コントロール (EPC) が安全にシャットダウンされます。このタイプのリークの原因としては、カラムが注入口に正しく設置されていない、カラムが検出器に正しく設置されていない、カラムの破損、フィッティングの破損または緩み、フェラルの破損、セプタムの芯抜け、チューブの破損など、いくつかの可能性が考えられます。通常、こうしたリークの原因は、目視による検査やメソッド設定の確認により、すぐに突き止められます。

システムが動作を継続できる程度の小規模なリークの特定は、もっと複雑になることがあります。小規模なリークの症状としては、圧力表示数値が安定しない (0.02 psi を超える振動)、リテンションタイムの再現性の悪化、バックグラウンドの異常な上昇、ブリードの異常な増大 (特に温度が 230 °C を超える場合)、ベースラインのドリフト、注入口活性の異常な上昇、ピークテーリング、注入口メンテナンス頻度の増加、面積再現性の悪化などが挙げられます。



**Agilent Technologies**

図 1 は、ヘリウムキャリアガス中で 1,000  $\mu\text{L/L}$  の酸素に曝露する前後の Agilent J&W DB-1701 相における US-EPA 8081 の農薬の溶出結果を示しています。わずか 10 回の注入後に、カラムブリードが大幅に増加し、各ピークのリテンションタイムが短くなる変化が見られます。

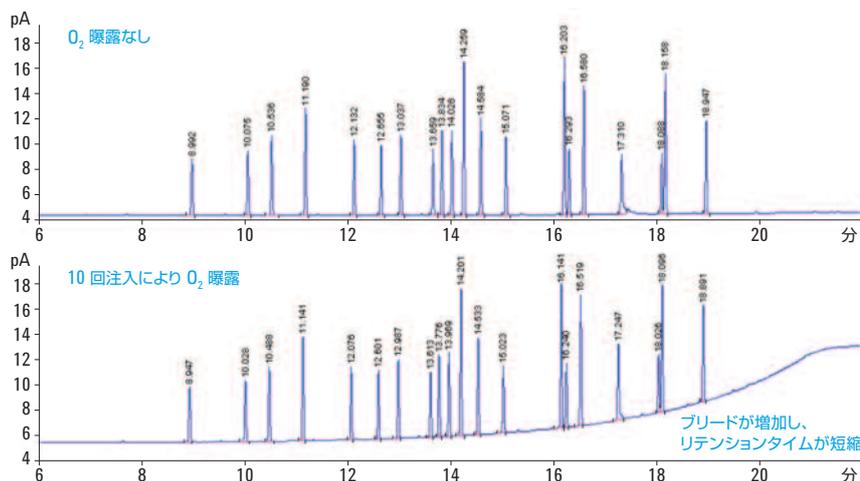


図 1. ヘリウム中で 1,000  $\mu\text{L/L}$  の酸素に曝露する前後の US-EPA 8081 農薬の溶出

## キャリアガスに関する検討事項

ガスクロマトグラフ分析で最適な結果を得るためには、純度のわかっている高品質のキャリアガスおよび検出器ガスが不可欠です。アジレントでは、キャリアガスおよび検出器ガスの純度を 99.9995 % (5.5 ナイン) 以上と規定しています。FID (水素炎イオン化検出器) 検出器には、ゼログレードの気体が推奨されます [1]。炭化水素、水分、酸素の除去には、Agilent ガスクリーンフィルタなどのガストラップ [2] が強く推奨されます。ガス認定試験や製品記述はサプライヤによって異なるため、ガスの品質を把握するためには、使用するガスの分析証明書 (COA) が必要です。COA で確認すべき主要項目としては、実施された試験、汚染物質に関する仕様のほか、試験の対象が個別のガスボンベか (こちらを推奨) バッチの一部のガスボンベかという点が挙げられます。

## フェラルの選択

リークの可能性を最小限に抑え、流路の汚染を防ぐためには、カラムのチューブサイズや使用するフィッティングに適したフェラルを選択することが重要です。Agilent J&W カラムの場合、内径 0.1~0.25 mm のカラムには 1 つのサイズのフェラルで対応できますが、内径 0.32 mm および 0.53 mm のカラムの場合は、それぞれのカラム内径に適したフェラルが必要となります。

特定のアプリケーションでは、期待される結果を得るためには、フェラル材質の選択も重要となります。グラファイトフェラルは、汎用的な高温アプリケーション (350  $^{\circ}\text{C}$  以上) で広く用いられますが、一般的には、ポリイミド/グラファイトまたはメタルフェラルより汚染されやすいという性質があります。さらに、グラファイトは多孔質材で、気体がわずかに透過するため、ごく少量ながら継続的なリークが生じます。また、グラファイトは壊れやすく、これが汚染の原因となります。100 % ポリイミドフェラルは熱サイクルにさらされると大きく縮むため、使用が推奨されるのは、加熱ゾーン以外の場所だけです。ポリイミド/グラファイトフェラルは GC/MS および微量分析に適していますが、こちら

も加熱サイクルが繰り返されると縮む傾向があるため、リークを避けるためには、フィッティングをたびたび締め直す必要があります。ポリイミド/グラファイトフェラルを使用するケースでは、フェラルが縮んだ結果、分析者がフィッティングを過剰に締めすぎてしまう傾向があります。

Agilent キャピラリ・フロー・テクノロジー (CFT) 装置については、この種の装置のフィッティング用に設計されているフレキシブルメタルフェラルの使用を推奨します [3]。スプリット/スプリットレス注入口などの標準的なカラム接続の場合、フレキシブルメタルフェラルが他のフェラルに代わる有効な選択肢であることがわかっています。表 1 では、各種のキャピラリカラムフェラルで得られる一般的な利点をまとめています。

## 締めすぎの防止

過剰な締め付けは、カラムの破損やフィッティングの恒久的な破損につながり、リークの原因となるため、注意が必要です。Agilent UltiMetal Plus フレキシブルメタルフェラルは、カラムの周囲の圧迫によるカラムの破損を低減できるように設計されています。このフェラルは、表面が不活性化されたステンレス製フェラルで、堅牢で不活性な、リークのない接続を実現します。Swagelok フィッティング、SilTite メタルフェラル、UltiMetal Plus フレキシブルメタルフェラルを締めすぎると、フィッティングスレッドが破損し、密閉できなくなることがあります。そうすると、費用のかかる機器の修理が必要となります。メーカーの説明書をよく読み、その手順に従って、フィッティングの破損に起因する慢性的なリークを避けるようにしてください。

リークのない接続を維持するためには、グラファイトフェラル、ポリイミド/グラファイトフェラル、注入口シール、O-リング、セプタムの適切な設置も重要です。こうしたやや曲がりやすいコンポーネントの適切な設置に関しては、過不足なく締められた (JTE) 接続が目標となります。ちょうどよいタイトな接続を「グッド」とすると、それよりもさらにタイトな接続は「ベター」ではありません。というのも、こうした曲がりやすい材質は設計仕様を超えると容易に破損し、リークがより早く、より頻繁に生じるおそれがあるためです。極端な例では、真鍮製の質量分析計トランスファーラインナットを繰り返し締めすぎると、ナット自体にひびが入り、トランスファーラインに恒久的なダメージが生じるおそれがあります。

Agilent セプタムナットは、上部に C-型のクリップがついています。このクリップは、セプタム設置時にナットアセンブリとともに回転しはじめる場所から 3/4 回転を超えて回してはいけません。セプタムナットを締めすぎると、繰り返し注入時にセプタムの芯抜けが生じ、それが分析中のセプタムのリークにつながります。セプタムナットも、適度な締め加減が求められるフィッティングの 1 つです。

表 1. フェラル材質の選択に関する特性

| 要件                      | グラファイト | ポリイミド/<br>グラファイト | フレキシブル<br>メタル |
|-------------------------|--------|------------------|---------------|
| 低トルクが必要、<br>手締めナットとの適合性 | X      | X                |               |
| 低コスト                    | X      |                  |               |
| フェラルの再使用                | X      |                  |               |
| 壊れにくさ                   |        | X                | X             |
| 不活性                     |        |                  | X             |
| リークがないこと                |        | X*               | X             |
| 350 °C を超える高温           | X      |                  | X             |
| 質量分析インタフェースに推奨          |        | X                |               |
| CFT 装置に必要               |        |                  | X             |
| フェラルを正確な位置に設置           |        |                  | X             |

\* セルフタイトカラムナットの使用時には締めすぎに注意すること。

## GC 接続のチェック

設置およびメンテナンス直後に、すべてのフィッティングのリークチェックを実施することを推奨します。また、使用中にも定期的にチェックするとよいでしょう。アジレントでは、空気中で濃度 0.0005 mL/min のヘリウムリークを検知できるハンドヘルド型リークディテクタを提供しています [4]。ハンドヘルド型リークディテクタは、GC オープン内部や外部のリークを迅速に特定するのにきわめて役立ちます。常にリークディテクタを使用し、カラムやフィッティング、ガスポンペを交換するたびにリークをチェックすることをおすすめします。システムのトラブルシューティングの際には、まずリークの可能性を調べるとよいでしょう。スヌープ (石鹼水溶液) の使用は避けてください。GC 流路に逆流し、クロマトグラフィー結果に深刻な影響を及ぼすおそれがあります。場合によっては、カラムの恒久的な破損につながることもあります。

そのほかのきわめて役立つ資料としては、Agilent 7890 シリーズ GC トラブルシューティングマニュアルがあります。このマニュアルの 126 ページでは、「リークのチェック」について詳しく説明しています [5]。アジレントのウェブサイトでは、7890 GC の機器ソフトウェアベースのリークチェックツールを説明するビデオをご覧ください [6]。

## GC/MS のリークチェック

バキュームゲージやイオンゲージを機器と一緒に注文すれば、一般的な GC/MS の使用条件での真空圧力をモニタリングするのに役立ちます。Agilent 5977 シリーズ GC/MS 用のイオンゲージキットも提供しています [8]。バキュームゲージは、機器の真空 (MS) 側または加圧 (GC) 側で生じる可能性のあるリークを特定するのにきわめて役立ちます。30 m × 0.25 mm, 0.25 μm GC カラムで流量が 1.0 mL/min のシステム保持真空の場合、一般的な真空数値は  $10^{-5}$  または  $10^{-6}$  Torr の範囲です。MSD がキャップおよび排気されている場合、リークがなければ、真空数値は通常、 $10^{-6}$  または  $10^{-7}$  Torr の範囲に低下します。真空ポンプが比較的すぐにこのレベルに到達しない場合は、MS のどこかにリークが生じている証拠です。パージベントを閉め、トランスファーラインフィッティングを適切に設置し、真空側プレートのラージ O-リングの位置が正しいことを確認してください。

チューニング選択タブでは、ソフトウェアを用いた空気および水のパフォーマンスチェックを利用できます。このチェックは、キャリブラントで見られるイオン 69 と比較して、空気中で一般的に見られる分子の GC/MS イオントレースを調べるものです。イオン 18 (水)、28 (N<sub>2</sub>)、32 (O<sub>2</sub>)、44 (CO<sub>2</sub>)、69 (オートチューンの際に使用する PFTBA の一般的なベースピーク) がすべてモニタリングされます。69 ピークに対する窒素 (28) レベルが 10 % を超える場合は、システムの排気の時間が不足しているか、空気リークが生じていることが考えられます。空気リークでは通常、窒素と酸素の比率が 4:1 になります。水 (18) も一般的に存在し、特にシステムベント後やシステムが周囲大気にさらされたあとでよく見られます。平衡化したリークのないシステムの場合、窒素 (28) が 10 % を大きく下回り、酸素 (32) が窒素のシグナルのおよそ ¼ になるはずですが、水 (18) については、N<sub>2</sub> (28) ピークよりも小さくなるのが理想的です。

GC/MS におけるリークのトラブルシューティングは、消去法的に進められるプロセスです。トラブルシューティングの際には、リークが生じる可能性のある部位をひとつひとつ調べていきます。リークを特定するには、プラスチックチューブを備えたスプレー缶を用いてフルオロカーボン (1,1,1,2-テトラフルオロエタン、イオン 69 および 83 など) やアルゴン (イオン 40) をフローに注入する手法が有効です。リークが疑われるポイントで短くスプレーし、マニュアルチューンで適当なイオンをモニタリングすれば、リーク箇所を効果的に特定することができます。

チェックの際のキーポイントは、オープンなトランスファーライン接続、セプタムナット、カラムナット、MS の真空プレートのラージ O-リングです。リーク箇所が特定されたら、セプタム設置やカラム接続のやり直し、真空プレートの O-リングのクリーニング、プレート上の溝への O-リングの設置のやり直しなどにより、リークを改善することができます [7]。

## リークを最小限に抑える革新技術

図 2 は、通常に動作しているシステムにおける空気および水チェックの全イオンクロマトグラムを示しています。このケースでは、トランスファーラインと注入口フィッティングにセルフタイトカラムナットを設置しました。このカラムナットでは、いずれのカラム接続でもショートポリイミド/グラファイトフェラルを使用し、リークのない密閉を実現します。300 回を超える熱サイクル後でも、フィッティングを締め直す必要はありません [9]。このカラムナットを使えば、オープン加熱サイクル後に、注入口や質量分析計トランスファーラインの接続を締め直す必要がなくなります。また、Agilent セルフタイトカラムナットを用いてリークのない接続を実現する際には、超低トルクが求められるため、このナットは、レンチを使わず指のみで締めるように設計されています。そのため、締めすぎやフィッティングの損傷といったリスクが回避されます (図 3)。

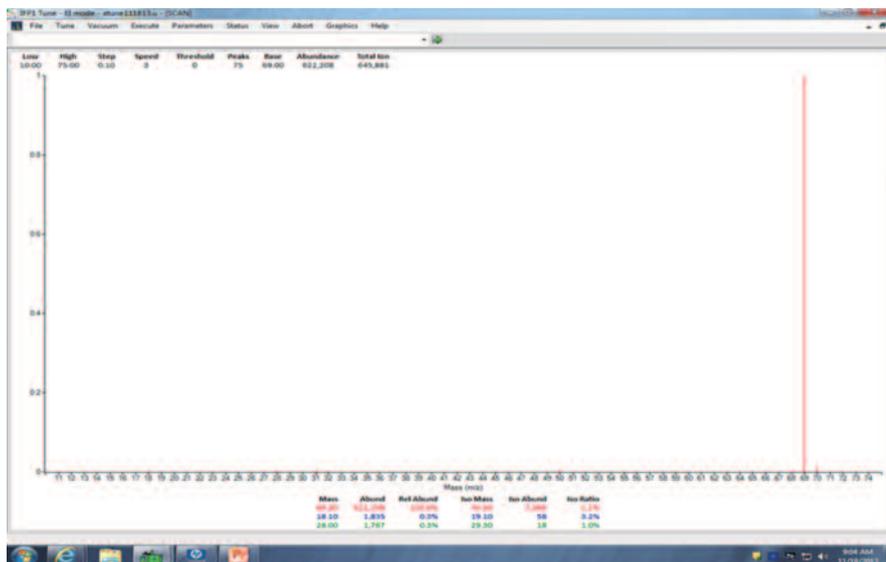


図 2. 空気および水チェックの例



図 3. トランスファーラインと注入口フィッティングに設置したセルフタイトカラムナット

## 結論

リークのない GC および GC/MS を実現するツールや消耗品、ベストプラクティスを用いれば、システムの性能と生産性を高めることができます。Agilent UltiMetal Plus フレキシブルメタルフェーラルは、堅牢でリークのないカラム接続に加えて、サンプル流路にあるフィッティングの表面不活性も実現します。標準的なショートポリイミド/グラファイトフェーラルを用いた革新的な Agilent セルフタイトカラムナットを使えば、繰り返しの加熱サイクル後でも、質量分析計トランスファーラインなどの GC カラムフィッティングの締め直しが不要になります。この新しいフィッティングは、注入口、検出器、質量分析計トランスファーライン接続でショートポリイミド/グラファイトフェーラルのみを使用するという利点も備えています。

この技術概要で説明したベストプラクティスに従い、以下で紹介する参考文献にアクセスすれば、GC および GC/MS において、空気リークの可能性がある場所やリークが生じている箇所を特定し、迅速にリークを改善および予防するのに役立ちます。最高の結果を得るための大原則は、フィッティング、セパタム、O-リングの接続が過不足なく締められた (just-tight-enough : JTE) 状態に調節することです。

## 参考文献

1. Anon. Agilent 7890 Series GC Site Preparation Checklist, Revision 1.6. Agilent Technologies, Inc. Publication number G3430-90001 (14 November, 2013).
2. Anon. Agilent Gas Clean Filter User Manual. Agilent Technologies, Inc. Publication number 5973-1528 (2012).
3. Anon. Agilent ferrule selection. Agilent Technologies, Inc.
4. Anon. Agilent G3388B Leak Detector Operation Manual. Agilent Technologies, Inc. Publication number G3388-90005 (2012).
5. Anon. Agilent 7890 Series GC Troubleshooting Manual. Agilent Technologies, Inc. Publication number G3430-90053 (2013).
6. Anon. GC Leak Check Video. Agilent Technologies, Inc.
7. Anon. The right connections make all the difference. Brochure, Agilent Technologies, Inc. Publication Number 5991-3155EN (2014).
8. Anon. Agilent 5977 Series MSD Operation Manual (G3397B Ion Gauge Controller Kit). Agilent Technologies, Inc. Publication number G3870-90003 (2013).
9. K. Lynam “Proof of Long-Term, Leak-Free Performance for a Novel Self-tightening GC Column Nut” Application note, Agilent Technologies, Inc. Publication number 5991-3612EN (2013).

[www.agilent.com/chem/jp](http://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. 2014

Printed in Japan

January 23, 2014

5991-3899JAJP



**Agilent Technologies**