



Agilent EI GC/MS 機器でのヘリウムから水素へのキャリアガス
切り替え

ユーザガイド

注意

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

本マニュアルの内容は米国著作権法および国際著作権法によって保護されており、Agilent Technologies, Inc. の書面による事前の許可なく、本書の一部または全部を複製することはいかなる形態や方法（電子媒体への保存やデータの抽出または他国語への翻訳など）によっても禁止されています。

マニュアル番号

5994-2312.JAJP

発行

第2版 2022年10月

Printed in USA

Agilent Technologies, Inc.
5301 Stevens Creek Blvd.
Santa Clara, CA 95051

保証

このマニュアルの内容は「現状有姿」提供されるものであり、将来の改訂版で予告なく変更されることがあります。Agilent は、法律上許容される最大限の範囲で、このマニュアルおよびこのマニュアルに含まれるいかなる情報に関しても、明示黙示を問わず、商品性の保証や特定目的適合性の保証を含むいかなる保証も行いません。Agilent は、このマニュアルまたはこのマニュアルに記載されている情報の提供、使用または実行に関連して生じた過誤、付随的損害あるいは間接的損害に対する責任を一切負いません。Agilent とお客様の間に書面による別の契約があり、このマニュアルの内容に対する保証条項がここに記載されている条件と矛盾する場合は、別に合意された契約の保証条項が適用されます。

技術ライセンス

本書で扱っているハードウェアおよびソフトウェアは、ライセンスに基づき提供されており、それらのライセンス条項に従う場合のみ使用または複製することができます。

権利の制限

米国政府の制限付き権利について: 連邦政府に付与されるソフトウェアおよび技術データに係る権利は、エンドユーザーのお客様に通常提供されている権利に限定されています。Agilent は、ソフトウェアおよび技術データに係る通例の本商用ライセンスを、FAR 12.211 (Technical Data) および 12.212 (Computer Software)、並びに、国防総省に対しては、DFARS 252.227-7015 (Technical Data -Commercial Items) および DFARS 227.7202-3 (Rights in Commercial Computer Software or Computer Software Documentation) の規定に従い提供します。

安全にご使用いただくために

注意

注意は、取り扱い上、危険があることを示します。正しく実行しなかったり、指示を遵守しないと、製品の破損や重要なデータの損失に至るおそれのある操作手順や行為に対する注意を促すマークです。指示された条件を十分に理解し、条件が満たされるまで、注意を無視して先に進んではなりません。

警告

警告は、取り扱い上、危険があることを示します。正しく実行しなかったり、指示を遵守しないと、人身への傷害または死亡に至るおそれのある操作手順や行為に対する注意を促すマークです。指示された条件を十分に理解し、条件が満たされるまで、警告を無視して先に進んではなりません。

目次

はじめに	5
ヘリウム使用削減の手法	6
水素キャリアガスへの切り替え準備	7
水素キャリアガスへ切り替える際の安全上の注意点	8
水素をキャリアガスとして使用する場合の供給源	10
高圧シリンダ	10
水素ジェネレータ	10
水素キャリアガス用機器の配管	11
GC へのキャリアガス	11
切り替えに必要な MS イオン源コンポーネント	14
切り替えに必要な MS イオン源の変更	14
HydroInert イオン源	14
カラムとメソッド条件の選択	18
水素用 MS ポンプ能力	18
カラムとメソッド条件の選択	19
はじめに	19
カラム切り替えへのシンプルなアプローチ	20
カラム寸法	21
流量カリキュレータツール	23
メソッドトランスレータ	25
水素キャリアガスでのスタートアップ	28
高いスペクトルバックグラウンド	28
S/N 比の低下	28
イオン源のコンディショニング	30
性能について予測されること	32
S/N 比	32
スペクトル忠実度	32
その他の留意点	34
まとめ	34

はじめに

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) 機器は、食品安全性、環境、法医学、石油化学などの分野で、さまざまな種類の重要な分析に使用されています。以前から、ヘリウムはキャリアガスとして、GC/MSに推奨されています。ヘリウムは、クロマトグラフプロセスで成分の不要な反応を最小に抑える高分離能での分離に役立つクロマトグラフィー特性を持った不活性ガスです。また、感度の点からも、ヘリウムは電子衝撃 (EI) MSでの使用に最適です。NISTなどのリファレンスライブラリに含まれるスペクトルの大部分は、ヘリウムキャリアガスとともに取り込まれます。

近年、ヘリウムの入手が困難になり、価格の高騰が繰り返されていたため、GC/MSのユーザーは、代替となるキャリアガスへの変更を検討するようになりました。MSを搭載していないGCでは、数種類のキャリアガスの使用に成功しています。水素、窒素、アルゴンは（メタンの有無に関係なく）すべて使用できます。しかし、EI GC/MSにおける実用的な代替キャリアガスは水素だけです。水素は、ヘリウムと比べて、分析速度の点で優れたクロマトグラフィー特性を持ちますが、その反応性のため、多少の制限があります。水素もEI MSに対応していますが、その反応性と低い感度に起因するデメリットもあります。

一般的に、GC/MS分析ではヘリウムが常に最適な選択肢です。ヘリウムが手頃な価格で手に入るなら、明らかにヘリウムが推奨されます。しかし、それができない場合は、水素の使用も考えられます。本書の目的は、Agilent EI GC/MSシステムのユーザーが、水素を分析のキャリアガスとして使用できるかどうか、また移行を成功させるにはどのような検討事項と手順が必要かを判断できるようにすることです。

ヘリウム使用削減の手法

水素キャリアガスへのメソッドの切り替えを決定する前に、まず、ヘリウム使用を削減する手段を検討してみることを強くお勧めします。削減するテクニックの多くは実装が簡単で、その結果、ヘリウムの使用率が大幅に削減される可能性があります。水素への切り替えを進める場合でも、切り替え期間中、水素を使った新しいメソッドを開発、検証しながら、ヘリウムを節約するためにヘリウム使用の削減手順を使用することができます。

本書で説明する切り替え手段は主要な手段の一部にすぎません。ヘリウム使用削減テクニックに関する包括的な情報については、[Agilent.com](https://www.agilent.com) の代替キャリアガスソリューションウェブサイト を参照してください。

注意

アジレントは GC のガス供給を停止することはお勧めしません。真空になった GC/MSD が GC 注入口やカラムから、高温のイオン源や四重極に空気を吸い込み、MS に損傷を与える可能性があるからです。

切り替え中のガス流量の設定は、以下の手法の使用をお勧めします。

- **ガスセーブモード** - 大半の GC/MS システムは、スプリット/スプリットレス (SSL) またはマルチモード (MMI) 注入口のどちらかを使用しています。一般にカラム流量は非常に小さく、通常、約 1 mL/min です。カラム流量に加えて、セプタムパージもあり、こちらは通常 3 mL/min です。スプリットベント流量はデフォルトで 50 mL/min の割合に固定されていますが、アプリケーションによって大きく異なり、スプリット注入の間と、スプリットレス注入の最後には極めて高くなる場合があります。ガスセーブパラメータを使って、スプリット注入またはスプリットレス注入完了後のスプリット流量を 20 mL/min に削減することが可能です。その後のスプリット流量は、注入中を除き、常に 20 mL/min に保たれます。多くの場合、ガスセーブを使用するだけで GC/MS システムが使用する総流量を 50 % 以上削減することができます。
- **ヘリウム使用量の確認** - アジレントは、複数のシステムでヘリウムを使っているラボに対し、ヘリウム使用量の監査およびリークチェックを定期的実施することを推奨しています。各システムのヘリウム使用量を記録し、すべてのシステムの総流量を計算します。この値を、ヘリウムの供給元シリンダからヘリウムが使用される割合と比較します。例えば、あるラボでヘリウムを消費する機器すべての流量の合計が 500 mL/min で、供給元シリンダのヘリウム容量が (STP で) 8,000 L である場合、シリンダは約 10~11 日間、持つはずですが、このシリンダを 5 日ごとに交換しなければならない場合には、システムをチェックして、リークはないか、知らないところで消費されていないかを確認する必要があります。監査を実施しているラボ、特に大規模なヘリウム分配マニホールドを使用しているラボの場合、かなり節約できることがよくあります。1 つの例として、アジレントはデラウェア州ウィルミントンの施設で監査の実施後、ヘリウムの消費量を 40 % 削減することができました。
- **プログラム可能なキャリアガス切り替えスイッチ** - 一部の GC/MS システムは常時使用されているわけではなく、かなりの時間スタンバイ状態になっていることがあります。このようなシステムのために、アジレントはプログラム可能なキャリアガス切り替えスイッチを用意しています。この装置は Agilent 8890 および 7890 GC 用のオプションで、GC/MS が使用されていないときに、スタンバイ時のガスを窒素キャリアガスへ自動的に切り替える機能を提供します。GC/MS の使用を開始しようとする、再びヘリウムがキャリアガスとして供給されるよう、スイッチが切り替えられます。システムから窒素が除去され、使用できるようになるまでには、通常、15~30 分かかります。ガスの切り替え時間はプログラムで制御できるため、例えば、金曜日の夜にシステムを窒素に切り替えて、月曜日の朝、GC/MS が必要になる 30 分前にヘリウムへ自動的に戻すことができます。これにより、急な使用要請にも対応できるように機器を準備しながら、ヘリウムの消費を大幅に抑えられます。

水素キャリアガスへの切り替え準備

一般的に、最適化の必要性が少ないメソッドで測定するのは次のような分析対象物です。

- PAH や炭水化物、その他の反応性の低い化合物
- 高濃度で分析されるもの
- スプリット注入で分析されるもの
- 誘導体化されたもの

一般的に、最適化の必要性が高いメソッドで取り扱われるのは、次のような分析対象物です。

- 不安定な化合物
- 水素と反応する化合物
- 微量濃度で分析されるもの

どのメソッドを採用するかにかかわらず、少なくとも多少の変更は必要です。したがって、SOPに必要な更新を行い、メソッドバリデーションをするための時間を取らなければなりません。

使用するキャリアガスが水素の場合とヘリウムの場合との違いを認識することが重要です。メソッドの適応、最適化、潜在的な問題の解決に時間を割り当てる必要があります。

EI GC/MS のキャリアガスをヘリウムから水素に切り替える場合に検討すべき点がいくつかあります。

これ以降のセクションでは、注意を必要とする次のような分野について検討します。

- 水素の安全性
- 水素の供給源
- 水素用配管
- GC/MSD および GC/TQ ハードウェアの変更
- 新しいクロマトグラフィー条件の選択
- 水素を使ったスタートアップ
- ノイズの増加に伴う S/N 比低下 (2 分の 1 から 5 分の 1 以上) の可能性
- 一部の化合物についてはスペクトル比とアバンダンス比の変化
- 一部の分析対象物については活性および反応性

水素キャリアガスへ切り替える際の安全上の注意点

ガスを取り扱う際に、まず検討すべき最重要事項は安全性です。ヘリウムは不活性ガスであるため、懸念される特性は比較的少なく、懸念事項の多くが、高圧シリンダの適切な取り扱いと、狭い空間で使用した場合の窒息の可能性に関連しています。

水素の場合、これに可燃性の問題が加わります。そのため、Agilent GC/MS システムで水素を使用する際の安全面を十分に理解しておく必要があります。安全性について詳しくは『GC/MS 向けアジレント水素安全マニュアル』（ドキュメント番号G7003-90053）を参照してください。

GC/MS に水素キャリアガス配管を接続して使用する前に、安全マニュアル全体に目を通して理解する必要があります。以下は、このマニュアルに記載されている水素に対する主な懸念事項を抜粋したものです。

- GC キャリアガスや検出器の燃料ガスとして、またはオプションの JetClean システムで水素を使用する場合は潜在的な危険性が存在します。
- 水素をキャリアガスまたは燃料ガスとして使用する場合には、水素ガスが GC オープンに流れ込み、爆発の危険が生じる可能性があることに注意してください。そのためには、すべての接続が完了するまで、必ずガスの供給を停止してください。また、水素ガスが機器に供給されているときには、注入口および検出器カラムフィッティングがカラムに接続されているか、または常時キャップで蓋がされていることを確認してください。
- 水素は可燃性です。密閉空間でリークが発生した場合、火災や爆発の危険性が生じる可能性があります。水素を使用したアプリケーションでは必ず、機器を動作させる前に、すべての接続、ライン、バルブでリーク試験を行ってください。機器で作業をする前には必ず、水素の供給源で供給を遮断してください。
- ラボ内に水素が蓄積するのを防ぐため、水素を扱う注入口のスプリットベントポートとセプタムパージポートは、陰圧のラボベントシステムに接続する必要があります。水素をキャリアガスとして使用している GC が複数あるラボでは、これは特に重要です。

水素には爆発する可能性だけでなく、他にも危険な特性があります。

- 水素は可燃濃度範囲が広く、大気圧では、4~74.2%の容積濃度で可燃です。
- 水素の燃焼速度は、あらゆるガスの中で最高です。
- 水素は非常に小さなエネルギーで発火します。
- 水素を高圧状態から急激に膨張させると、自然発火することがあります。
- 水素は、明るい光の下では目に見えない無色炎を出して燃えます。

水素の安全性マニュアルには、GC および MS の安全な操作に関する情報が詳しく記載されています。必要なあらゆる安全対策やあらゆる操作パラメータを守ることで、Agilent 597Xx、7000X、および7010XシリーズのGC/MSシステムは、ヘリウムではなく、水素をキャリアガスとしても安全に動作することが可能です。

Figure 1 は Agilent の安全管理技術者からの公式文書です。そこには、Agilent 8890 GC の水素に対する安全機能についての説明が書かれています。Intuvo 9000 および 7890 GC についても同様の文書が用意されています。お客様の施設の安全管理担当者から要求された場合には、このような文書が役立つ可能性があります。

Agilent 8890 と 7890 GC、および MS システムの水素に対する主な安全機能の一部をご紹介します。

- **安全停止** - ガス圧力が設定値と異なる場合、爆発を防ぐため、バルブとヒーターがシャットオフされます。
- **流量制限フリット** - バルブが開いた状態で故障した場合、注入口フリットにより流量が制限されます。

- **オープンの ON/OFF シーケンス** - ヒーターを点ける前に、ファンによりオープンがパージされ、蓄積していた水素がすべて除去されます。
- **爆発テスト** - GC および MS は、爆発に備えて部品を収容できるように設計されています。
- **水素センサ (オプション)** - アジレントは GC 用にオプションで、水素センサアクセサリを用意しています。オープン内で水素のリークが検知された場合、水素センサは、危険な状況に陥る危険性を回避するために、システムをシャットダウンします。センサの利点は、以下のとおりです。
 - ガスクロマトグラフに内蔵
 - 潜在的なリークを早期に検出し、システムを安全なスタンバイ状態に移行
 - センサのキャリブレーション機能を内蔵し、長期にわたる信頼性を保証

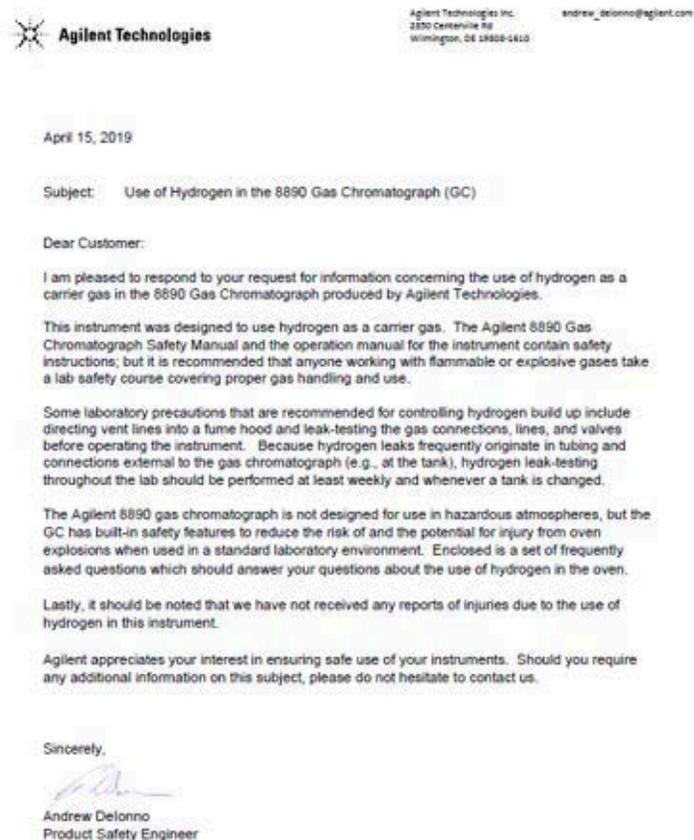


Figure 1. 8890 ガスクロマトグラフを水素キャリアガスで使用する場合の適合性に関する Agilent の安全管理技術者からの文書

水素をキャリアガスとして使用する場合の供給源

他のどのキャリアガスとも同様に、超高純度の水素だけを使用することが重要です。水素には、用途に応じて、数種類のグレードがあります。例えば、溶接グレードの水素には、水や酸素など不純物が多く含まれているため、キャリアガスとしての使用には適していません。

GC/MS システムに水素を供給する手法には主に次の 2 つがあります。

- 高圧ガスシリンダ
- 水素発生装置

高圧シリンダ

多くの場合、最初はシリンダの方が低コストで済みます。水素を評価するのが初めてで、ルーチン分析用に導入するかどうか未定の場合、水素を試用するにはシリンダが最も手軽であると考えられます。新しい水素キャリアメソッドの開発や試験の間は、シリンダを使用します。メソッドを決定したら、必要に応じて、そのメソッドの水素流量と圧力要件を満たす水素発生装置を選択します。

純度仕様が **99.9999 %** 以上で、酸素と水分の濃度が低い水素を使用してください。また、高純度水素アプリケーション用に設計されたシリンダレギュレータを使用してください。適切なレギュレータの選択については、ガス供給業者にお問い合わせください。

NOTE

ラボへの高圧水素シリンダの使用と設置は制限されている可能性があるため、シリンダやレギュレータを購入する前に、施設の安全管理担当者に確認するようにしてください。

水素発生装置

水素キャリアガスの供給には、水素発生装置も使用できます。水素発生装置は通常、シリンダより初期コストは高いですが、長期的にはより経済的である可能性があります。

シリンダと同様、ジェネレータにも、水素の純度仕様にに応じて、さまざまな種類があります。純度仕様が **99.9999 %** 以上で、酸素と水分の濃度が低いジェネレータのみを検討してください。水素発生装置を選択するときは、クロマトグラフィーメソッド、および水素発生装置の供給先となる同時稼働するすべての機器のニーズに、最大供給圧力と流量が適合していることを確認します。

水素発生装置には、次の便利な安全機能があります。

- 水素は必要な圧力でのみ生成される（**40 psi** など）
- 最大流量が制限される（**250 mL/min** など）
- 設定値圧力を維持できない場合は、自動的にシャットダウンされる
- ガスの最小格納量が常に決まっている（**40 psi** で **50 mL** など）

水素キャリアガス用機器の配管

GC へのキャリアガス

配管を変更する前に、GCとMSがオフになっていることを確認してください。機器に水素を供給する配管は清潔で、リークのないものでなければなりません。汚れた配管は深刻な汚染問題の原因となります。水素の配管には、クロマトグラフィーに適した品質のステンレスチューブとフィッティングが推奨されることが多く、使用が可能であれば、最良の選択となります。

NOTE

地域の規定、または社内ガイドラインに従わなければならないこともあります。

メソッド切り替えのために水素を評価している間は、銅チューブも使えますが、その場合、古い銅チューブはもろく、破損の可能性があるため、新品の1/8インチチューブを使う必要があります。アジレントは、GCでの使用に向けて洗浄された新品の1/8インチ銅チューブを販売しています（部品番号 5180-4196（50 フィート））。恒常的に水素を使用することが決まったら、ステンレス製チューブとフィッティングにシステムの配管を変更します。

配管が完了したら、GCをオフにしたまま、短時間、水素でシステムを加圧し、AgilentG3388A ガスリークディテクタなどのリークディテクタを使用して、すべての接続をチェックします。標準のGC/MSDの「空気および水のバックグラウンドリークチェック」では、外部への水素の大量リークを必ずしも見つけられるわけではないため、このステップは必須です。

水素発生装置の配管では、発生装置の出口とGCの間に水分トラップを挿入する必要があります。これは発生装置から供給される水素が水で汚染された場合に、GC EPC モジュールを保護するために必要です。

NOTE

水素発生装置は、定期的に点検サービスを受ける必要があります。問題を回避するには重要となります。

配管とカラムの設置がすべて完了し、システムがパージされ、低い温度の設定でGC/MSシステムが排気されたら、水、窒素、酸素のバックグラウンドレベルを測定します。

ベント/排気ライン

設置された各注入口のスプリットベントとセプタムパージベントは、8890、8860、および7890 GC の最上部にあります (Figure 2)。これらのベントは、陰圧のラボベントシステムに接続する必要があります。背圧の上昇は問題の原因となるため、十分大きな内径のチューブを使用します。セプタムパージ流量は通常、極めて小さいものですが (3 mL/min)、スプリットベント流量は数百 mL/min に達することもあります。

NOTE

ベントラインが長ければ長いほど、内径を大きくして、圧力の上昇を抑える必要があります。実際、長さ 2 m 以下のスプリットベントラインでは、外径 1/8 インチ×内径 1.65 mm の銅チューブも使用できます。ラインの長さがこれを上回る場合には、さらに内径の大きいチューブの使用を検討してください。



Figure 2. 設置された各注入口のスプリットベントとセプタムパージベントは、陰圧のラボベントシステムに接続する必要があります。

ロータリポンプの排気

ロータリポンプの排気は、陰圧のラボベントシステムに接続する必要があります。現在、ロータリポンプがこのように設定されていない場合には、バンプフィッティング、O-リング、チューブをご購入して接続してください。これらは Agilent から購入できます。

- バンプフィッティングへの 3/8 インチオス NPT (部品番号 G3170-80006)
- 1/2 インチチューブ 20 フィート (部品番号 G3170-60100)
- バンプフィッティング用 O-リング (部品番号 0905-1193)

その他の必要な部品は、Agilent GC および GC/MS 消耗品カタログから注文できます。

チューブを取り付けるときには、長さが 20 フィート (およそ 6 m) を超えないようにしてください。また、以下の点も確認してください。

- 制限がないこと
- ねじれがないこと
- 鋭角な曲がりがないこと
- オイルが溜まる可能性のある低い場所がないこと

Figure 3 に、キャリアガスに水素を使用する場合の配管図を示します。

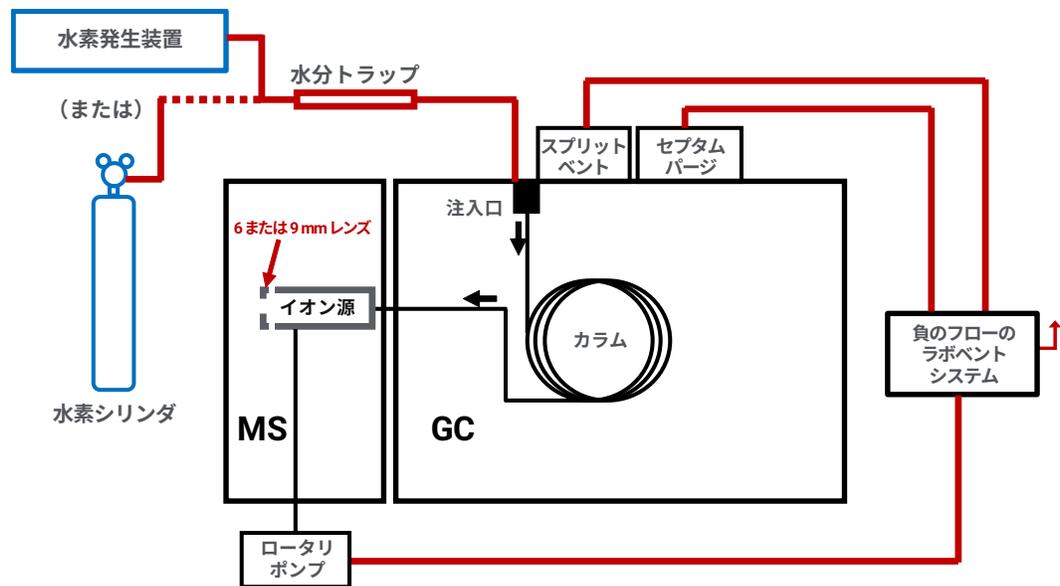


Figure 3. キャリアガスに水素を使用する場合の配管図

切り替えに必要な MS イオン源コンポーネント

切り替えに必要な MS イオン源の変更

GC/MSでキャリアガスをヘリウムから水素へ切り替える場合、通常、イオン源で変更を行い、性能を最適化する必要があります。変更の内容は、MSのモデルとイオン源のタイプによって異なります。現在、利用可能なオプションを以下にまとめます。

- Agilent 5977B/C GC/MSD、または Agilent 7010A/B/C トリプル四重極 GC/MS の超高感度イオン源 (HES)。変更は必要ありません。
- ステンレスまたは不活性イオン源 EI イオン源の Agilent 5975 シリーズ GC/MSD。ドロアアウトレンズを 9 mm (または 6 mm) に変更。
- イナートプラス (エクストラクタ) イオン源付き Agilent 5977/B/C GC/MSD または Agilent 7000C/D/E トリプル四重極 GC/MS。エクストラクタイオン源を Agilent HydroInert イオン源 (推奨)、またはイナート 9 mm (または 6 mm) エクストラクタレンズと交換。

水素キャリアガスへの変更起因する問題がいくつか認められています。その多くは当初、注入口かカラムにあると考えられていましたが、その後の経験で、注入口またはカラムに問題があるケースがある一方で、イオン源に関連していることもわかりました。この問題の原因は、熱、水素、イオン源の金属成分の存在によるイオン源内の反応です。金属成分が、水素化や脱塩素化のような反応のための触媒として働くことがあります。このような反応は、テーリング、イオン比やスペクトルの変化、検量線の直線性の問題の原因となりえます。

Agilent CrossLab は水素を使用したワークフローについての知識の伝授や、トラブルシューティングのヒントやコツの提供によってサポートします。アジレントのメソッド最適化サービスについては、販売店にお問い合わせください。

アジレントのエクストラクタ、イナート、およびステンレス製 EIMS イオン源すべてに、3 mm ドロアアウトレンズ (イナートおよびステンレス製イオン源)、または 3 mm エクストラクタレンズ (エクストラクタイオン源) が標準で付属しています。直径 3 mm というサイズはヘリウムキャリアガスには適していますが、水素に使用すると問題が発生する可能性があります。イオン源内の反応を引き起こす最も活性度の高い領域は、レンズの開口部周辺の金属です (ただし、他にも活性度の高い領域はあります)。したがって、開口部の直径を 9 mm に広げれば、問題は大幅に減少します。このために、アジレントは 6 mm と 9 mm のレンズを提供しています。9 mm レンズは、水素キャリアガスを使用するほとんどのアプリケーションに推奨されます。直線性、感度、ピーク形状、イオン源での反応のバランスがよく、全体的な性能が非常に高いためです。6 mm レンズは、高感度が必要な場合に適していますが、6 mm レンズでは活性度が少し高くなるため、まずは 9 mm レンズを使用することをお勧めします。

HydroInert イオン源

イオン源で 9 mm レンズを使用することでイオン源内の反応を抑えることはできますが、問題が完全に解決されるわけではありません。程度の差はありますが、影響を受けている化合物はまだ多数あります。このため、アジレントは新しいイオン源技術、Agilent HydroInert イオン源を開発しました。

HydroInert イオン源は、イオン源内の反応の問題に対処します。金属イオン源の部分については、触媒活性とテーリングを大幅に削減する独自の素材が使用されます。HydroInert イオン源は、まったく同じ接続を使用して、イナートプラス (エクストラクタ) イオン源の代わりに取り付けられます。

ニトロベンゼンは、水素が存在するイオン源で簡単に水素化される化合物の一例です。この水素化反応により、イオン源でニトロベンゼンからアニリンが生成されます。その結果、イオンの相対比が劇的に変化します。Figure 4 はこの問題と HydroInert の使用による改善を示しています。キャリアガスが水素で、HydroInert を使用しない場合、スペクトルは、ニトロベンゼン

ではなく、アニリンのスペクトルにより近いものになります。この問題は、9 mm エクストラクタやドロアウトレンズでも解決されません。HydroInert を使用しないと、 m/z 93 イオンの強度が大きすぎ、またテーリングします。 m/z 65 イオンでもテーリングが発生しています。HydroInert がなければ、ライブラリー一致スコア (LMS) は、NIST 20 ライブラリーのニトロベンゼンスペクトルに対してわずか 68 です。HydroInert を使用した場合、イオンの相対比は NIST 20 のヘリウムスペクトルの相対比にずっと近くなり、 m/z 93 と m/z 64 イオンのテーリングは大幅に削減されます。また、LMS はより適切な 94 になりました。

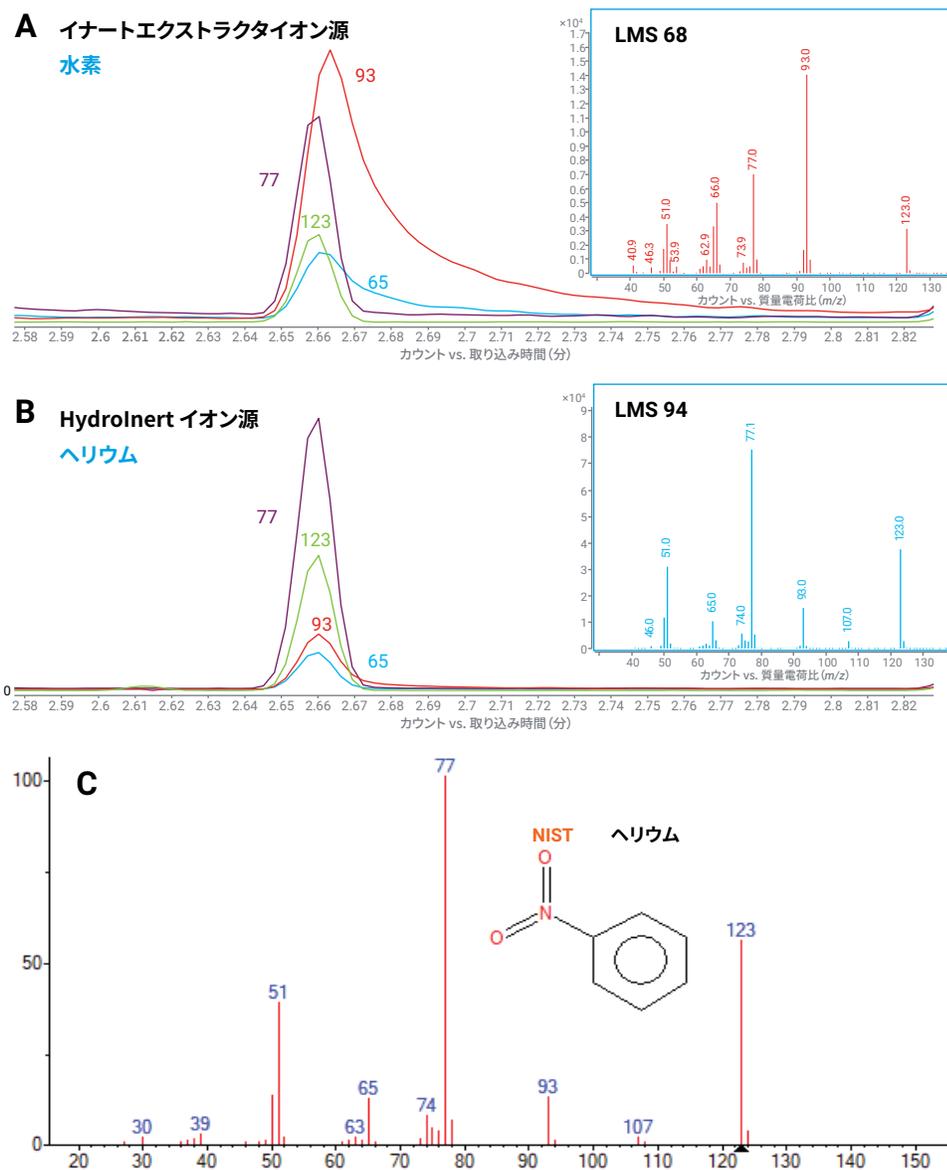


Figure 4. (A) 水素キャリアガス、Agilent イナートエクストラクタイオン源、および 9 mm レンズを使った主ニトロベンゼンイオンの抽出イオンクロマトグラム (EIC)。 (B) 水素キャリアガス、Agilent HydroInert イオン源、および 9 mm レンズを使った主ニトロベンゼンイオンの EIC。 (C) ヘリウムキャリアガスを使ったニトロベンゼンの NIST 20 ライブラリスpekトル

アジレントは、HydroInert イオン源での使用に向けた HydroInert の 6 mm および 3 mm エクストラクタレンズも用意しています。これらのレンズを使用すると成分の S/N 比 (SNR) が向上しますが、化合物によっては反応性が上がってしまう可能性があります。これらを選択する場合、推奨される 9 mm レンズと比べ、反応性の上昇がいずれかの分析対象物で問題になるかどうかを判断することが重要です。

HydroInert のリソース

以下は、HydroInert イオン源に関する詳しい情報へのリンクです。HydroInert 製品ページへの最初のリンクには、部品番号と価格情報が記載されています。HydroInert イオン源アセンブリー式 (5977 GC/MSD については部品番号 G7078-67930、7000 GC/TQ については部品番号 G7006-67930) をお勧めします。

- **HydroInert 製品ページ** (部品番号、価格、技術情報へのリンクが記載されています) :
<https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1007110>
- **HydroInert 技術概要** (HydroInert とその性能特性に関する詳しい説明) :
<https://www.chem-agilent.com/pdf/te-hydroinert-source-5994-4889ja-jp-agilent.pdf>
- **水素キャリアガスと HydroInert イオン源を用いた 5977 GC/MSD による EPA メソッド 8270 半揮発性有機化合物 (SVOC) :**
<https://www.agilent.com/cs/library/applications/an-svoc-hydrogen-carrier-gas-hydroinert-gcms-5994-4890ja-jp-agilent.pdf>
- **水素キャリアガスと HydroInert イオン源を用いた 7000E GC/TQ による EPA メソッド 8270 SVOC :**
<https://www.agilent.com/cs/library/applications/an-svoc-hydrogen-carrier-gas-hydroinert-7000e-gcms-5994-4891ja-jp-agilent.pdf>
- **水素キャリアガスと HydroInert イオン源を用いた Agilent 8697 ヘッドスペースサンプリングおよび 5977C GC/MSD による揮発性有機化合物 (VOC) :**
<https://www.agilent.com/cs/library/applications/an-voc-headspace-hydroinert-gc-msd-5994-4963ja-jp-agilent.pdf>
- **生産性と成果を向上 - HydroInert イオン源のための Agilent CrossLab メソッドとアプリケーションサービス :**
https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/flyer_method-application-services_5991-7028ja-jp_agilent.pdf

イナートプラス（エクストラクタ）、イナート、およびステンレス EI イオン源

前述のとおり、イナート 9 mm（または 6 mm）エクストラクタ、またはドロアアウトレンズの使用により、すべてではないとしても、多くの化合物で水素キャリアガスの問題が大幅に軽減されます。HydroInert イオン源が適用できない（イナートおよびステンレス EI イオン源）、またはエクストラクタにはあまりコストのかからないオプションが望ましいという場合には、表 1 にオプションの 9 mm および 6 mm レンズの部品番号が記載されています。問題が起こる可能性は化合物によって異なるため、ターゲットの分析対象物をすべて評価することが重要です。ターゲットとしていない未知化合物の同定に使用されるシステムや、農薬などの微量分析には、HydroInert イオン源をお勧めします。

一般に、6 mm レンズには、1.0 mL/min 未満の水素キャリアガスのカラム流量が適しています。1.0~1.4 mL/min の水素キャリアガスのカラム流量には、9 mm レンズが必要です。これ以上の流量でのデータ取り込みは推奨されません。

Table 1 エクストラクタ、イナート、ステンレス EI イオン源用レンズの部品番号（オプション）

	6 mm	9 mm
ステンレスドロアアウトレンズ	G3163-20530	*
イナートドロアアウトレンズ	G2589-20045	G3440-20022
エクストラクタレンズ	G3870-20448	G3870-20449

* ステンレス 9 mm ドロアアウトレンズはありませんが、9 mm イナートドロアアウトレンズ（部品番号 G3440-20022）をステンレスイオン源で使用できます。

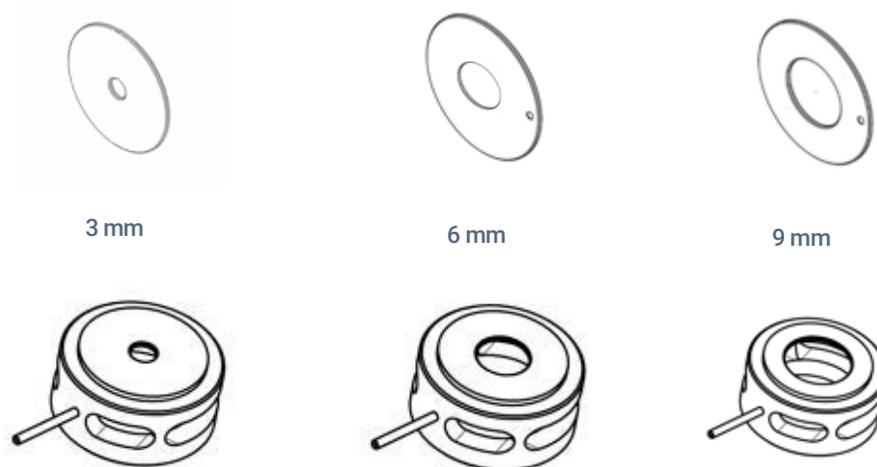


Figure 5. エクストラクタ、イナート、ステンレス EI イオン源に対応したドロアアウト / エクストラクタレンズ。水素キャリアガスでは、6 mm または 9 mm（推奨）を使用すること。

カラムとメソッド条件の選択

水素用 MS ポンプ能力

水素キャリアガスとともに使用するカラムとメソッド条件を選択する最初のステップは、システムが効果的に注入できる水素の流量を判断することです。水素へのポンプ能力はヘリウムの約半分です。これにより、使用できるカラムと流量の選択肢が制限されます。キャリアガスを水素へ切り替えるための GC/MS システムの選択では、拡散ポンプよりもターボポンプが好まれます。これはターボポンプのポンプ能力の方が大きく、カラム流量の柔軟性が高まるためです。Table 2 は、Agilent GC/MS システムでの水素流量の最適値、最大推奨値、最大値の一覧です。

Table 2 Agilent GC/MS システムで推奨される水素流量

	最適な流量 (mL/min H ₂)	最大推奨流量 (mL/min H ₂)	最大流量 (mL/min H ₂)
597Xx 拡散ポンプ	約 0.5	0.75	1.00
597Xx ターボポンプ	0.5~1.0	2.0	3.25
7000x/7010x	0.5~1.0	2.0	3.25
7200x/7250x	水素は使用できません		

カラム流量を確認しながら真空度をモニタリングするには、MS にイオンゲージがあると便利です。5 × 10⁻⁵ Torr を超える圧力となるカラム流量は避けてください。この圧力を上回ると、イオン源の性能が低下し始め、有益なデータが得られない可能性があります。

どのような場合でも、MS への流量が最大値を超えないようにしてください。メソッドで圧力パルス注入が使用される場合には、パルス時の最大カラム流量が、Table 2 の最大流量を超えないことを確認します。

リテンションタイムロッキング (RTL) を使用するメソッドでは、Table 2 の最大値を公称流量とするメソッドを作成しないでください。RTL では、リテンションタイムに合わせて流量を変える必要があるため、カラムやシステムが異なれば、ロッキング流量が最大流量を超えることがあります。この問題を回避するには、システムの最大流量を少なくとも 30 % 下回る流量の RTL メソッドを作成します。

カラムとメソッド条件の選択

概要

GC のキャリアガスとして水素を使う場合とヘリウムを使う場合には 2 つの大きな違いがあります。

- まず、水素の粘度はヘリウムよりも小さいため、水素で同じ流量を得るために必要な注入口圧力は大幅に低くなります。適切な注入口圧力 (5 psi 以上) を維持するためのカラムサイズと流量の設定値を選択し、カラム流量とリテンションタイムを正確に制御できるようにする必要があります。大気圧を下回る注入口圧力となる条件は絶対に避けてください。注入口のフローがシャットダウンされ、システム内に空気が流入して注入口ライナやカラムが損傷する可能性があるためです。
- 2つめの違いはクロマトグラフィー性能です。水素は分離能と分析速度の点で、ヘリウムよりも優れています。その原因は、主に **Van Deemter** 曲線の形状にあります。

以下に、システムの適切なカラムサイズを決定するために考慮すべき重要な要素をあげます。

- 1 GC/MSシステムでは、できれば定流量メソッドを使用してください。定圧メソッドとオープン温度プログラムを組み合わせて使用すると、イオン源へのカラム流量が変化するため、MS 性能に悪影響が出る可能性があります。
- 2 MS ハードウェアの水素用のポンプ能力を確認してください。拡散ポンプシステムでは 0.5~0.7 mL/min、ターボポンプシステムでは 0.5~2 mL/min の流量を使用してください。
- 3 最適な MS 感度と性能は 0.8~1.2 mL/min のカラム流量で得られます。ターボポンプを使用している場合は、この範囲内のカラム流量を使用してください。
- 4 注入口圧力は、分析が実行される温度範囲内で 5 psi 以上でなければなりません。25 °C の場合、上部ドアが開いているときや、オープンのヒーターがオフのときにキャリアガスのシャットダウンを回避するため、注入口圧力を 1 psi 以上にする必要があります。
- 5 ヘリウムに最適なカラム平均速度範囲は 20~40 cm/sec で、水素の場合は 30~55 cm/sec です。ヘリウムまたは水素の流量が小さすぎる場合、ピーク分離能は、大きすぎる場合よりもはるかに速く低下します。可能であれば、常に最小平均線速度以上となる条件で使用してください (Figure 6 on page 22 を参照)。

カラム切り替えへのシンプルなアプローチ

現在のヘリウムメソッドで 30 m × 内径 0.25 mm × 膜厚 0.25 μm のキャピラリカラムを使用している場合、次のステップに従って操作することで、水素切り替えメソッドを迅速にセットアップできることがあります。あくまで初期条件であり、必要に応じて後で変更が可能です。

- 1 現在のカラムと同じ固定相タイプでサイズが 20 m × 内径 0.18 mm × 膜厚 0.18 μm のカラムを購入します (DB-5ms、HP-5ms など)。ただし、30 m メソッドで 0.25 μm 以外の膜厚を使用している場合には、内径が 0.18 mm で、相比が現在のものに最も近いカラムをご使用ください。
- 2 MS が拡散ポンプを搭載している場合は、水素流量を 0.6 mL/min の定流量に設定します。MS がターボポンプ (推奨) を搭載している場合は、水素流量を 0.9 mL/min の定流量に設定します。
- 3 新しい温度プログラムを、現在のヘリウムメソッドと同じ条件に設定します (必要に応じて、この条件を最適化し、メソッドを高速化できます)。
- 4 ヘリウムメソッドが圧力パルス注入を使用し、MS がターボポンプを搭載している場合には、新しいメソッドのパルス圧力が、パルス中に 3.25 mL/min を上回らないようにパルス圧力を設定します。拡散ポンプはポンプ能力が不十分なため、パルス注入は推奨されません。
- 5 MS が高真空ゲージを搭載している場合は、圧力が 5×10^{-5} Torr を超えているかどうかを確認します。超えている場合は、 5×10^{-5} Torr を下回るまで流量を減らします。
- 6 溶媒の溶出時間は異なるため、メソッド用に新たな溶媒ディレイ時間を決定します。
- 7 後述のとおりシステムをコンディショニングした後で、標準溶液を分析し、分析対象物の新たなリテンションタイムを見つけます。

以下のセクションでは、切り替え後のメソッドを最適化するために調整できるパラメータを詳しく説明します。

カラムサイズ

GC/MS メソッドをヘリウムから水素キャリアガスへ切り替える場合、異なる寸法のカラムへの変更が必要になることがよくあります。これは水素の粘度がヘリウムよりも小さく、水素で同じ流量を得るために必要な注入口圧力は大幅に低くなるためです。

例えば、ヘリウムを使った GC/MS アプリケーションでは、30 m × 内径 0.25 mm × 膜厚 0.25 μm のカラムがよく使用されています。一般に、このようなカラムは水素には適していません。Table 3 に示すとおり、注入口圧力が不十分だからです。Table 3 は、室温 (25 °C) と 100 °C でキャリアガスにヘリウムと水素を使用した場合に、1.0 mL/min の流量を得るために必要な注入口圧力をカラムの寸法別にまとめたものです。

Table 3 ヘリウムと水素で 1.0 mL/min の流量を得るために必要な注入口圧力

カラムサイズ	ヘリウム、25 °C の場合の注入口圧力 (psi)	ヘリウム、100 °C の場合の注入口圧力 (psi)	水素、25 °C の場合の注入口圧力 (psi)	水素、100 °C の場合の注入口圧力 (psi)
30 m × 内径 0.25 mm	6.36	10.75	-0.56	2.40
60 m × 内径 0.25 mm	15.09	21.29	5.29	9.48
20 m × 内径 0.18 mm	18.47	25.39	7.57	12.22
40 m × 内径 0.18 mm	32.21	41.99	16.79	23.37

NOTE

30 m × 内径 0.25 mm のカラムで水素を使用した場合の注入口圧力は、オープン温度 100 °C では低く (2.4 psi)、室温では大気圧を下回るため使用できません。

60 m × 内径 0.25 mm のカラムの注入口圧力は許容範囲内であり、クロマトグラフィーによる分離に優れ、キャパシティが向上しますが、分析時間が長くなります。

水素で使用するには、20 m × 内径 0.18 mm のカラムが一般的な選択肢です。注入口圧力は許容範囲内で、クロマトグラフィー分離能も 30 m × 内径 0.25 mm のカラムと同等、多くの場合はそれを上回っています。サンプルキャパシティは内径 0.25 mm のカラムの約 3 分の 1 であるため、注入量の調整が必要になる場合があります。これらのカラムはメソッド開発の適切な出発点です。

Figure 6 は、窒素、ヘリウム、水素の Van Deemter 曲線を示しています。これは Y 軸に理論段数に相当する高さ (H) を、X 軸にキャリアガスの平均速度をプロットしたものです。特定のキャリアガスにおける最適なクロマトグラフィー分離能は、Van Deemter 曲線の最小値付近で得られます。

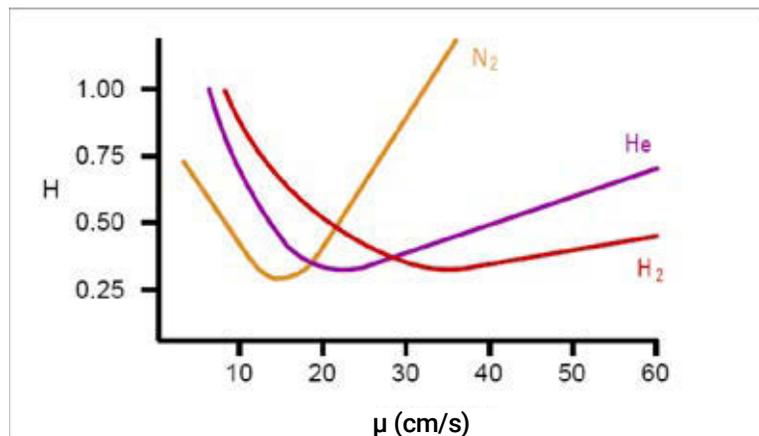


Figure 6. 窒素 (N₂)、ヘリウム (He)、および水素 (H₂) の Van Deemter 曲線

ヘリウムに最適なカラム平均速度範囲は 20~40 cm/sec で、水素の場合は 30~55 cm/sec です。しかし、水素の Van Deemter 曲線では、直線速度に伴う傾きの変化は比較的小さく、平均速度が最適値を超えても、分離能の低下はごくわずかでした。これは分析速度の最適化に有益です。

NOTE

ヘリウムまたは水素の流量が小さすぎる場合は、大きすぎる場合よりもはるかに速く効率が失われます。したがって、最小平均速度以上で運用することが重要です。

流量カリキュレータツール

新しいGCメソッドの開発を支援するために、アジレントは無料でダウンロードできるGC用カリキュレータを提供しています。新しいカラムを取り付けて水素を試す前に、このカリキュレータを用いて、カラムが適しているかどうかを判断することをお勧めします。このカリキュレータは以下のリンクから入手できます。

<https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1000081>

圧力/流量カリキュレータツールをFigure 7とFigure 8に示します。カラムの寸法、キャリアガスのタイプ、カラムの出口圧力、オープン温度を入力してから、平均速度を入力すると、注入口圧力と流量が表示されます。Figure 7では、平均速度35 cm/sec（青枠）を入力すると、最適に近い分離能が表示されますが、カラム流量と注入口圧力（赤枠）は異常に低くなっています。Figure 8で、注入口圧力を5.0 psi（青枠）とすると、直線速度が55.056 cm/s（緑枠）となり、これは許容範囲内です。この圧力では、出口流量と注入口圧力も許容できる値となります。

Parameter	Value
Length (m)	20.00
Inner Diameter (µm)	180
Film Thickness (µm)	0.18
Temperature (°C)	50
Inlet Pressure (gauge)	-2.175
Outlet Flow (mL/min)	0.279
Average Velocity (cm/s)	35.000
Outlet Pressure	0.000
Pressure Units	KPa @ psi @ bar
Split Vent Flow (mL/min)	0.000
Split Ratio (vent flow/col flow)	0.000 : 1
Holdup Time	0.35 min
Inlet Temp (°C)	175
Inlet Liner Flow	0.537
Liner Volume (µL)	900
Suggested Splitless	1.7 min
Carrier Gas	Hydrogen
Optimum velocity range (cm/s)	30 - 55

Figure 7. アジレントの圧力/流量カリキュレータを使用して、平均速度がほぼ最適値の35 cm/secに設定された20 m × 内径0.18 mm × 膜厚0.18 µmのカラムのクロマトグラフィー条件を決定

Parameter	Value
Length (m)	20.00
Inner Diameter (µm)	180
Film Thickness (µm)	0.18
Temperature (°C)	50
Inlet Pressure (gauge)	5.000
Outlet Flow (mL/min)	0.890
Average Velocity (cm/s)	55.056
Outlet Pressure	0.000
Pressure Units	KPa @ psi @ bar
Split Vent Flow (mL/min)	0.000
Split Ratio (vent flow/col flow)	0.000 : 1
Holdup Time	0.61 min
Inlet Temp (°C)	175
Inlet Liner Flow	0.845
Liner Volume (µL)	900
Suggested Splitless	1.1 min
Carrier Gas	Hydrogen
Optimum velocity range (cm/s)	30 - 55

Figure 8. アジレントの圧力/流量カリキュレータを使用して、20 m × 内径0.18 mm × 膜厚0.18 µmのカラムで、注入口圧力が5 psiのときのクロマトグラフィー条件を決定

このカリキュレータでは、その他にも、ホールドアップ時間や、入力されたライナ容量と注入口のライナ流量に基づいて計算されたスプリットレス時間など、有用な値を得られます。

また、パルス注入に使用できる最大圧力の計算にも、このカリキュレータを使用できます。高温の注入口で分析対象物が水素に反応する可能性があるため、パルス注入は検討する価値があります。また、パルス注入は分析対象物を注入口からさらに狭いカラムへ移動させるときにも役立ちます。Figure 9 は、ターボポンプシステムの最大許容流量 3.25 mL/min（青枠）であるときのパルス圧力（緑枠）の計算です。

Figure 9. 流量がターボポンプシステムの最大許容値 3.25 mL/min であるときのパルス圧力の計算

この例で使用されている条件では、カリキュレータは最大パルス圧力28psiを示します。注入口のライナ流量が大きくなるため、提示されるスプリットレス時間は半分以下になります。

流路が異なるため、流量カリキュレータを Intuvo GC 流量の評価に使用することはできません。流量を判断するには、Intuvo 測定ソフトウェアを使用する必要があります。

メソッドトランスレータ

ヘリウムから水素へ切り替える際に速度の向上を最適化するには、メソッドトランスレータが有用です。このツールは溶出順序と相対溶出時間を維持したまま、さまざまな条件セットを評価できるように設計されています。

メソッドトランスレータツールは、新しいカラムの場合や、同じカラムでパラメータが異なる場合のリテンションタイムを正確に予測するため、定圧メソッドに最適です。GC/MS で推奨されている定流量メソッドでは一部の分析対象物で溶出順序が逆転することがあります。しかし、それでもこのプロセスは非常に有益です。

メソッドトランスレータを使用するときには、以下の点を考慮してください。

- 別のカラムへの変更を検討する場合、カラムの液相の種類（DB-5、HP-5ms、Innowax など）は同じでなければなりません。
- このプロセスは、相比が同じカラムに最も適しています。新しいカラムで同じ相比が利用できない場合、最も近い比率のものを選びます。
- メソッドの速度を上げると、速度の増加ゲインに従って、オープン昇温速度も上昇します。オープンが新しい割合で昇温できるかどうかを必ず確認してください。できない場合には、システムが維持できるオープン昇温速度となるように、速度ゲインを小さくして調整します。
- MS ポンプシステムの条件に合う流量になるように前述の範囲に保ちます。

Figure 10 は、30 m × 内径 0.25 mm のカラムでキャリアガスをヘリウムから水素へ切り替えるときに、速度ゲインを2倍にした（つまり、新しいメソッドでのリテンションタイムがすべて、元のメソッドの約半分になる）場合のメソッドトランスレータによる評価を示しています。

この変換には、MS イオン源に対し、1.8 mL/min という比較的大きな流量が必要になるという難点があります。システムがターボポンプを搭載していればこれを利用できますが、感度が低下します。定流量が 1.8 mL/min の場合、分析中、およびオープンがオフのときの両方の注入口圧力も許容されます。

NOTE

MS のイオン源が HES（超高感度イオン源）である場合、この流量は高すぎます。

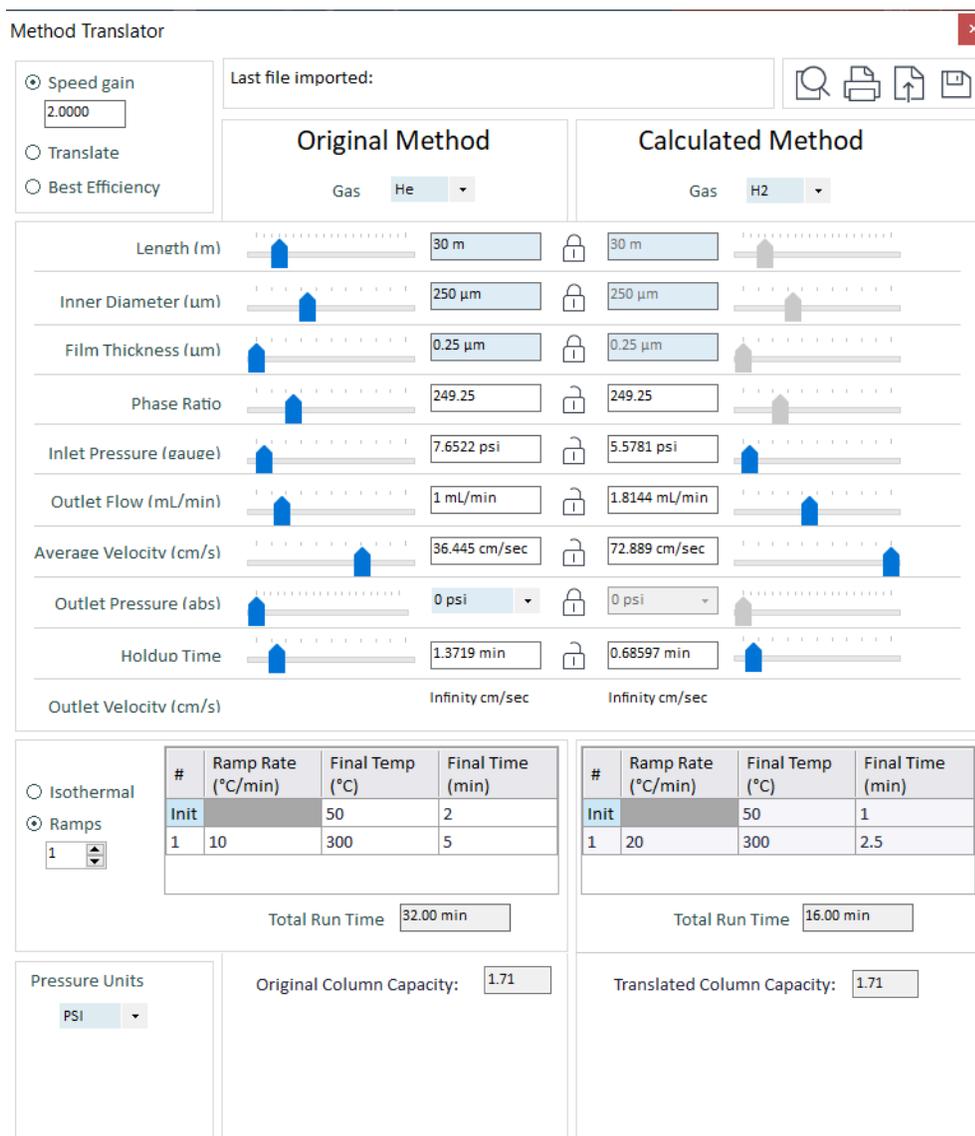


Figure 10. 30 m × 内径 0.25 mm カラムでキャリアガスをヘリウムから水素に切り替えるときに速度ゲインを 2 倍にした場合を評価したメソッドトランスレータツール

Figure 11 は、キャリアガスに水素を使用した 20 m × 内径 0.18 mm のカラムで、速度ゲインを 2.5 倍にした場合の変換を示しています。

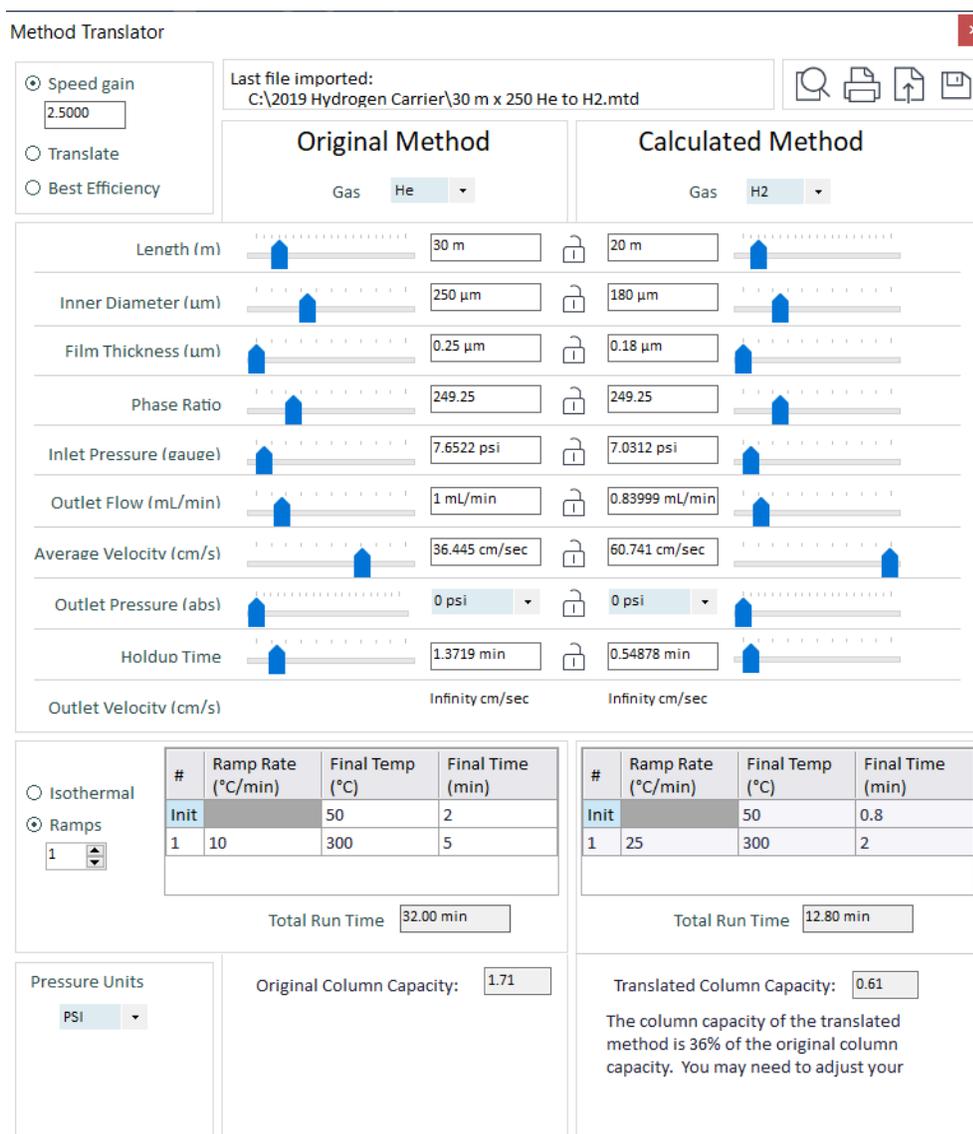


Figure 11. キャリアガスに水素を使用した 20 m × 内径 0.18 mm のカラムで、速度ゲインを 2.5 倍にした場合の変換

20 m × 内径 0.18 mm のカラムに切り替えると、望ましい範囲内の流量で速度ゲイン 2.5 を達成できます。ツールの右下隅には、変換後のカラムキャパシティが、元のカラムのわずか 36% であることが表示されています。このメソッドは、切り替えのための良い初期条件となります。

変換後の計算結果が GC では達成できない昇温速度の場合は、うまくいく（つまり、分析中にオープンが「Not Ready」にならない）昇温速度で前述の許容範囲内の値まで流量を増やします。

流路が異なるため、流量カリキュレータと同じく、メソッドトランスレータも Intuvo GC パラメータの評価には使用できません。流量の判断には、Intuvo 測定ソフトウェアを使用してください。

水素キャリアガスでのスタートアップ

まず、システムで以下の準備を行います。

- 機器に適切な水素供給装置を接続し、リークチェックを行います。
- イオン源に大きめの直径（9 mm を推奨）のドロアアウトレンズ、またはエクストラクタレンズをインストールします。
- カラムを選択、設置し、適切な流量を設定して、リークチェックを行います。
- 加熱ゾーン（注入口、トランスファーライン、イオン源など）をオフにして、1 時間以上、排気します。
- 加熱ゾーンをメソッド温度に戻し、1 時間、一定に保ちます。
- MS をチューニングします。

その後、システムを開始し、メソッドの確認を始めることができます。

スタートアップ時には、通常、次の 3 つの問題が見られます。

- 質量約 300 m/z までのイオンの大半がもたらす高いスペクトルバックグラウンド。
- S/N 比の低下に起因する MDL の悪化。
- 多くの化合物で顕著なテーリング。

高いスペクトルバックグラウンド

Figure 12 は、水素キャリアガスを使って取り込まれた典型的なバックグラウンドスペクトルです。このスペクトルは、300 m/z までのほとんどすべての質量でシグナルが観測されます。バックグラウンドは最初、非常に高いですが、イオン源が加熱されるにつれて、徐々に低くなっていきます。この高いバックグラウンドは、JetCleanで見られるように、活性の高い水素種がイオン源の内部をクリーニングした結果であると推定されます。バックグラウンドを軽減するための詳しい手順については、後述します。

S/N 比の低下

バックグラウンドが高いと、ベースラインノイズが増加し、分析対象物の S/N 比（SNR）が下がります。バックグラウンドが低下すると、ノイズも低下し、SNR が徐々に向上します。

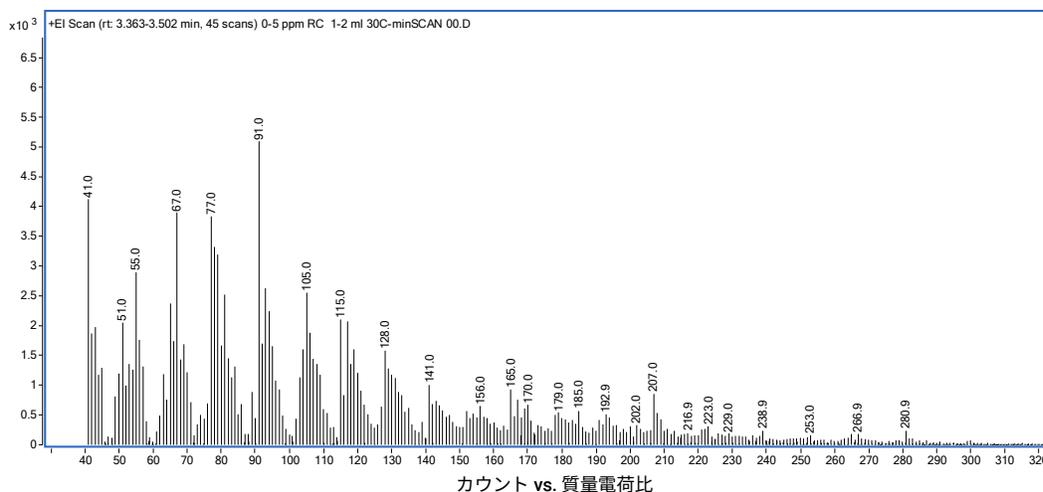


Figure 12. 水素キャリアガスを使った場合のバックグラウンドの質量スペクトル

一部の化合物の顕著なテーリング

3 つめの問題、多数の化合物に見られる顕著なテーリングを Figure 13 に示します。上のクロマトグラムは、ヘリウムキャリアガスで得られた 1 化合物あたり 5 ng の誘導体化していない依存性薬物の混合物の TIC です。一部の化合物は、その極性によりテーリングを示していますが、大半のピーク形状は許容範囲内です。

下のクロマトグラムは、キャリアガスを水素に切り替えた直後に得られた、同じ混合物の TIC です。フェンシクリジンのピーク形状（ピーク 9）は非常に良い形をしています。それ以外のピークは非常に小さく、多くが深刻なテーリングを示しています。

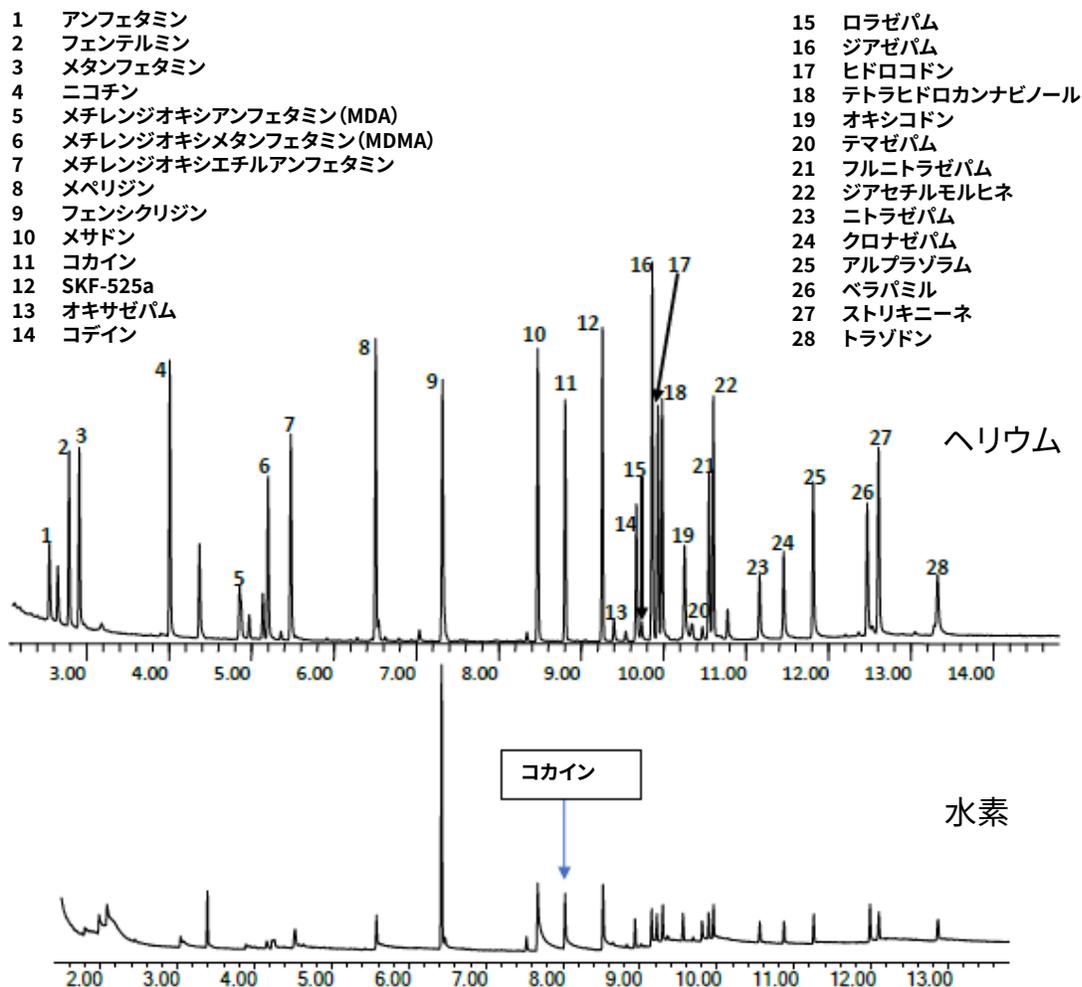


Figure 13. ヘリウムキャリアガス（上）とスタートアップ直後に水素キャリアガス（下）を使った薬物テスト混合物（1 化合物あたり 5 ng）の分析

水素クロマトグラムの TIC では、コカインピークに、ヘリウムキャリアガスでは見られない深刻なテーリングが見られます。このテーリングは、クロマトグラフィーによく見られるテーリングではありません。

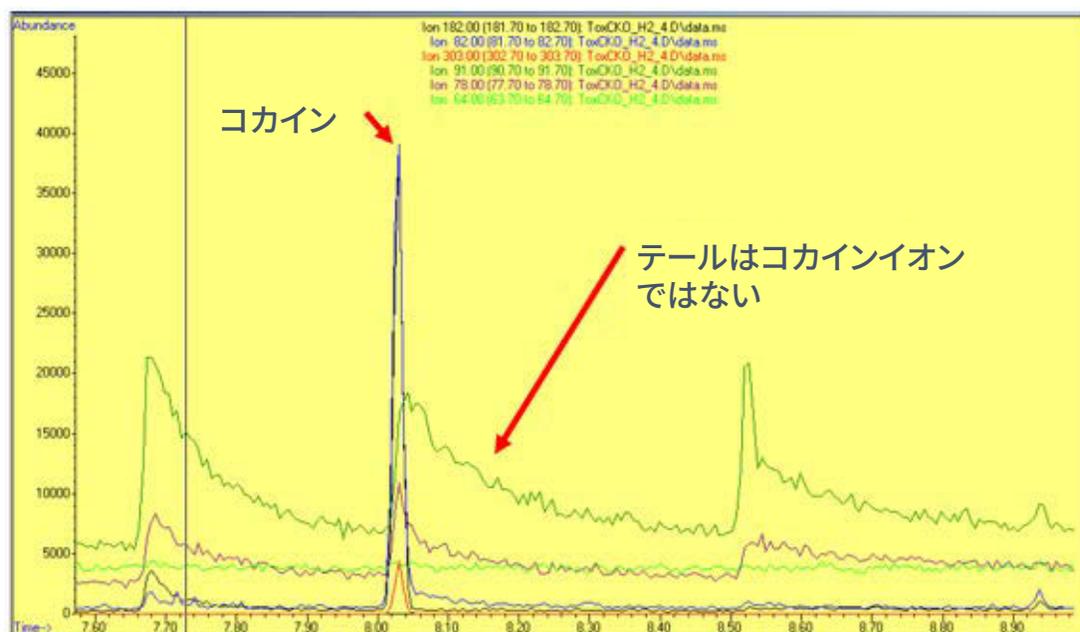


Figure 14. 水素キャリアガスの場合に Figure 13 (下) が示したコカインピークの EIC

Figure 14 は、 m/z 182 (黒)、82 (青)、303 (赤) での主コカインイオンの抽出イオンクロマトグラム (EIC) です。これらは見事なピーク形状を示しています。テールはコカインとは関係のないイオンで構成されていますが、 m/z 91 (緑) が最も顕著です。

Figure 13 と Figure 14 の水素キャリアガスクロマトグラムは、6 mm エクストラクタレンズを使って取得されたものです。このテーリングの影響は、6 mm レンズの方が、9 mm レンズを使った場合よりも顕著にみられます。ここでは、問題をはっきりと示すために 6 mm を使用しましたが、推奨されるのは 9 mm です。

この問題が見過ごせないのは明らかですが、幸い、このような問題を大幅に軽減する手段があります。

イオン源のコンディショニング

前述の 3 つの問題を軽減するには、一晩かけてイオン源をコンディショニングすることが重要です。以下のステップの実行をお勧めします。

- 1 純度 99.9999 % 以上の水素発生装置など、クリーンな水素を得られる良質の水素供給源を用意します。
- 2 使用しているポンプシステムに適した水素流量を維持します。
- 3 オプションの水素ドローアウトレンズ/エクストラクタレンズを使用します。まず、9 mm から始めます。最大感度が不十分である場合は、6 mm を試してください。
- 4 セットアップ、パーズ、排気の後、MS 取り込みプログラムに移動し、
 - a イオン源を最高温度 (通常は 350 °C ですが、確認してください) に設定します。
 - b EMV を 800 V に下げます。
 - c m/z 40 から 300 まで連続的にスキャンするようにプログラムを設定します。これにより、フィラメントがオンのままになります。コンディショニングでこれが重要となります。フィラメントは一晩中、オンのままにしておいてください。
- 5 翌朝、ピーク形状がはるかに良くなり、バックグラウンドもずっと低くなります。

- 6 イオン源の温度をメソッド値まで下げ、再調整して、サンプルをいくつか分析してみます。
- 7 フィラメントが焼き切れた場合に備えて、必ず予備を用意してください。その他すべてのGC/MSイオン源部品と同様、フィラメントも通常のオペレータが交換できる消耗部品です。

前述の手順は、6 mm ドローアウトレンズやエクストラクタレンズで有効です。クリーンなイオン源で 9 mm レンズを使う場合は、一晩中クリーニングする必要がなく、2~4 時間でコンディショニングできることがあります。バックグラウンドが低くなり、ピーク形状が向上するかどうかで判断してください。

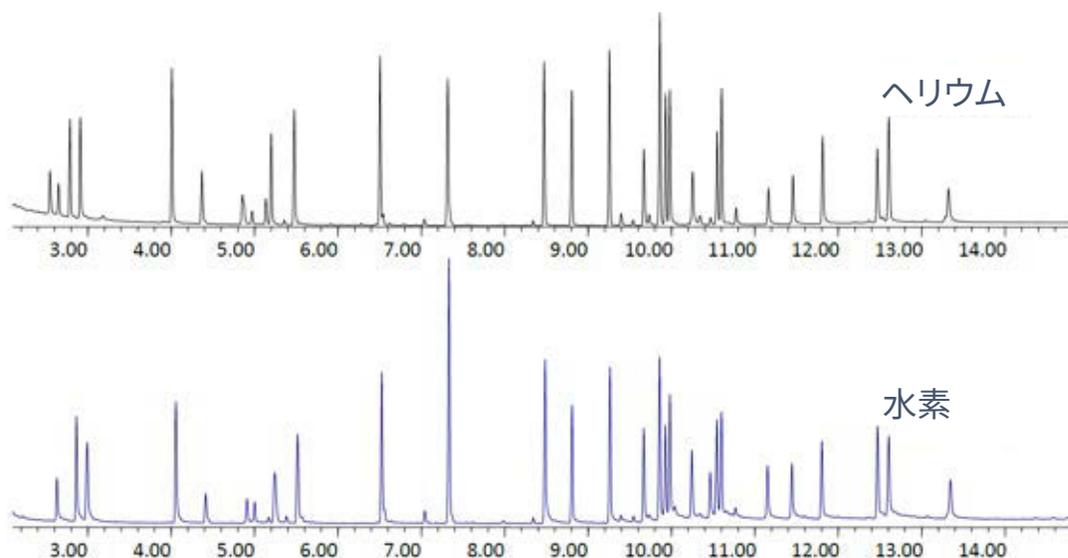


Figure 15. 一晩のコンディショニング後に、ヘリウムキャリアガス（上）と水素キャリアガス（下）を使った薬物テスト混合物（1 化合物あたり 5 ng）の分析

Figure 15 は、一晩のコンディショニングの結果、劇的な改善がみられ、高いバックグラウンド、高いノイズ、深刻なテーリングという 3 つの問題がすべて、大幅に軽減されたことを示しています。

性能について予測されること

S/N 比

水素キャリアガスでは、S/N 比が約2分の1から5分の1以下に悪化することがよくあります。これは化合物によって異なるため、水素メソッドで分析される対象化合物についてすべて確認することが重要です。

化合物の中には、低濃度で消失するものもあります。例えば、香料サンプルなどで検出される一部の窒素および酸素含有化合物（アルコール、アルデヒド、ケトン）がこれに該当します。

スペクトル変化

水素キャリアガスで得られたスペクトルの大半は、ヘリウムキャリアガスで得られたものと変わりませんが、例外は常にあります。重要な対象の化合物については、必ず参照スペクトルをチェックし、変化していないことを確認してください。

例えば、Figure 16 は、ヘリウムキャリアガスと水素キャリアガスを使って得られた、あるテスト混合物のクロマトグラムです。スペクトルの変化を評価するため、この混合物には、さまざまな種類の化合物が含まれています。

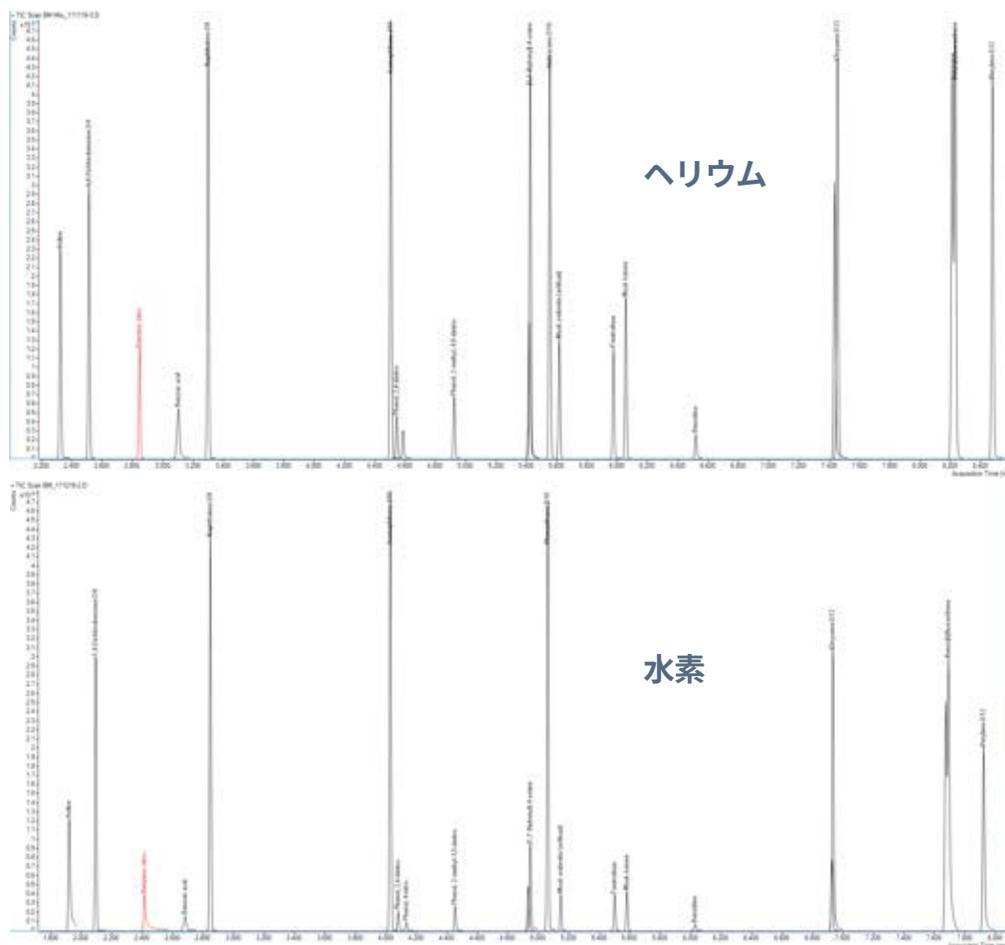


Figure 16. ヘリウムキャリアガス（上）と水素キャリアガス（下）の NIST 17 に対するライブラリー一致スコアを比較するためのテスト混合物の TIC クロマトグラム。化合物の一覧については、Table 4 を参照。

Table 4 は、Figure 16 に出てくるテスト混合物のライブラリー一致スコア (LMS) の一覧です。スペクトルは、スペクトルデータのデコンボリューションにより特定され、MassHunter Unknowns Analysis ソフトウェアを使って NIST 17 で検索されました。大半の化合物の LMS 値は 2 つのキャリアガス間で同等です。

Table 4 に示すように、3 mm イナートエクストラクタはヘリウムで適切に機能していますが、水素では、21 種類の化合物中 11 種類が LMS 値の低下を示しています。9 mm イナートエクストラクタでは、この状況が大きく改善され、水素で LMS 値の大幅な低下を示したのは 21 種類中わずか 2 種類でした。水素の場合、9 mm Hydrolnert が全体的に、特にニトロベンゼンとベンジジンについて、最高の LMS を示します。

Table 4 Figure 16 におけるテスト混合物のライブラリー一致スコア (LMS)

分析対象物	3 mm エクストラクタと H (LMS)	3 mm エクストラクタと H (LMS)	9 mm エクストラクタと H (LMS)	9 mm Hydrolnert と H ₂ (LMS)
アニリン	98.6	92.3	98.2	97.7
1,4-ジクロロベンゼン-d4	96.7	94.7	98.9	97.5
ニトロベンゼン	95.7	68.1	63.3	94.3
安息香酸	93.3	87.7	95.2	97.2
ナフタレン-d8	96.9	93.9	97.4	97.6
アセナフテン-d10	98.3	97.3	98.5	97.8
2,4-ジニトロフェノール	95.6	90.6	95.4	94.8
4-ニトロフェノール	89.5	83.1	90.5	94.8
4,6-ジニトロ-2-メチルフェノール	94.3	93.6	95.2	95.7
ペンタクロロフェノール	90.7	85.4	85.5	89.1
4-アミノピフェニル	96.9	95.8	97.1	97.9
フェナントレン-d10	97.7	93.3	96.7	97.2
ムスクアンブレット	86.6	86.3	89.0	89.5
フェニトロチオン	95.6	88.3	94.3	97.0
ムスクケトン	95.8	89.8	94.4	98.2
ベンジジン	92.6	70.1	83.5	97.5
3,3'-ジクロロベンジジン	97.3	89.8	95.8	95.3
クリセン-d12	96.0	84.8	95.2	93.5
ベンゾ[b]フルオランテン	97.8	70.1	97.7	98.4
ベンゾ[k]フルオランテン	97.8	96.8	97.7	98.4
ペリレン-d12	94.4	79.4	98.2	93.1

その他の留意点

水素キャリアガスに切り替えるときに考慮すべき点は、以下のとおりです。

- 水素は不活性ガスではないため、不活性度の問題が依然として残るか、悪化する可能性があります。
- （水素との反応を抑えるため）必要とされる最も低い注入口温度を使用します。
- パルス注入を使用します。特に小さいボアカラムではこれが重要です。
- 不安定な化合物については、コールドスプリットレスモードでMMIの使用を検討します。
- オプションの不活性化されたスプリット/スプリットレスウェルドメントを使用すると、注入口反応が軽減されることがあります。
- 塩化メチレンを溶媒（特に湿式）として使用しないようにします。注入口温度が高いと（280 °C以上）、HClが形成され、問題が発生します。
 - どうしても使用しなければならない場合には、注入口温度を最低にするか、オプションの不活性化されたSSLウェルドメントを使用するか、またはMMI注入口の温度を200 °Cから徐々に上昇させます。
- 溶媒として二硫化炭素を使用しないようにします。
- 底部にテーパのついたライナを使用し、サンプルとゴールドシールの接触を最小限に抑えます。
- サンプルとゴールドシールの接触を最小限に抑えられる高さのカラムを注入口に取り付けます。
- Agilent ウルトライナート注入口ライナを使用します。
- 水素キャリアガスを用いると、通常、フィラメントの耐用期間が短くなるため、予備のフィラメントを準備しておきます。
- 水素のクリーニング効果により、イオン源洗浄が必要になる頻度が低くなる可能性があります。

まとめ

多くのGC/MSアプリケーションで、キャリアガスとして、水素をヘリウムの代わりに問題なく使うことができます。多くの場合、ガスの配管、機器ハードウェア、消耗品、サンプル前処理、メソッドパラメータの変更が必要になります。本書で説明したとおり、切り替えを成功させるには、対応しなければならない点がいくつかあります。

www.agilent.com

DE62735898

© Agilent Technologies, Inc. 2020, 2022

第 2 版 2022 年 10 月



5994-2312JAJP

