



# トラブルシューティング 測定装置 ～GC-MS編～

株式会社アイスティサイエンス

# 目次

- ◆再現性が悪い。
- ◆インサートバイアルを使っている。
- ◆温度未安定注入というエラーが時々おこる。
- ◆注入口圧力があがらない。
- ◆リテンションタイムが遅れている。
- ◆高沸点成分ピークが出ない。
- ◆チューニングで空気や窒素が検出。
- ◆感度が低下した。
- ◆異常回収率が発生する。

## トラブル項目

- ◆ 再現性が悪い。

## ◆ 注入再現性が取れているかを確認する

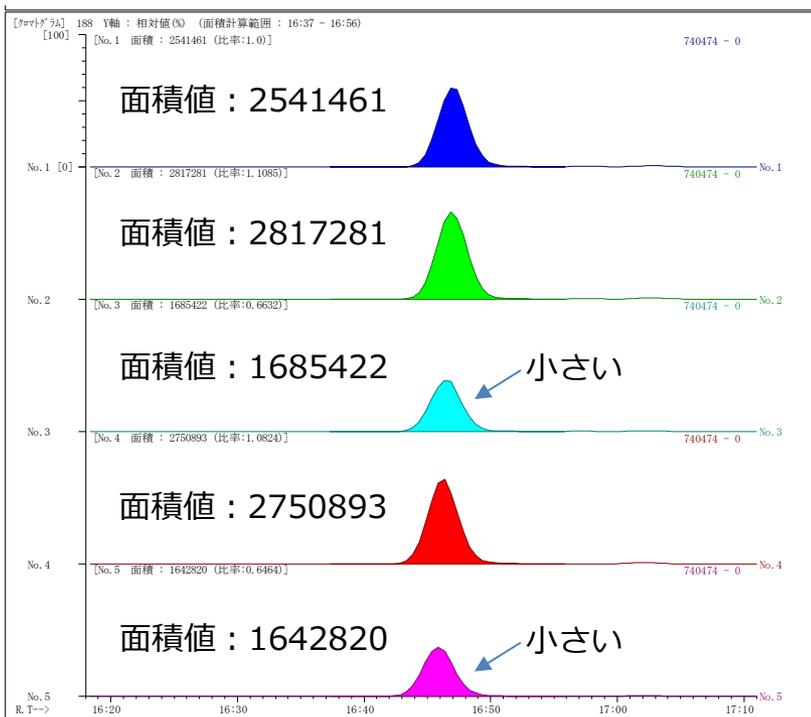
当社では、前処理後の液に対して、フェナントレン-d10を一定量加えております（シリンジスパイク）。



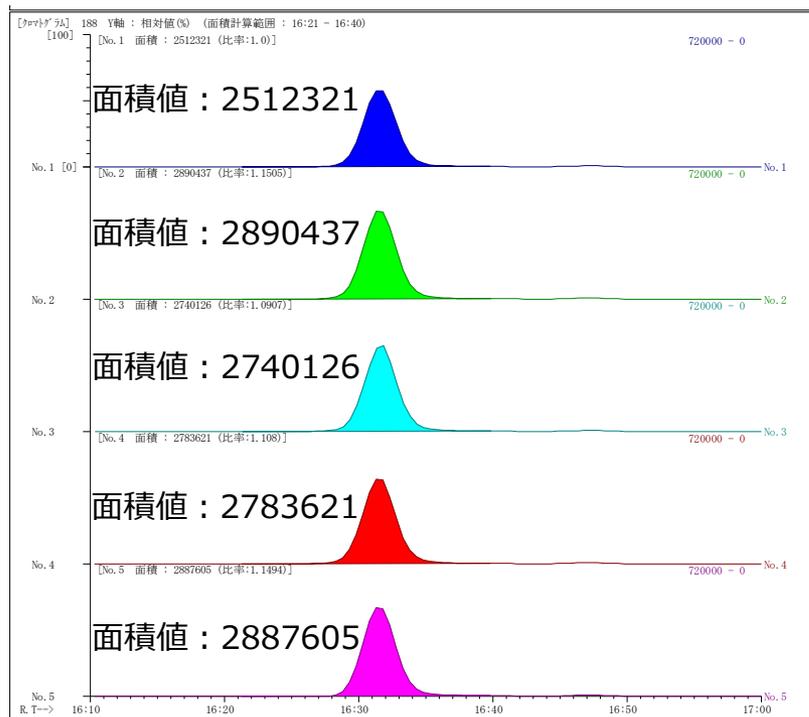
- ・ フェナントレンの値がばらついている
  - 注入時または測定時に異常が起こった可能性が高い。
- ・ フェナントレンの値は一定。一方、回収率がばらついている
  - 前処理時に異常が起こった可能性が高い

## フェナントレンの値がばらついている例

## フェナントレンの値は一定している例



注入時または測定時に異常発生？



注入および測定は良好

# フェナントレンの値がばらつく原因は？



- ◆ オートサンプラでの吸引、またはシリンジ部分での可能性
  - 1、設定値に対して、正常に吸引されていますか？
    - 目視確認
  - 2、吸引時に気泡が入っていませんか？
    - 目視確認
  - 3、プランジャー先端のテフロンチップが消耗し、注入時に全量が注入されていない可能性があります。
    - 確認方法は次頁参照

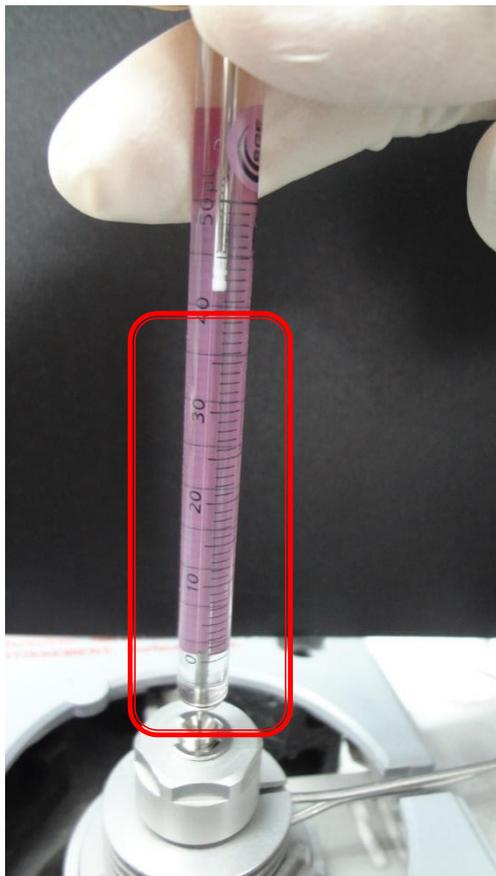
## ▶ プランジャーチップの消耗確認方法

1. アセトンキシリンジ容量の80%程度 吸引します。
2. 注入口にニードルを差し込みます。  
 ※ 注入口温度にご注意（火傷防止）  
 ※ プランジャー部を押さえてください。  
 押さえていないと、プランジャーが飛び出す可能性があります。
3. 数秒間保持します。  
 チップが消耗していると、ニードル先端からヘリウムガスによる気泡が上がり、チップの隙間からアセトンが上部に漏れ出します。

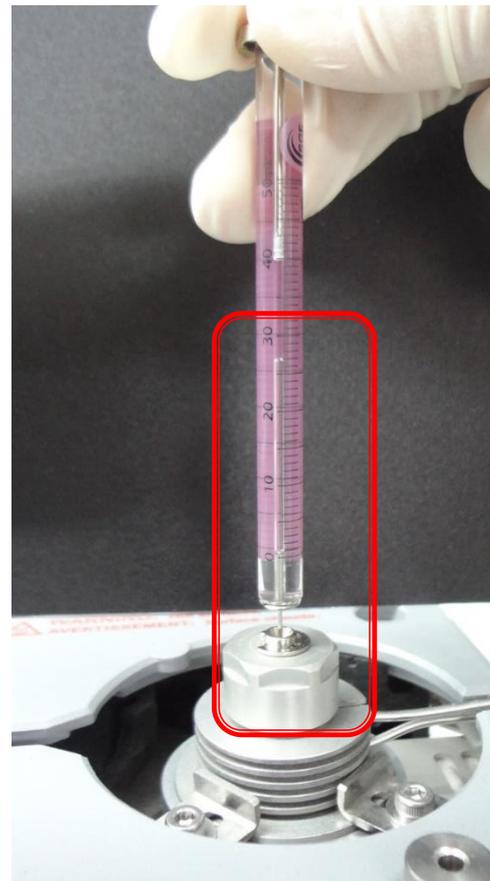


▶ シリンジを新しいものに、交換して下さい。

正常品



消耗した物  
(気泡が入っている)



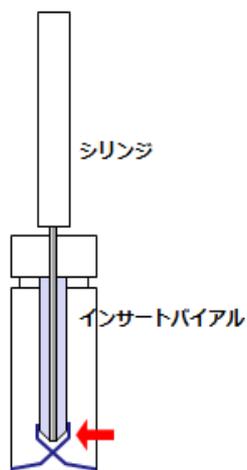
# トラブル項目

- ◆ インサートバイアルを使っている。

インサートバイアルを使用されている場合に、一部の形状ものにおいて、その形状により大量注入装置(大容量シリンジ)との組み合わせにおいて、エラーの誘発または正常動作ができない可能性があります。

## インサートバイアルによる不具合

試験溶液が微量の場合、インサートバイアル(別名:バイアルインサート、マイクロインサート)を使用することがあると思いますが、大量注入における「**脚付のインサートバイアル**」では下記の不具合が起こることがあります。



ニードルの先端がインサートバイアルの底面で塞がれてしまうため、下記の症状が懸念されます。

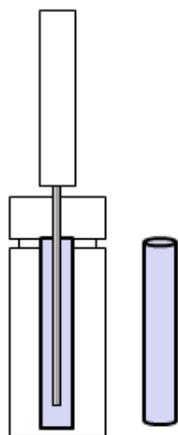
- ✓ 試験溶液のポンピング動作において吸いにくくなったり、押出しにくくなったりして、「**プランジャーエラー**」が出る。
- ✓ MSメーカーによってはもう一度やり直したり、次のシーケンスへ進んだりする。
- ✓ 正確な注入ができなくなる。

# 解決方法

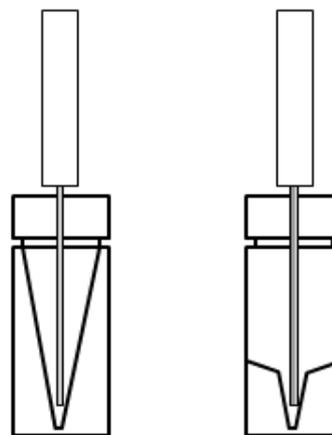


## インサートバイアルの使用

大量注入する場合は、ニードルの先端を塞がないようなインサートバイアルを使用して下さい。



平底インサートバイアル  
(脚付でないもの)



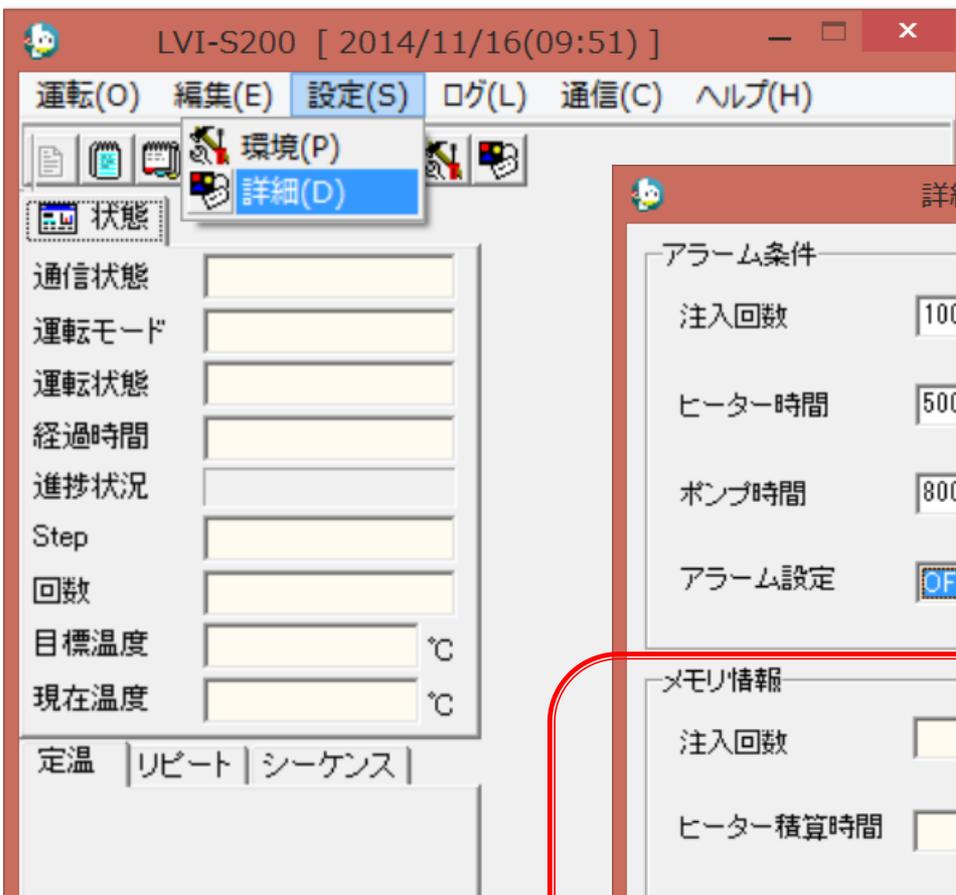
特殊バイアル

## トラブル項目

◆ 温度未安定注入というエラーが時々おこる。

- ✓ エアーポンプが消耗している
- ✓ オープンの安定時間設定が短い

エアークポンプが消耗し、風量が下がっている可能性があります。運転時間を確認してみてください。

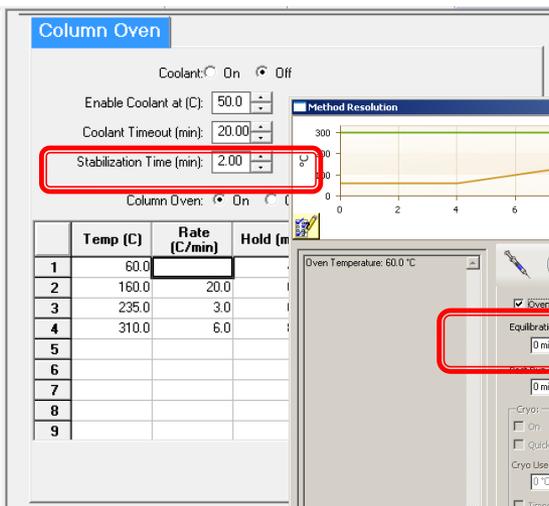
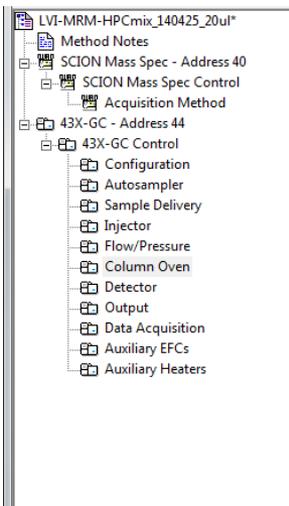


- ✓ 20,000時間で交換を推奨しています。
- ✓ 交換後は初期化ボタンで積算時間をリセットしてください。

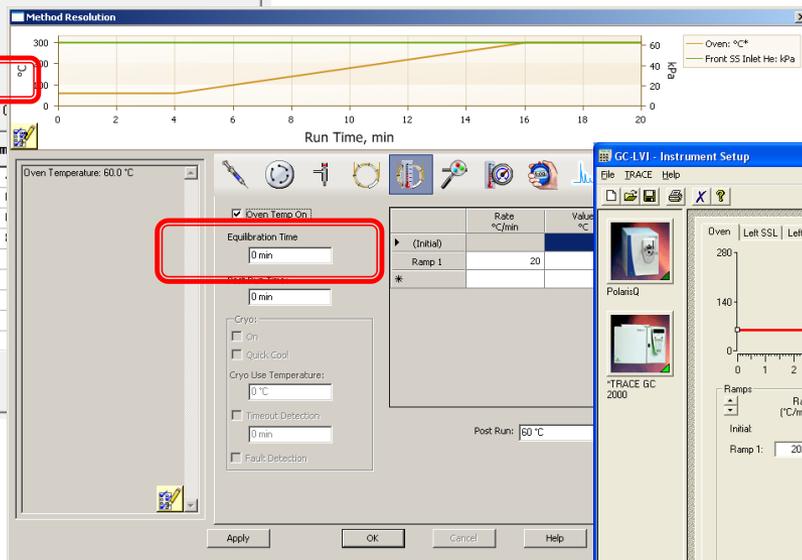
※ ヒーターも20,000時間で交換を推奨しています。

# オーブンの安定時間設定が短時間過ぎる可能性。

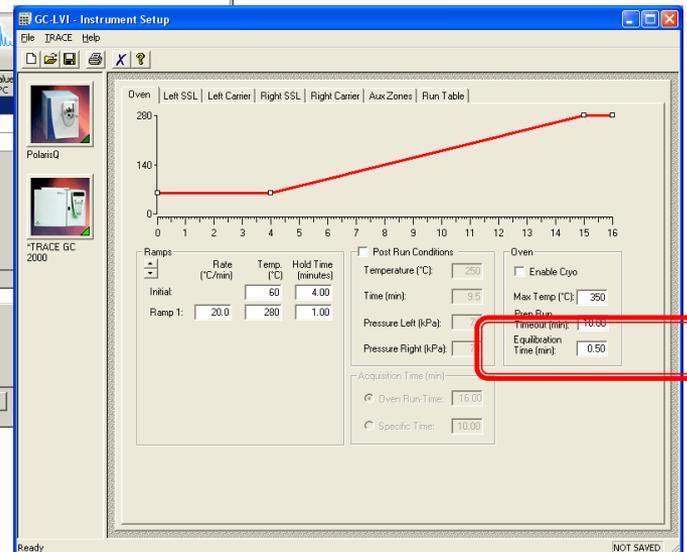
✓ オーブンの安定時間を3分に設定



Bruker社イメージ



Agilent社イメージ



thermo社イメージ

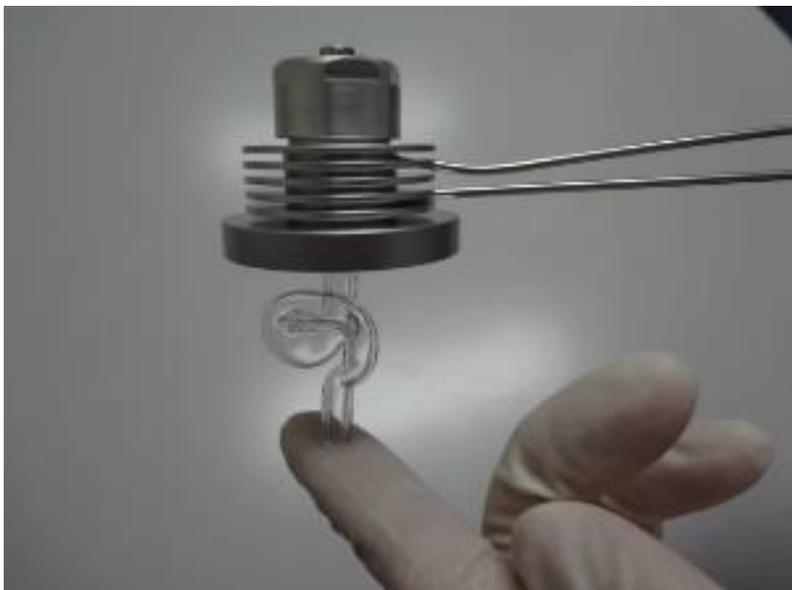
# トラブル項目

- ◆ 注入口圧力があがらない。

## ◆ リークの切り分け方

リークが発生した場合、まずは大きく「インサートまで」か「それより後ろ」かに切り分けます。

- ①上蓋を外し、そこにインサートを差し込みます。
- ②その後、写真のようにインサート下部を指で押さえます。  
(この時に注入口圧力はかけたままにしておきます。)



- 注入口圧力が上がる場合  
→ここまでは正常
- 注入口圧力が上がらない場合  
→ここまでの間でリーク発生



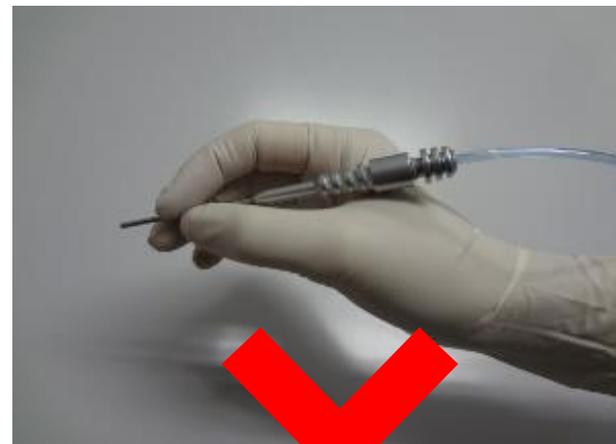
## ➤ リークの確認法（注入口上流側編）

- ✓ 注入口圧力を200kPa（または30psi）に設定し、キャリアガス流路の上流側から順番に接合部（ジョイント部）をリークディテクタで確認します。
- ✓ 各箇所10秒程度は保持します（リークディテクタの反応時間を考慮）
- ✓ セプタム上部、上蓋部付近、トラップ管の接続部、キャリアの接続部など

※ リークディテクタ使用の注意点は次頁を参照

## ➤ リークディテクタの使い方の注意点

1. Heガスが出ているところ（スプリットライン）で、正常に反応することを確認する。
2. Heは軽いため、確認したい箇所の上部側をチェックする
3. リークディテクタの持ち方に注意  
（先端の金属部を持つと、手の熱で反応します。）





## ➤ リークの確認法（注入口下流側編）

注入口の下流側はその構造から（プレカラム接続部以外は）リークディテクタを用いての確認は難しいです。

そのため、下記、消耗品を交換してみてください。

### 【交換部品】

- ✓ O-リング下 （消耗の可能性、または純正品間違い）
- ✓ フェラル （消耗の可能性、純正品間違い、サイズ間違い）
- ✓ プレスフィットの接着不良  
（接続部からの漏れ → リークディテクタで確認）



## ➤ プレスフィットの接続について

1. プレスフィットは当社推奨品（GB-5010-501：カラム内径0.25mmの場合）を使用してください。

接続前にプレカラム・分析カラムの先端を垂直に切断してください。両端からプレカラムと分析カラムをしっかりと押し込みます。

※1 注意：強く押し込み過ぎると、カラム先端が割れることがあります。

2. 圧力を20kPa（3psi）程度に設定してください。
3. オープンを昇温し、280℃で1分間保持します。
4. オープン温度を下げます。 オープンを開け、両カラムを軽く引っ張って外れない事を確認します。

※2 注意：強く引っ張ると正常に接続されていても外れたり、折れたりします。

5. 接続部をリークディテクタで漏れがないか確認します。

# トラブル項目

- ◆ リテンションタイムが遅れている。

## リテンションタイムが遅れる原因は？

・・・カラムを切って早くなるならわかるけど

✓ リークが起きている。

→圧力の数値に影響がない微量なリークでも流量低下が原因となる。

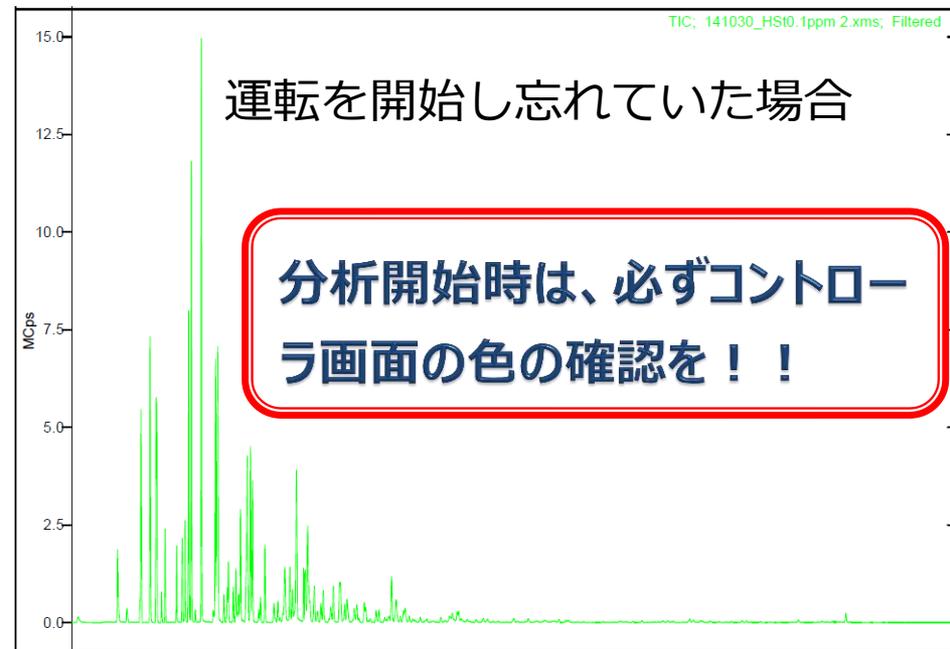
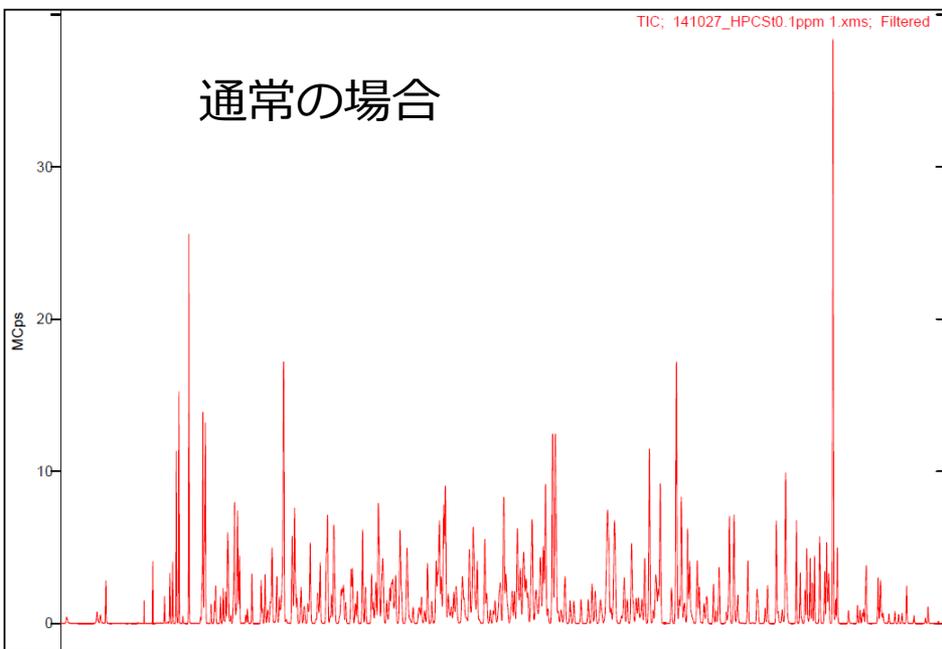
# トラブル項目

- ◆ 高沸点成分ピークが出ない。

# 原因その1

- LVI-S200のコントローラで
- ✓ 電源を入れ忘れていた。
  - ✓ 運転を開始し忘れていた。

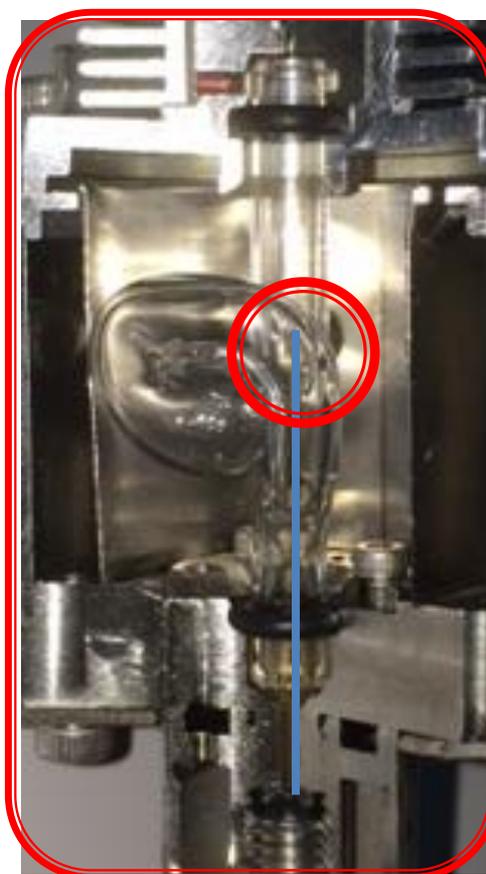
温度が上がらないことで、  
高沸点成分が気化せずに  
カラムへ導入されないため。



通常の場合と、運転開始をしていない場合のクロマトグラムの比較

# 原因その2

カラムが正常に奥まで刺さってない。



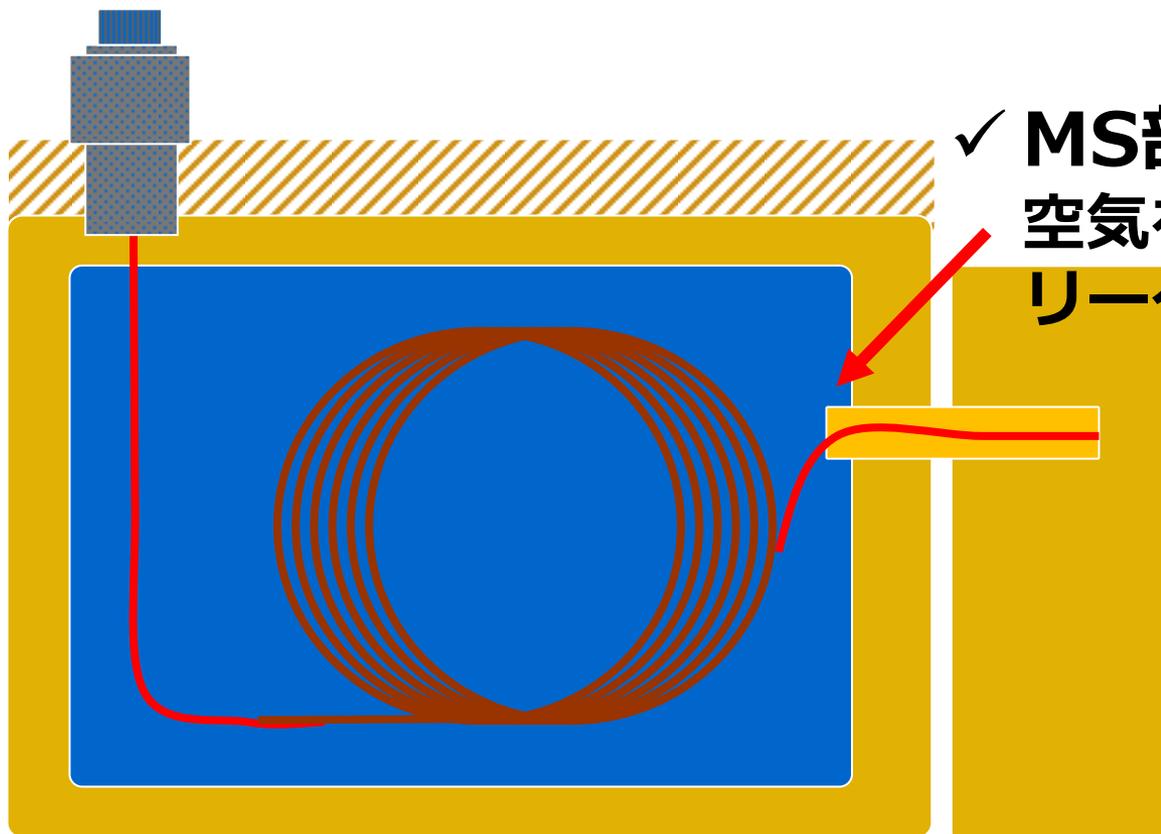
○ カラムが奥まで  
到達

✗ カラムが奥まで  
刺さっていない。

## トラブル項目

- ◆ チューニングで空気や窒素が検出。

# ➤ マスの漏れ どこから起こる？ ①



✓ MS部 = 引圧  
空気を吸い込むため、  
リークの原因となる

※注入口・プレカラムの接続部は加圧なので、  
Heガスが出ていき、空気は混入しにくい

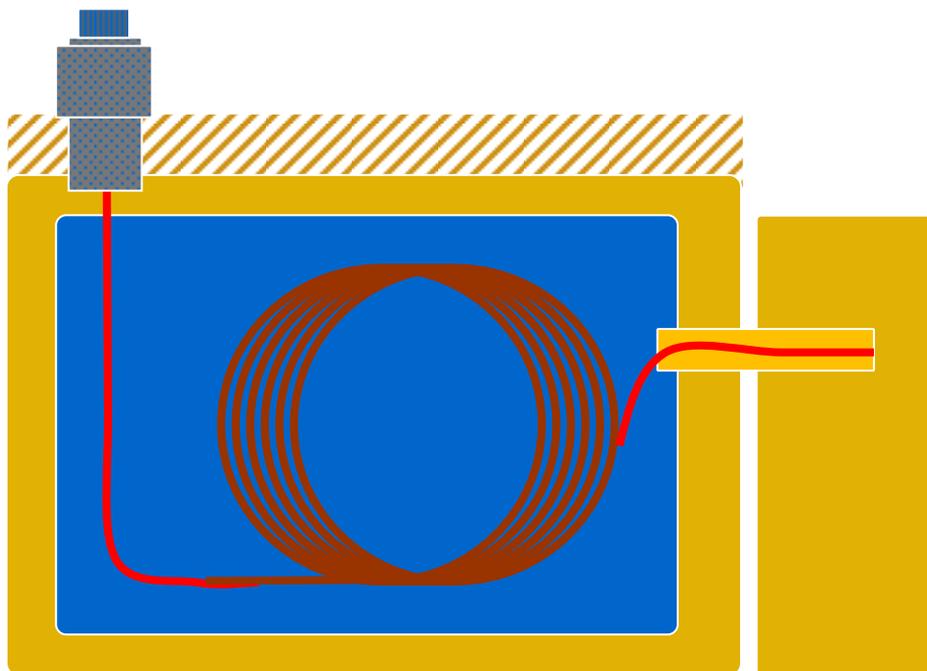
## ➤ 確認方法

- ✓ エアーダスター利用法  
リークが疑われる場所に吹きかけて、検出の有無を確認



### 【リークが疑われる場所の例】

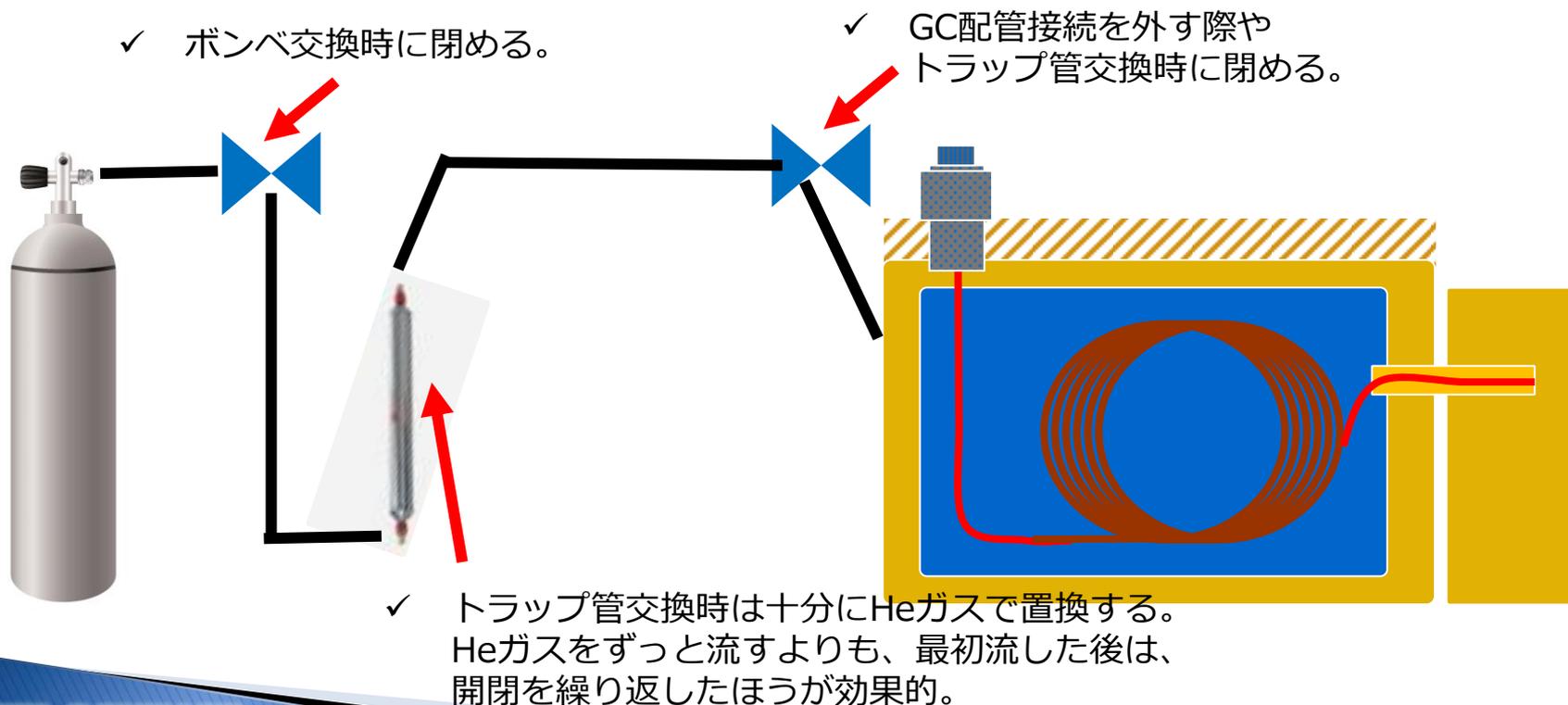
1. インターフェース → ナット部の増し締め
2. イオン源メンテナンス時のパッキン部付近 → 真空引き直し
3. オープン全体（カラムの割れ） → カラム交換 など



- ✓ ノンフロンタイプより、フロンタイプの方が検出ができるような気がします。
- ✓ 上記は、フロンガス（HFC-152a）が使用されています。
- ✓ HFC-152a MW=66.05  
詳細は  
<http://www.jfma.org/msds/HFC-152a.pdf> 参照

## ➤ マスの漏れ どこから起こる？ ②

- ✓ リーク発生の直前にトラップ管、ポンベを交換していませんか？
- ✓ トラップ管は窒素封入されていることがあります。
- ✓ ストップコックなどは取り付けることをお勧めします。  
(配管やトラップ管への空気混入防止)



# トラブル項目

◆ 感度が低下した。

# 感度低下の確認方法（注入口編）

感度低下の要因は、注入口側だけでなく検出器などの複合要因が考えられますが、LVI側としては以下のことを確認してみてください。

1. 正常注入の確認。  
 シリンジが適切量吸引し、GCに注入しているか  
 （必要に応じてシリンジ交換、サンプラー設定）  
 注入時プランジャースピードは適切か（LVIは低速）
2. リークはないか。  
 セプタム、O-リングからの漏れを確認（各部必要に応じて交換）
3. インサート（ライナー）が汚染されていないか。  
 インサート内の汚れに吸着が起こっていないか（必要に応じて交換）
4. キャピラリーカラムの接続からリークはないか。  
 カラムがインサートに、適切な長さで挿入されているか（再接続実施）  
 フェラルは当社純正品を使用しているか（要確認、必要に応じて交換）



# 感度低下の確認方法（GC部、MS部編）

感度低下の要因は、注入口側だけでなく検出器などの複合要因が考えられますが、GC部、MS部では以下のことを参考にしてみてください。

1. プレカラムを使用している場合、リークが発生していないか。  
（リークディテクタで確認。発生時プレスフィット再接続）
2. プレカラムが汚染されていないか。（必要に応じて交換）  
交換時、分析カラムの先端を数cm～10cm程度カット
3. MS部のリークが発生していないか  
マニュアルチューニングで空気漏れまたはエアダスター使用  
（詳細は、マスの漏れ どこから起こる？を参照）
4. イオン源が汚染されていないか（必要に応じて洗浄実施）
5. GCにPEGが残存していないか？  
PEG300以外の使用、最終温度が310℃で5分以上加温していない、添加濃度が間違っている。（後段、PEGの項を参照）

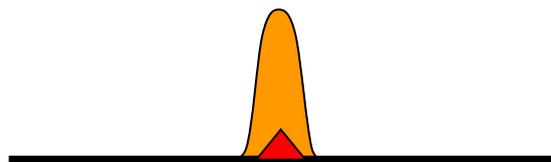
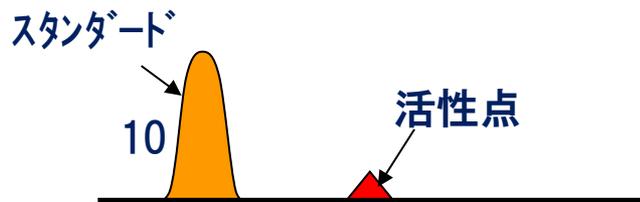
# トラブル項目

- ◆ 異常回収率が発生する。

# GC-MS測定で異常高回収率の原因は？

- ▶ 原因として注入口やカラムやイオン化室（MSの場合）などの活性点が異常回収率（100%以上）を引き起こしていると考えられる。

標準試料（スタンダード）

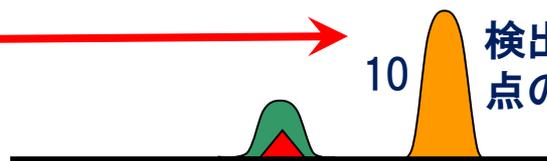
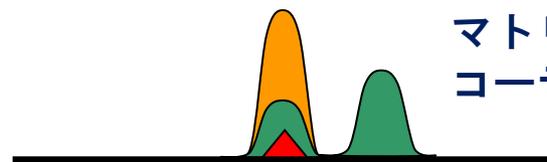
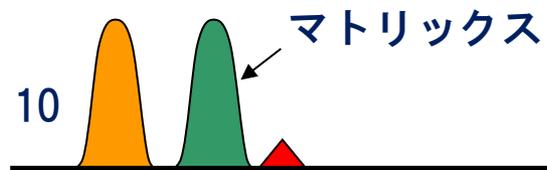


一部が活性点に吸着



検出されるスタンダードは減少している。  
(10→5)

マトリックスを含んだ標準試料 (e.g. 添加回収試験)



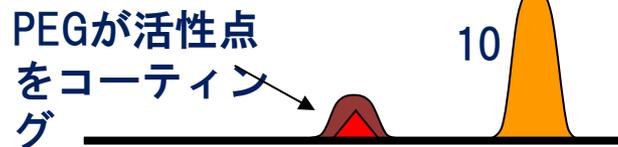
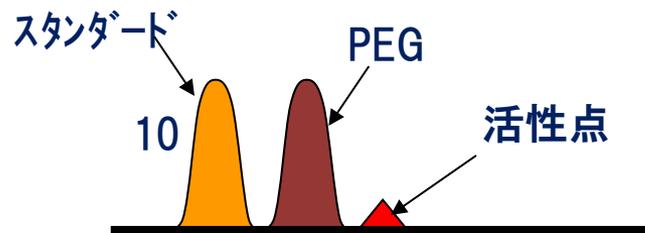
検出されるスタンダードは活性点の影響を受けない。

スタンダードを100%として計算するため、**添加回収率が200%**となる。

# 対策：PEG共注入法

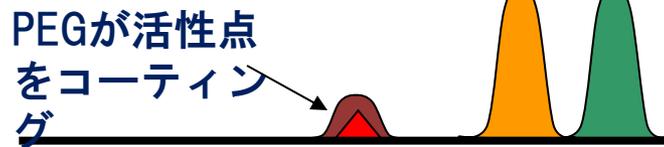
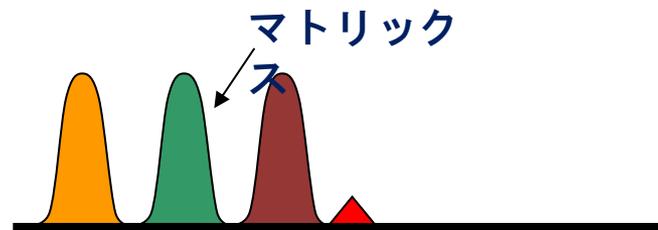
標準液（スタンダード）にマトリックスのかわりに**PEG（ポリエチレングリコール）**を添加し、そのPEGで活性点をコーティングすることで、スタンダードの吸着を防ぐ。

標準試料（スタンダード）



PEGが活性点をコーティングするため、スタンダードは活性点の影響を受けにくい。

マトリックスを含んだ標準試料



PEGが活性点をコーティングするため、マトリックスの吸着による活性点の増大を防げる。

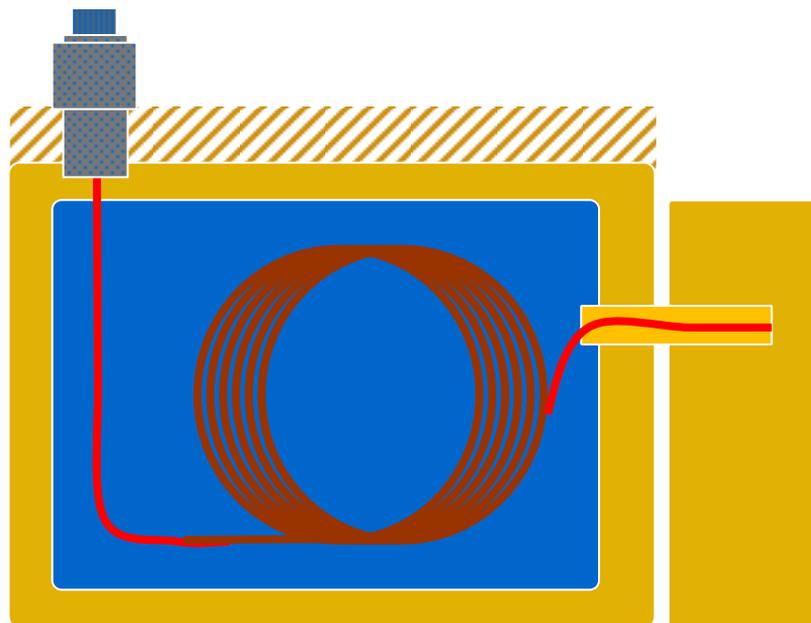
# PEG共注入のGC-MS条件

注入する絶対量が500ngになるように添加する。  
 ※注入量によって添加濃度が異なるので注意！

## 注入口条件

LVI-S200の場合：  
 最高温度を290℃とする。

Splitless注入口の場合：  
 設定温度を270℃とする。



## インターフェース・MS条件

◆ ポストカラム：  
 不活性化処理カラム  
 0.25mm × 0.5M

● インターフェース温度：290℃

\* 高沸点のPEGをインターフェースに残さないため。

イオン化室温度：260℃

## GCオープン条件

◆ プレカラム：  
 不活性化処理カラム  
 0.25mm × 0.5M

プレスフィット

◆ 分離カラム：  
 BPX-5  
 0.25mm × 30M, df.0.25um

最高使用温度：360℃

\* 高温条件に対して耐久性のある分離カラムを選択。

● オープン温度：  
 最高温度を310℃(5min以上)とする。

\* 高沸点のPEGを分離カラムに残さないため。