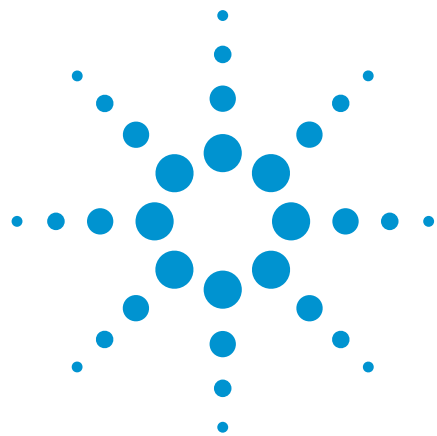




Agilent JetClean: GC/MS イオン源の *In-situ* クリーニングとコンディショニング

アプリケーションノート

著者

Harry Prest
R&D Chemist
Life Sciences and
Chemical Analysis Group
Santa Clara, CA USA

概要

GC/MS メンテナンスは分析を成功させるために欠かせない要素です。カラムバックフラッシュは、GC/MS メンテナンスプロセスでの重要な拡張機能の 1 つです。これにより、イオン源および GC の耐久性が向上し、GC カラムおよび注入口のメンテナンスを迅速にかつ大気開放することなく実施できます。さらに、溶出が遅くイオン源を汚す成分の除去を、圧力コントロールティの構成により実現することが可能です。これらの改善により、イオン源のクリーニング頻度は大幅に低減しましたが、まだクリーニングは必要です。機器の冷却、イオン源のアナライザからの取り外し、イオン源の機械的なクリーニングおよび交換、真空の再確立、システム感度を確立するまでの再チューニングおよびコンディショニングに、オペレータは多大な時間をかける場合があります。Agilent JetClean は、冷却、取り外し、手動でのクリーニング、交換、ポンプダウンのステップを、時間を短縮しオペレータの作業を低減する *in-situ* プロセスに置き換える可能性を提供します。堆積した物質を取り除きイオン源の性能を回復させるために、JetClean プロセスで水素種を作成することによりイオン源中の状態を整えます。このアプリケーションノートでは JetClean 動作の 2 つアプローチを解説します。



Agilent Technologies

はじめに

メンテナンスは GC/MS の使用に欠かせないものです。GC 注入口およびカラムは劣化するため、点検サービス (例えば、ライナ、セプタムの交換、カラムカットボックスなど) が必要です。このサービスの頻度は、注入されたサンプルの性質、キャリアガスの品質など多くの要因に依存します。目的は、GC システムの性能を標準溶液中のターゲット化合物のレスポンスを検討して確立された標準の状態に戻すことです。多数のサンプルバッチの後に GC のメンテナンスのみでレスポンスを回復できなかった場合には、MS のメンテナンス (イオン源クリーニング) が必要です (「高速、汎用 GC/MS バックフラッシュ」手法 [1、2、3] の使用により MS メンテナンスサイクル間の時間を延ばして MS レスポンスを維持し、GC サービスを迅速化し大気開放を不要にします。このアプローチをベースとした手法が広く適用され GC/MS 構成の標準と考えられています)。

図 1 は、複数のバッチに対する GC および MS サービスによるレスポンスの低下および回復を示しています。劣化の指標はレスポンスだけではありません。ピーク形状の劣化 (クロマトグラフィーの基準)、活性の高いターゲット成分の選択的減少、MS 信号とクロマトグラフィーの基準の組み合わせも指標となります。図 1 から、約 6 回のサンプルバッチの後、レスポンス基準が降下し許容できる threshold を下回ったことが分かります。ここで、GC サービスが適用され (円印で示されています) レスポンスが回復しました。同様に、バッチ 12、再びバッチ 18 で GC サービスによりレスポンスを回復させましたが、バッチ 24 で GC サービスの適用では十分にレスポンスを回復させることができず、MS サービスが必要となりました。注意しておきたいことは、MS サービス適用前の各 GC サービスの適用ではレスポンスが最初の値 (レスポンス ~ 10) に回復していないことです。この傾向はバッチ 7、13、19、25 で示され、MS コンポーネントを原因とする汚れが蓄積し続けていることが示されています。しかし、バッチ 26 の前に、MS サービスが適用されレスポンスはほぼ回復しました。数回の注入でシステムのコンディションを整え、バッチ 27 でシステムは基本的に最初の性能に回復しました。この傾向が繰り返され、3 回の GC メンテナンスサイクルの後、バッチ 50、75、100 で示す GC と MS サービスによってのみレスポンスを回復することができました。このことは予算編成時にある程度予定を立てることができるため有用です。例えば、このタイプのサンプル、サンプル前処理手法などでは、100 回のサンプルバッチに対して、約 4 回の MS サービスと 17 回の GC サービスサイクルが必要になると予測できるためです。

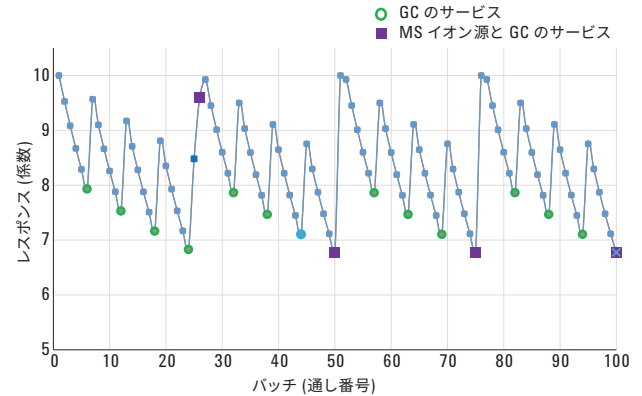


図 1. レスポンス対測定したサンプルバッチ数。6 バッチごとに、性能を回復するための GC サービス (円印) が適用されています。四角印は手動での MS サービスが必要であったことを示しています。

図 2 は Agilent JetClean のアプリケーションの潜在的な利点を示しています。GC サービスはバッチ 6、12、18 などバッチを 6 回終了するたびに必要となりますが (例えば、サンプル前処理での改善なしに)、MS サービスはバッチ 90 までには不要です。JetClean は 2 つのモード、サンプル分析との同時モード、またはオフラインでシーケンス終了後またはアプリケーション実行後のモードで動作します。2 つのモードはそれぞれ測定とクリーニング、およびクリーニングのみと呼ばれています。

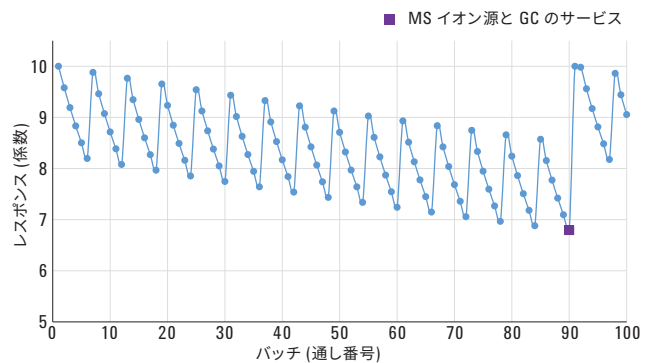


図 2. レスポンス対 Agilent JetClean (いずれのモードも) を適用して測定したサンプルバッチ数。6 バッチごとに性能を回復するための GC サービス (示していません) が同じく実施されていますが、手動での MS サービスはバッチ 90 の後までは不要でした。

注意しておきたいことは、図 1 と 2 は一般的に使用されているものですが、根本的な誤りを招く可能性があることです。この管理グラフはレスポンス (またはレスポンス係数) をベースとし、化合物の MDL または IDL で予測される変化を追うための概算値として使用されています。図 3 と図 4 は、MDL (IDL) の変化を直接追っていくため、より適切な傾向を示しています。

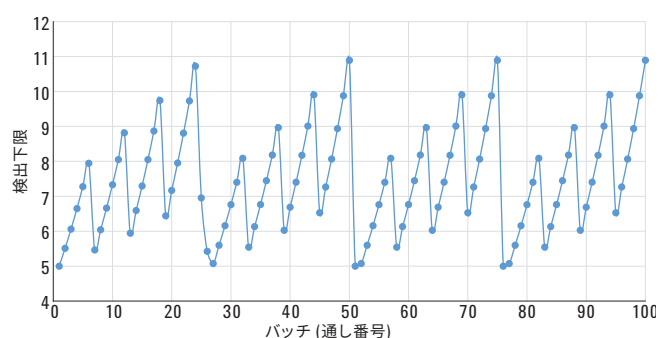


図 3. 検出下限対測定したサンプルバッチ数。上図には示していませんが、バッチ 6、12、18 などバッチを 6 回終了するたびに GC サービスを適用し、バッチ 25、50、75、100 などバッチを 25 回終了するたびに手動での MS サービスを適用しました。

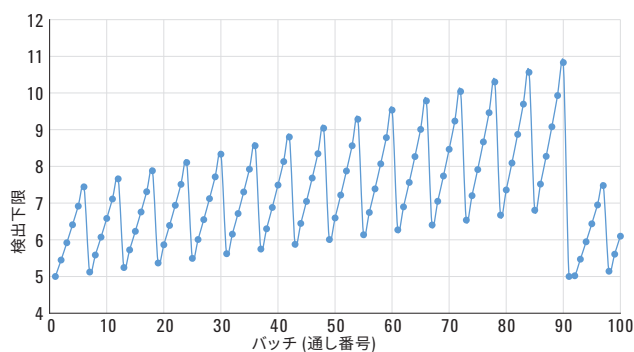


図 4. 検出下限対 Agilent JetClean (いずれのモードも) を適用して測定したサンプルバッチ数。上図には示していませんが、バッチ 6、12、18 などバッチを 6 回終了するたびに GC サービスを適用しました。この場合はバッチ 90 の後まで手動での MS サービスは不要でした。

測定とクリーニング

測定とクリーニング JetClean モードでは、GC メソッド (ヘリウムキャリア流量、オープン昇温、温度設定値など) は変更されませんが、サンプル測定中に水素が連続的にイオン源に直接供給され、イオン源に付着する物質を除去します。水素ガスの流量は 0.13 mL/min ~ 0.53 mL/min の非常に低い範囲で 0.0665 mL/min ステップで変えることができます。これはメソッド開発へのアプローチでもあります。0.13 mL/min の最小水素設定で開始し、MS がチューニングされたら、このチューニングファイルと流量設定を使用し、繰り返しの標準として (例えば、n = 8) データを測定します。いくつかの化合物が水素種の存在に高い反応性を示すことがあるため、劣化の兆候がないかについてスペクトルとピーク形状を観察します。化合物の信号は、信号の高さまたは面積のみからでなく IDL の調査も併せて考慮すべきです。ユーザーは信号の RSD、結果としての IDL が概して向上し、時間経過とともに信号ドリフトが低減していくことに気づくことになります。最小の設定が良好な場合には、ユーザーは流量を (~ 0.07 mL/min ステップで) 試しに増やしてイオン源の耐久性を高めることができます。イオンの消失、比の変化といったスペクトルの変化が現れることがありますが、その時点で、流量を減らして一定の流量で動作させます。

クリーニングのみ

クリーニングのみの JetClean モードでは、水素が供給されイオン源でイオン化されて、堆積するイオン源の外側の付着を低減します。分析機器の分析動作とは独立しています。このオフライン動作はイオン源をクリーニングする汎用的な方法と考えられ、手動クリーニングとほぼ同等です。手動クリーニングと異なる点は、利便性が高く頻繁に適用でき、手作業でイオン源を取り外しクリーニングして再度取り付ける場合に比べて短い時間で簡単に実施できることです。クリーニングのみのプロセスは、汚れの程度に応じた JetClean の設定値を使用して、マニュアル手順またはシーケンス内のメソッドとして適用されます。このプロセスは最初はバックグラウンドでの変化に注意してマニュアルで実行し、次のセクションで説明するように影響が低減した時点で終了します。

注意および備考事項

- このアプリケーションノートは、取り扱い説明書とは異なります。取り扱い説明書に、水素の安全性、構成、JetClean ソフトウェアの基本などの重要な観点が記載されています。
- 取り扱い説明書および関連するドキュメントに記載された GC/MS の水素の使用についての安全性のすべての内容を注意して順守してください。水素は有害ガスのため、取り扱いに注意して使用する必要があります。
- すべての配管について、高感度の電子リークディテクタを用いて漏れがないことを検証する必要があります。大まかな漏れを調べる石けんによる方法やこれに類似するテストは GC/MS では禁止されています。
- すべての配管を適切にパージして空気と水を排除する必要があります。最後の水素フィルタとマスフローコントローラ (MFC) への終端の接続との間のチューブ距離は可能な限り短くしてください。MFC も最初に、そしてその後も時折パージすることが必要です。
- EI/CI システム用のガスと、水素ガスのシャットオフのタイムアウトは、**Instrument\Gas Control Configuration** のメニューアイテムで確認する必要があります。このタイムアウトのデフォルト値は 10 分ですが、測定 (つまり、サイクル内のフィラメント間の時間 + バッファ) 間の合計サイクルタイムより長く設定する必要があります。合計サイクルタイムは、ALS サイクル時間、オープン平衡化時間、オープン冷却時間、溶媒待ち時間、バッファのための追加 5 分を合計した時間です。

- 水素を導入する前、MS アナライザは低い Air の値を示しておく必要があり、システムで漏れがないことを確認します。
- JetClean の各モードを適用する前に、オートチューニングを実行して、低い Air と水の値が示されていることが重要です。
- イオン源への水素のフローが最初にイオン化されるとき、吸着している物質 (ほとんどが炭化水素) のためにきわめて高いバックグラウンドが観察されますが、これは時間が経つと低減します。
- イオン源がイオン化水素に過剰に曝露されると、化合物ピークテーリングなどが見られる場合があります。

設定と使用方法の詳細

表 1 から 4 は、JetClean 動作のすべてのモードで有用なパラメータを表しています。JetClean の任意のモードを使用する前に、オートチューニングが取得されて低い Air と水の値を示していることが必要です。

デフォルトメソッドは、JetClean 対応の GC/MS システムのディスクに書き込まれているので、はじめにロードして使用する必要があります。デフォルト値は最小値に設定されていますが、ユーザーはすべての設定値を増加してシステムを調整できます。

表 1. Agilent 5975, Agilent 5977A, Agilent 7000B, C JetClean パラメータの範囲。

パラメータ/開始時設定値	下限	上限	備考
水素の流量: (オフライン) クリーニングのみ 0.67 mL/min	0.13 mL/min	3.53 mL/min	流量ステップは 0.0666 sccm 単位です。 標準の 3 mm ドローアウトレンズ構成では、クリーニングのみ設定で 〜 3.5 mL/min 以下にする必要があります。
エミッション 10 µA	10 µA	35 µA	エミッションと流量の増大はイオン源のクリーニングの促進に影響を与えます。 時間を短く維持するには、この 2 つのパラメータを増やします。
持続時間 1 分 (1.3 ~ 0.25 のデイレイとして)	1.3 分	120 分	上限は大きな値ですが、JetClean の特長は時間節約のため、より強力なパラメータの 値を調査する必要があります。
イオン源温度 動作チューニングファイルの 設定値を使用	150 ° C	350 ° C	測定メソッドのチューニングファイルのイオン源の温度と四重極の温度で開始して 時間を節約してください。
水素流量: (オンライン) 測定とクリーニング 0.13 mL/min	0.13 mL/min	0.53 mL/min	アプリケーションの多くで (オンライン) JetClean 測定とクリーニング用に 極めて低い設定値 (<0.53 mL/min) を使用して小さい増分でパラメータを ステップアップします。

表 2. Agilent 5977B HES JetClean のパラメータの範囲

パラメータ/開始時設定値	下限	上限	備考
水素流量: (オフライン) クリーニングのみ 0.67 mL/min	0.13 mL/min	3.52 mL/min	流量ステップは 0.0666 sccm 単位です。 どのクリーニングのみのメソッド設定値でも ~ 3.5 mL/min を超えて設定することはできません。
エミッション (μA) 10 μA	10 μA	100 μA	推奨最大値は 50 μA です。設定値が低い場合、安定するまでに時間がしばらくかかります。
持続時間 1 分 (1.3 ~ 0.25 のディレイとして)	1.3 分	120 分	上限は大きな値ですが、Agilent JetClean の特長は時間節約のため、より強力なパラメータの値を調査する必要があります。
イオン源温度 動作チューニングファイルの 設定値を使用	150 °C	350 °C	測定メソッドのチューニングファイルのイオン源の温度と四重極の温度で開始して時間を節約してください。
水素の流量 (オンライン) 測定とクリーニング	0.13 mL/min	0.53 mL/min	アプリケーションの多くで (オンライン) Agilent JetClean 測定とクリーニング用に極めて低い設定値 (<0.53 mL/min) を使用して小さい増分でパラメータをステップアップします。

表 3. Agilent 7010 HES JetClean のパラメータの範囲

パラメータ/開始時設定値	下限	上限	備考
水素の流量 (オフライン) クリーニングのみ 0.67 mL/min	0.13 mL/min	3.52 mL/min	流量ステップは 0.0666 sccm 単位です。 どのクリーニングのみのメソッド設定値でも ~ 3.5 mL/min を超えて設定することはできません。
エミッション (μA) 10 μA	10 μA	100 μA	推奨最大値は 50 μA です。設定値が低い場合、安定するまでに時間がしばらくかかります。
持続時間 1 分	1 分	120 分	上限は大きな値ですが、Agilent JetClean の特長は時間節約のため、より強力なパラメータの値を調査する必要があります。
イオン源温度 動作チューニングファイルの 設定値を使用	150 °C	350 °C	測定メソッドのチューニングファイルのイオン源の温度と四重極の温度で開始して時間を節約してください。
水素の流量 (オンライン) 測定とクリーニング	0.13 mL/min	0.53 mL/min	アプリケーションの多くで (オンライン) Agilent JetClean 測定とクリーニング用に極めて低い設定値 (<0.53 mL/min) を使用して小さい増分でパラメータをステップアップします。

表 4. システムおよびイオン源タイプ別の Agilent JetClean のクリーニングのみのスキャンパラメータ

パラメータ/システムおよびイオン源タイプ	Agilent 5977A	Agilent 5977B HES Agilent 7000B, C	Agilent 7010 HES
eV	70 eV	70 eV	70 eV
ゲイン係数 *	1	0.2	0.2
モード	スキャン	スキャン/MS1 スキャン	MS1 スキャン
開始質量 **	29	29/45	29/45
終了質量	300	300	300
時間/サンプル	2 ^s	2 ^s /250 msec (5)	250 msec (5)
Threshold	25	25	25

* ゲイン係数は、任意の 1 つのイオン電流の合計カウント数が <10⁵ を維持するように、パラメータに基づいて調整することが必要です (EM セーバーは必ずオンにしてください)。電流および H₂ 流量が増えるにつれ、イオンカウント数は増えます。

** 29 で開始する質量は N₂H⁺ の存在を示し、H₂ がオンでプロセスが動作していることを示します。その後、目的の範囲をカバーするように開始質量を 50 以上に上げる必要があります。しかし、この表ではより低いエッジの 45 (CO₂ の上) を引用しています。

測定とクリーニングモード

この手法では、きわめて低い流量で追加される水素を除いて、サンプル測定用に作成した GC メソッドパラメータが変更されることはありません。MS パラメータで低流量を選択して設定し、メソッドを保存します。図 5 は、水素を用いた測定とクリーニング用の JetClean パラメータメソッドパネルです。設定するパラメータは、水素流量のみです。表 1 ～ 表 3 は、サポートされるイオン源の設定値の範囲を示しています。JetClean パラメータメソッドパネルでの水素の流量は、システムのチューニング時に使用した流量と一致しなければなりません。シングル四重極 (SQ) の場合、Atune ではなく Tune MSD を使用する必要があります。最初に選択した流量をチューニングした後、適切なチューニングファイルをロードし、パネルで流量を設定することによってチューニングファイルを作成します。適切なチューニングファイルを容易に選択するために、チューニングファイル名に水素流量の設定値 (例えば、Atune-H2-0_13scm...) が含まれるようにします。このファイル名を選択して保存した後、チューニングを開始します。チューニングファイルの流量がメソッドの流量設定値と適合しない場合は、警告が表示されます。チューニングレポートには水素流量の設定値が引用されます。

図 6 は JetClean 対応の GC/MS のチューニングパネルです。チューニング前に MFC をパージします。入力された水素流量の設定値は、測定中に使用される流量の値で、メソッドのパラメータと整合している必要があります。水素流量が増えるに従って、キャリブランチのレスポンスは低くなります。トリプル四重極 (TQ) では TQ が一定のディテクタゲインでチューニングするので容易にこれを観察することができますが、SQ では 1 つのターゲットアバンダンスにチューニングするのでゲインまたは EMV の上昇が観察され、チューニングレポート上は同じアバンダンスが得られます。このことはイオン源内の圧力がより高く、水素の衝突断面積がより大きいことなどによって合理的に説明することができます。SQ と TQ の両方でチューニングに使用される PFTBA ターゲットイオンの相対比は、測定とクリーニングモードで使用される低い水素流量ではほとんど変化しません。

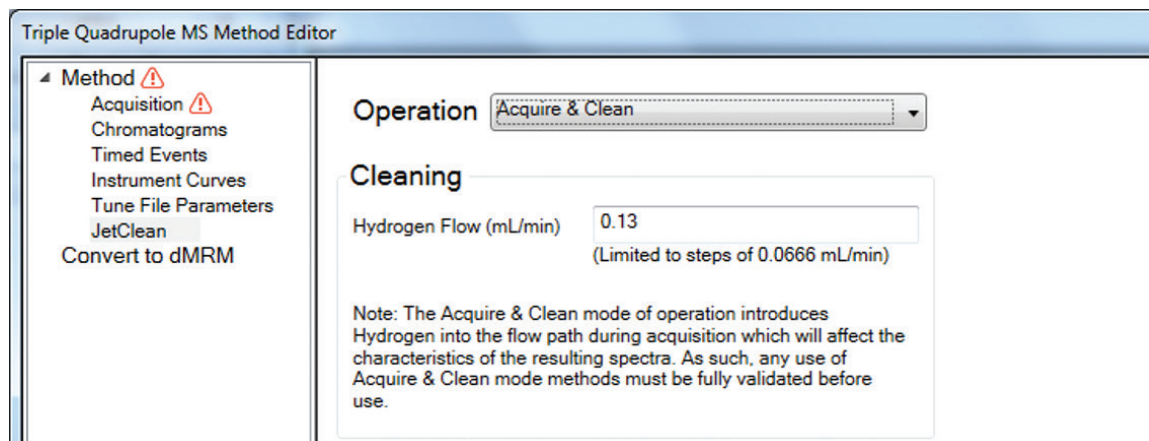
注意しておきたいことは、水素を使用したチューニング中に、強度が低い炭化水素のようなフラグメントが観察され、そのためにチューニングレポートの合計ピーク数が増える場合があります。これは標準的なことで、大気開放の後に増えますが、時間の経過とともにゆっくりと低減し、合計ピークの中のわずかな違いが最終的にはレポートされます。空気と水はわずかに増大する場合がありますが、きわめて高いレベルの水または空気の場合はリークチェックが必要となり、おそらく水素配管をパージすることになります (気密性の高いアナライザでは、後述するように他の種の生成が原因で水と窒素がわずかに低減します)。このベースラインノイズはスキャンモードでの測定中に観察されるため、Threshold のレベルを上げる必要があります (おそらく 2 ～ 3 倍)。

データ測定とクリーニングメソッドの開発プロセスは、機能する GC/MS メソッドを分析用に開始し、その後、可能な限り最小の水素流量を設定して複数回の分析で標準を再測定します。イオン比、バックグラウンドの干渉などのスペクトル特性に適合するように標準のデータをチェックする必要があります。これらの標準のスペクトルは水素がない状態で観察されるものと異なる可能性があります。有害な影響が観察されない場合は、次の 2 つの選択肢があります。

- この流量設定で動作させ、標準およびサンプルを測定し、キャリブレーションなどを作成します。
- 水素流量を増やし再チューニングして、この状態で新しい流量設定のチューニングファイルを保存して、再び標準を繰り返し測定して検査します。

このメソッドを使用する前に、ゲイン係数、Thresholdなどを適切に改定します。他の化合物よりも、水素の存在の影響をより受けにくいいくつかの化合物があります。酸素、窒素、硫黄、リンなどを含む極性化合物グループの存在によって化合物の極性が強くなるのに従い、影響がより大きくなるようです。一方、PAH、PCBなどの壊れにくい化合物はより高い耐性を備えています。最小の設定値でさえも化合物が影響を示す場合は、クリーニングのみのオフラインプロセスを使用してください。

A



B

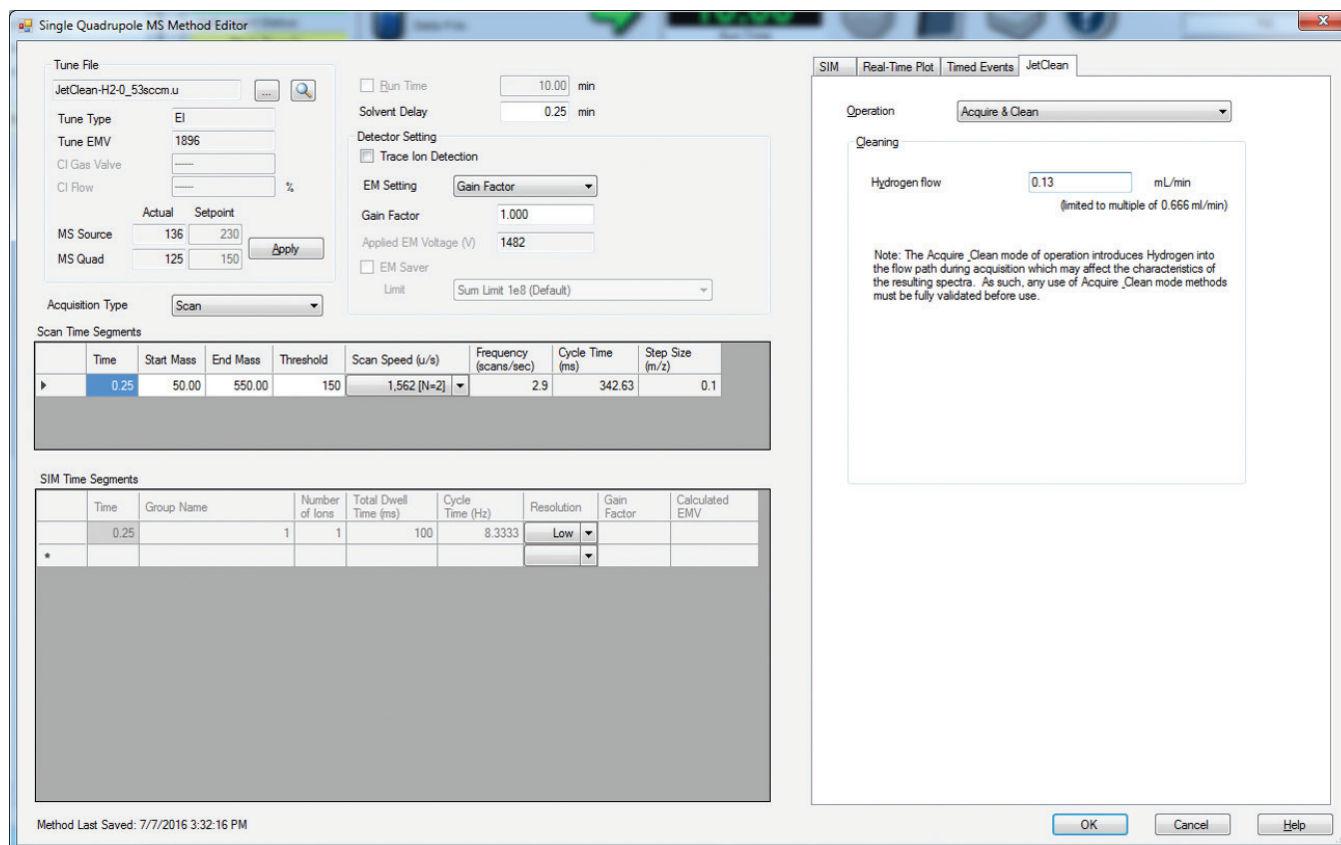


図 5. A) トリプル四重極の測定とクリーニング。B) シングル四重極の測定とクリーニングでの水素流量設定値。

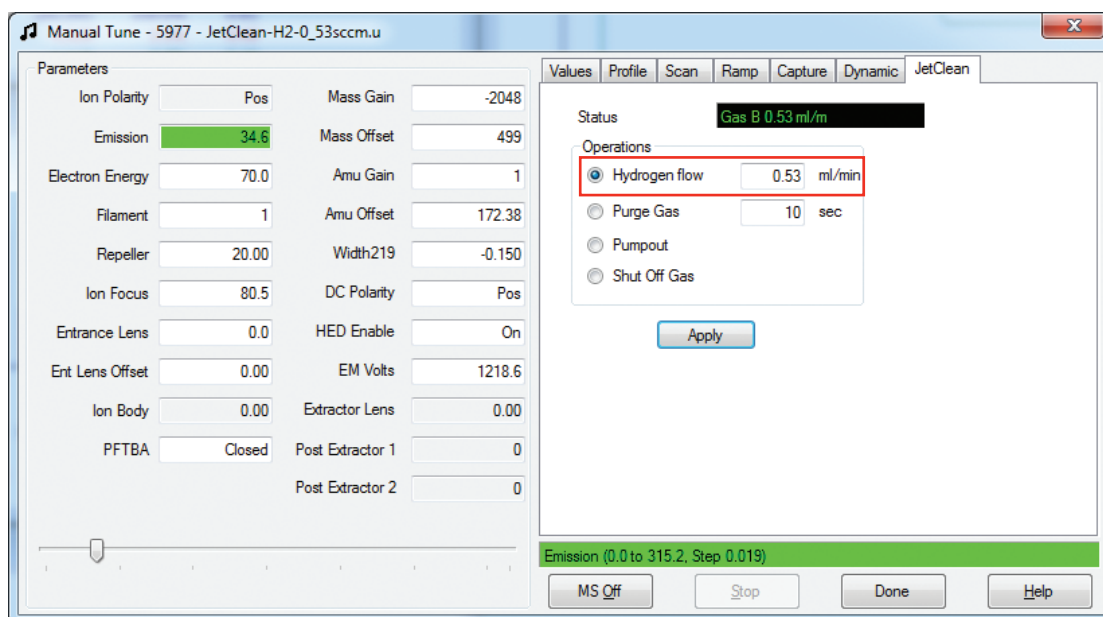
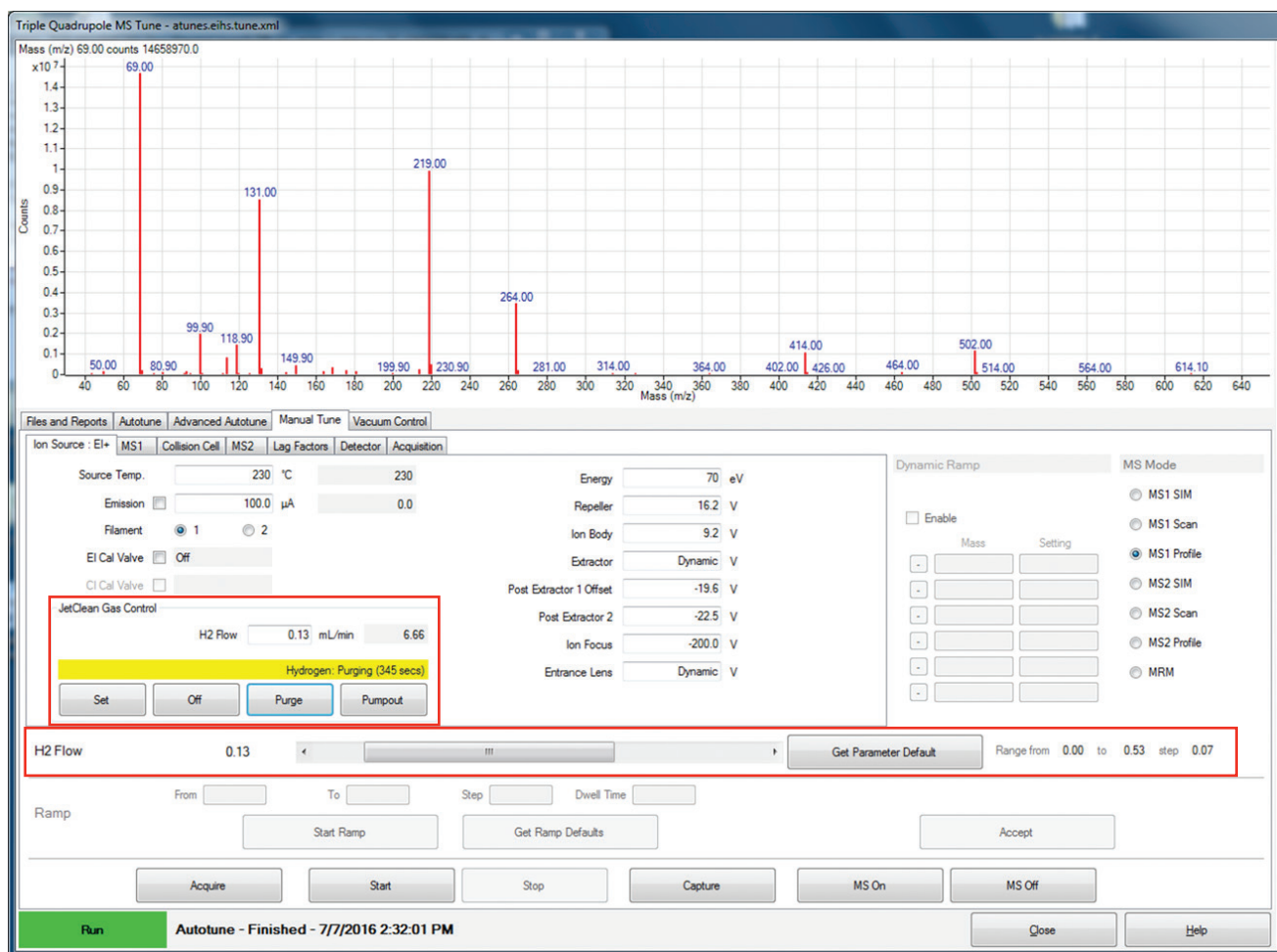


図 6. 測定とクリーニングのチューニングパネル (TQ と SQ) での水素流量の設定値コントロール。

クリーニングのみモード

サンプル測定プロセスとは別に水素種が生成されるため、このモードは一般的に適用できます。サンプル測定 GC/MS メソッドは、MS パラメータパネルからクリーニングのみプロセスメソッドに変換することができます。これは注入前と同じようにすべての GC メソッドを残しますが、クリーニングのみを有効にし、GC の注入メソッドが自動的に Valve/Immediate Start に変換されるため、注入は実行されません。その後、メソッドを新しい名前、できれば JetClean の条件を示す名前 (例えば、CleanOnly-25uA-H2-0_53sccm.M) で保存します。このメソッドは手動で実行するか、またはシーケンスから実行されます。

図 7 は、クリーニングモードのみモードでの JetClean パラメータを示しています。表 1 から表 4 は、これらの設定値の高い柔軟性を示しています。デフォルトは、最小の開始値で、これらの値を増大させていくことでクリーニングの程度が大きくなることを示しています。フィラメント 2 は、デフォルトの測定用フィラメントであるフィラメント 1 に追加のストレスがかかるのを回避するために常にデフォルトフィラメントとなります。ただし、フィラメントが 1 つしかない CI 動作の場合は例外です。エミッションのデフォルト値は可能な限りきわめて低い設定値で、より広範囲にクリーニングするために増加させる最初のパラメータです。HES イオン源の場合、10 μ A の設定値は約 1 分かけてゆっくりと安定した状態に達します。

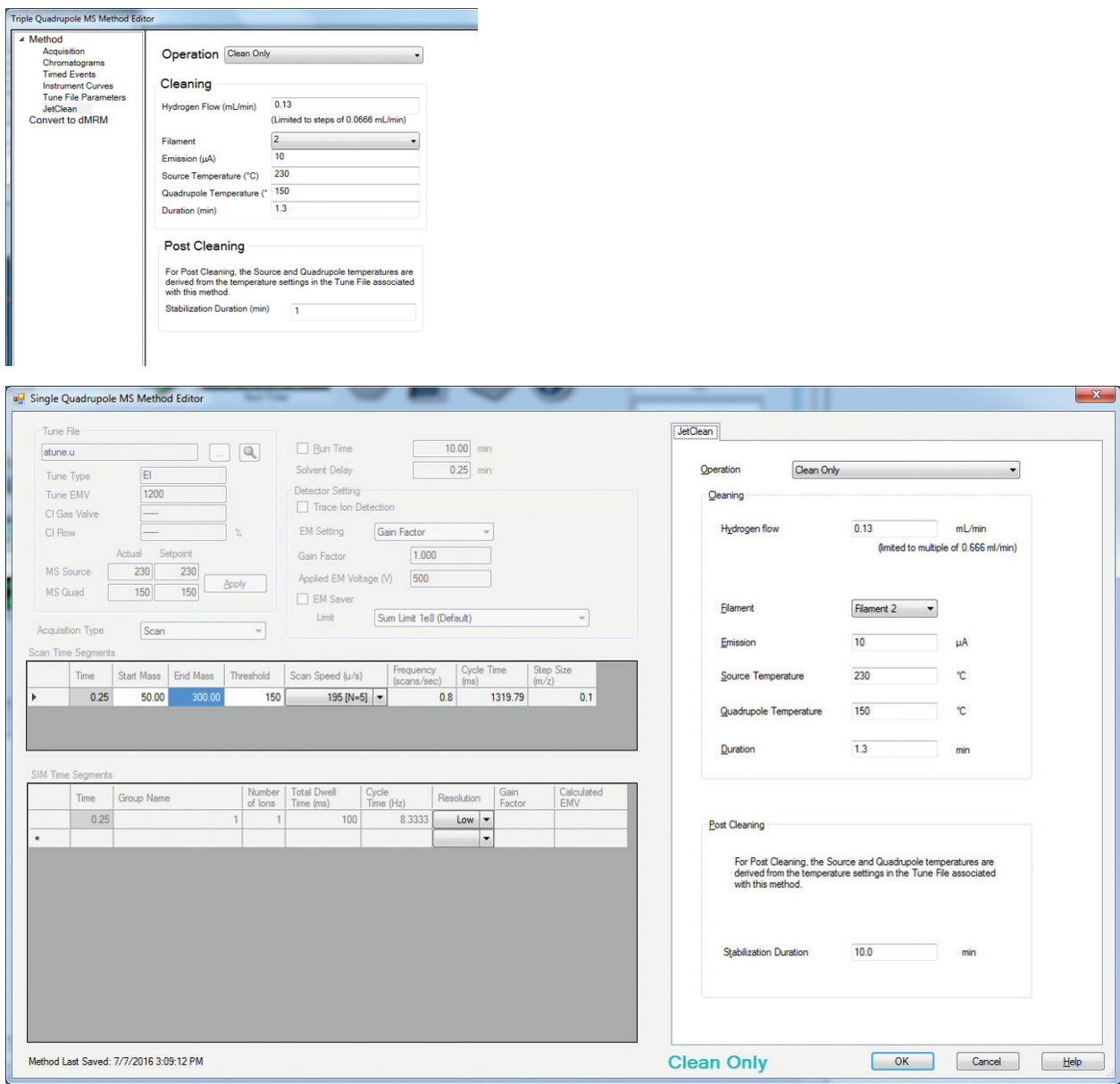


図 7. TQ と SQ のクリーニングのみ。

サンプル測定で使用する温度 (つまり、標準チューニングファイル) よりもイオン源の温度を高く設定すると、頑強な残留物には有効です。しかし、一般的には不要なものでプロセスに追加の時間がかかります。温度は残留物に影響を与えますが、図 8 で示し解説するように、水素処理プロセスのみでもきわめて強力に機能します。

戦略はクリーニングの時間を常に比較的短くして JetClean システムによる時間節約を十分に実現することです。デフォルト値は軽度なクリーニングのために短時間で頻繁に適用する手法を示しています。流量とエミッションのパラメータを増大させて、より高速かつ強力にイオン源をクリーニングできます。このプロセスにかかる時間の長さの上限を、おそらく合計 10 分または 20 分に設定する必要があります。0.25 分の溶媒ディレイは固定されているため編集できません。クリーニングの強度を強めるには、最初に水素流量とエミッションを増やしてより強力なコンディショニングを作成します。測定済みデータを調べて分析標準の性能と比較することによって過剰なクリーニングを防ぐことができます。

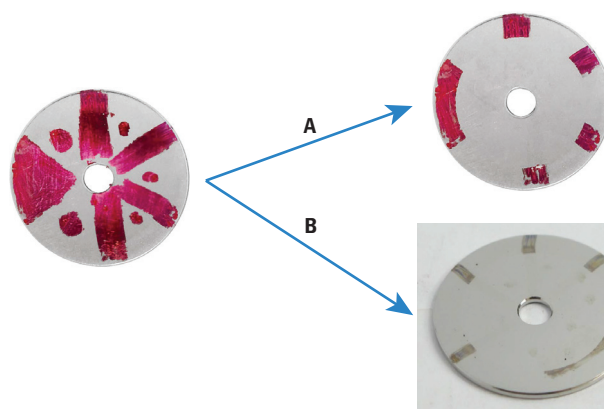


図 8. クリーニングのみプロセスで低温 (A: 230 °C) および高温 (B: 350 °C) のイオン源温度で、ローダミン染料をイオンボリュームドロアアウトレンズから除去した様子。高温 (B) で色が暗くなっている箇所は温度変質があったことを示しています。変質のない箇所は、他のイオン源エレメントによってマスキングされていたためですが、ドロアアウトレンズのファンクション表面は回復していました。

クリーニングのみモードでは、クリーニングプロセス中に記録としてデータファイルに収集されます。この記録を解析することで、イオン源の状態およびクリーニングの適用時にどのように変化しているかについて詳細に理解することができます。よく使われている MS パラメータは編集してデータファイルに記録できます。また、クリーニングのみモードでクリーニングする前に設定する必要があります。スキャンモード測定では、ルーチンのイオン源の汚染の適切なインジケータとなるイオンが見つかるよう、きわめて包括的な記録を提供します。イオンが見つかった場合は、SIM が適しています。質量範囲の上限は、数百 m/z ($< m/z$ 500) を超えるほどに広げる必要はなく、通常は 300 m/z で十分です。通常の下限は 45 または 50 です。質量 29 (TQ、30 の低い質量カットオフ) または 28 (SQ) でスキャンを開始することで、 N_2H^+ (m/z 29) の形成により間接的に水素をモニタリングするために使用できます。SQ で形成され分析される一般的でない種は数多くあり、例として H_3^+ (m/z 3)、 HeH^+ (m/z 5)、 ArH^+ (m/z 41) などがあります。スキャン速度は遅くしてください。1 秒あたり 1 スキャンにより、データファイルを小さく維持しつつ変動を随時記録できます。図 9 は、このデータの例を示しています。重要なことは、ゲイン係数 (GF) をスキャン範囲とイオン源のタイプに合わせて設定することです。 N_2 または N_2H が含まれる場合は GF を低くし、スキャンウィンドウに示される各種の強度を基に GF を高く設定します。

いくつかのイオンの抽出は、吸着した成分の混合物について予測されたとおり、イオンの強度の始まり、頂点、反応速度が同じでないことを示しています。常に EIC の相対的な高さはクリーニングの程度を反映するものだと考えることができます。つまり、イオン電流が最初の値または最高値の半分に低下するとイオン源は 50 % クリーンで、20 % に低下するとイオン源は 80 % クリーンです。実際、最大初期信号は水素の存在量に比例し、設定されたエミッション電流の大きさ (イオン化の量) に比例します。このため、初期強度は可変で、反応速度 (EIC の形状に反映) も同様に可変です。除去される量の指標として、EIC 対時間における面積を考えるべきです。残留物は、最初に物理的に吸着される順、次に化学的に吸着される順に除去されます。炭化水素は即座に除去されますが、水は化学的に吸収されるというだけでなくアナライザのマニホールド中に大量にある (数グラムの量) ために除去が困難です。一般的に、イオン電流が上昇し、次になんらかの漸近線に向けて降下します。すべての信号を任意の m/z で除去してきれいなイオン源を作成しようとする試みは問題 (過剰なクリーニング) につながる可能性があるため回避すべきです。

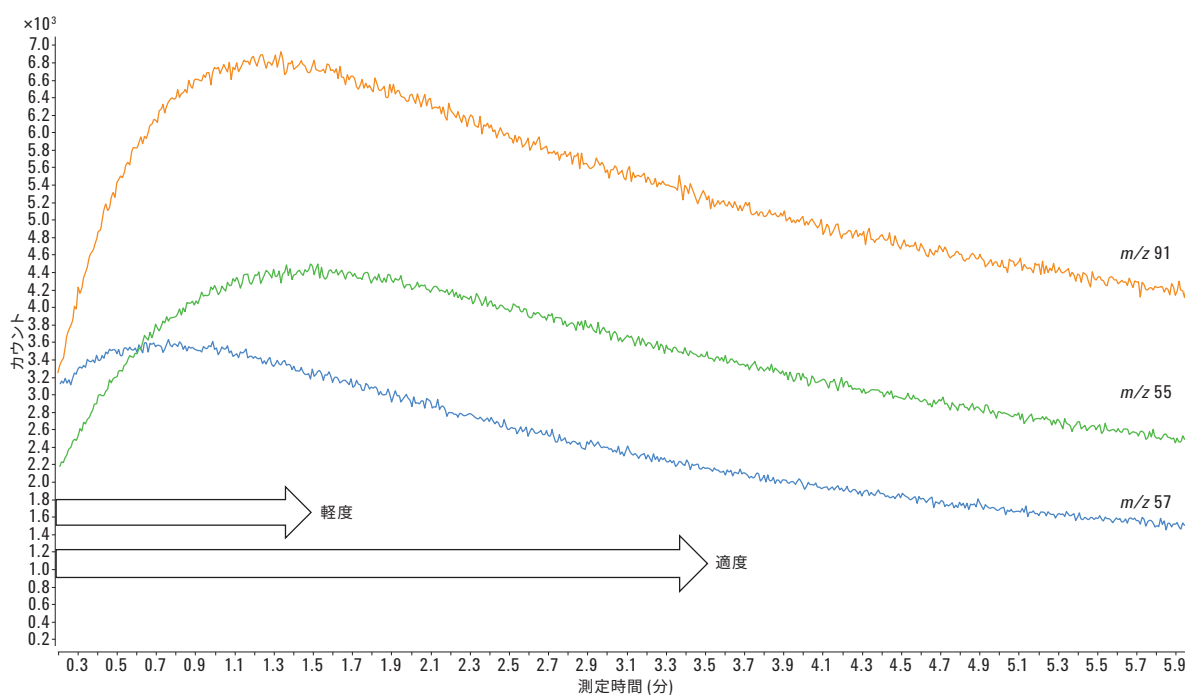


図 9. 0 分 ~ 6 分における Agilent 5977B SQ-HES でのクリーニングのみの JetClean の EIC。

図 10 は、いくつかの水素流量の設定、シングルエミッション (10 μ A) において、人工的に汚した比較的クリーンなイオン源、 m/z 57 の EIC を絶対値とノーマライズした値で示しています。絶対値 EIC で、強度の抑制は、水素流量が増えるとイオン源が込み合うというイオン源の現象です。このため、最大流量では実際、単位時間当たりより多くの物質を除去し、漸近線にすぐに達します。ノーマライズ表示で注意しておきたいことは、EIC の高さが 0.25 に降下するのに必要な時間が流量設定が最大の場合は短くなり、流量が少なくなるにつれて長くなることです。また、この物質の漸近線はこれらの条件下ですぐに漸近することにも注意してください (流量およびエミッションがより大きくなるとより早くなることも覚えておいてください)。他の物質は除去がより困難で深刻な状態のため、トラックするための適切なイオンがない場合があります。

クリーニングのみメソッドを最初に手動で実行し、次に TIC (または EIC) トレースを行うことを推奨します。トレースが平らになる前にメソッドは終了します (つまり、漸近線に達します)。これにより、パラメータが調整され、イオン源クリーニングのための固定メソッドが完成し、固定数のサンプルが分析されます。

手作業でのクリーニングと同様に、イオン源をクリーニングした後、安定化させてコンディショニングする必要があります。安定化時間は最大 2 時間まで選択可能です。あるアプローチでは比較的高速なクリーニングのみメソッド (<20 分) の後に空焼き、その後に通常の大気開放およびクリーニングプロセスと同様に、数時間の安定化時間が続きます。この後に、再チューニング、ゲイン係数の更新、イオン源のコンディションを整えるためのいくつかの注入を行います。水は MS で重要な役割を果たしますが、イオン源およびマニホールド内で再び平衡化させることが必要です。

SQ システムでは、これらの手順をスタンドアロンシーケンス (例えば、Source-JetClean.S) で自動化できます。必要な場合やサンプルバッチの前で実行するためにサンプルシーケンスに追加して実行できます。BAKE コマンドは Tune View で設定します。平衡化時間は 60 分が推奨されていますが、そうでない場合は、SLEEP コマンドを使用して時間を追加できます。BAKE コマンドは TQ システムでは現在サポートされていません。

デフォルトのメソッドは、JetClean 対応の GC/MS システムの methods\default ディレクトリにあるため、はじめて使用する際にロードして使用することができます。JetClean プロセスにモニターを追加して目的の設定値を確認できるようにすることを推奨します。これらのモニターはシステムの状態およびすべての重要なゾーンおよびパラメータの表示のために極めて有用です。クリーニングのみの場合、エミッション、水素流量、EM 電圧などの設定値を確認できます。TQ では MS の実際の値と設定値を動作中に MS Status パネルからモニタリングできます (注意: デフォルトのタイムアウト設定値が変更されていない場合、動作が停止した 10 分後に水素は自動的にシャットオフされます)。

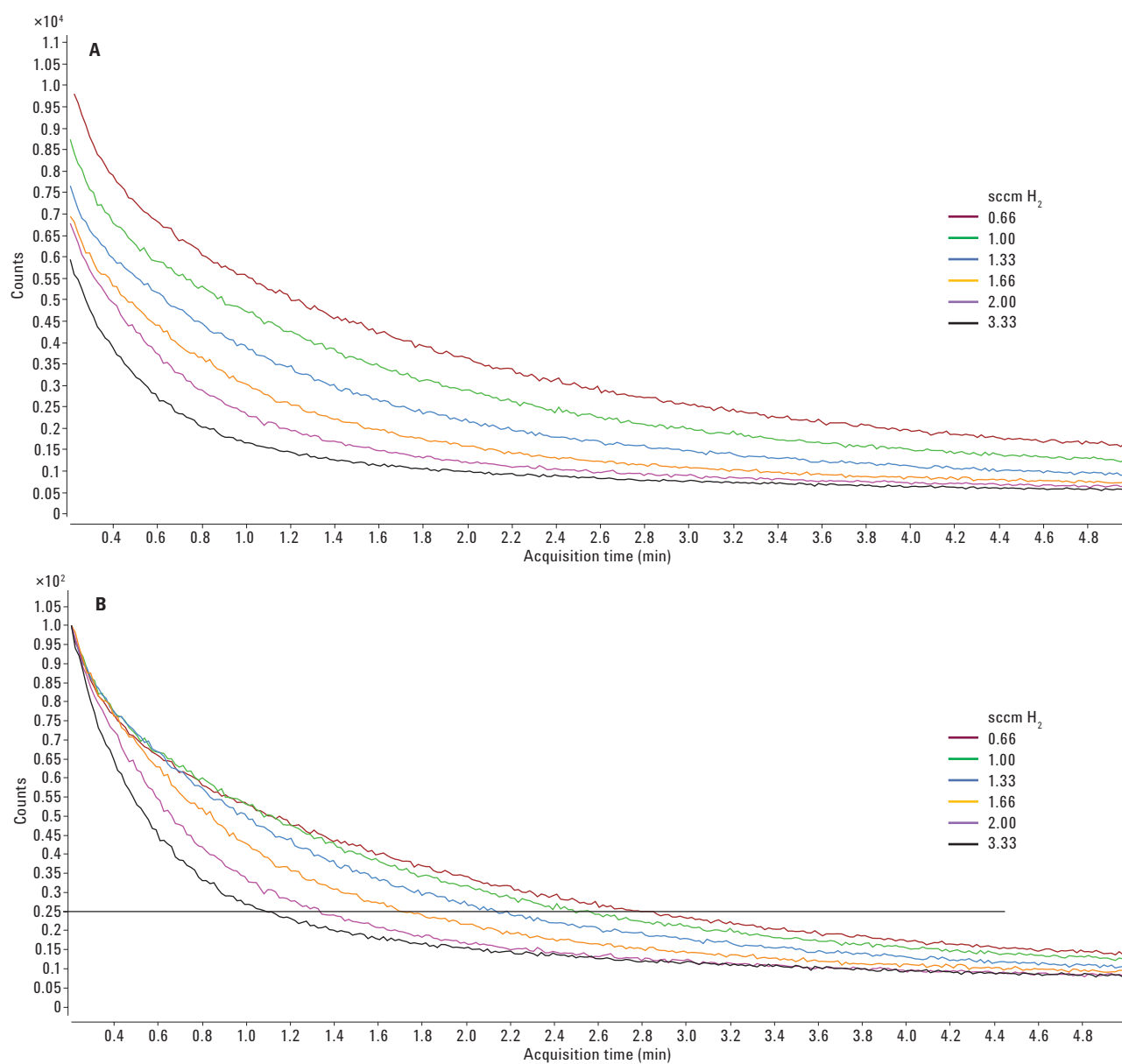


図 10. A) クリーニングのみモード: 6つの異なる H_2 流量設定値 (10 μ A) での m/z 57 の EIC。

B) 6つの異なる H_2 流量設定値 (10 μ A) での m/z 57 のノーマライズされた EIC。明瞭にするために 25 % に線が引かれています。

メソッドの注記: Agilent JetClean の利点の統合

他のイオン源パラメータおよび標準操作の調査に有用です。一般的に、GC/MS 測定中には可能な限り最高のイオン源温度を使用します。これはイオン源をクリーンに維持し堅牢な操作を実現しますが、化合物のフラグメンテーションの増大など不都合な点が発生する場合があります。しかし、JetClean によりイオン源のコンディションをより簡単に維持できるため、サンプル採取メソッドのイオン源温度を下げ、壊れやすい化合物でより適したレスポンスやイオン比を提供することができます。

結論

Agilent JetClean は、GC/MS のイオン源の手作業でのクリーニングプロセスを回避するための柔軟なアプローチです。これにより、ほぼ自動でのシーケンス方式のイオン源のクリーニングとコンディショニングを可能にします。絶対的なレスポンスではなく、イオン源の安定性を求めていることを認識することが重要です。ユーザーはゲイン係数を常に上げることができます。いくつかのイオン源では、システムが安定する前に、ドリフトするきわめて高いレスポンス (一般的ではありますが、不都合な状態) を生成します。空焼きや待機、サンプル注入、アナライトプロテクタンツなどのユーザーにとってなじみのあるいくつかの方法で、最終的な安定性を生成することができます。データ測定とクリーニングモードを適用すると、化合物の化学的性質が許す範囲でイオン源の性能の耐久性と安定性を大幅に拡張できます。オンラインプロセスを補完するのは、分析から独立した、全体的に適用できるクリーニングのみモードです。この 2 つのメソッドにより、イオン源の手作業でのクリーニングの間隔を延ばすことができます。適切な JetClean 動作は、機器の使用可能時間の延長とより適切な分析結果をもたらします。

詳細

本文書のデータは代表的な結果を記載したものです。
アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、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. 2016

Printed in Japan, August 15, 2016

5991-7254JAJP



Agilent Technologies