



Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラ

操作



注意

© 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

G4511-96004

エディション

第2版 2023年4月

第1版 2021年2月

Printed in USA or China

Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610 USA
安捷伦科技（上海）有限公司
上海市浦东新区外高桥保税区
英伦路 412 号
联系电话：(800) 820 3278

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、使用または実行に連して生じた過誤、付隨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。

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

1 はじめに	
はじめに	8
ヘッドスペース分析手法	9
バルブとループを使用した静的ヘッドスペースサンプリング	10
Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラ	13
本マニュアルについて	14
ヘッドスペースサンプラの基礎知識	15
ステータスインジケータ LED	16
Park ボタンとインジケータ	16
2 操作ワークフロー	
日常操作ワークフロー	18
メソッド開発ワークフロー	19
3 消耗品	
ヘッドスペース分析用消耗品	22
4 サンプルバイアル	
サンプルバイアルのタイプ	26
サンプルバイアルのセプタムとキャップ	27
バイアルラベル	28
サポートされているバーコード	29
サンプルバイアルの充填	30
サンプルバイアルにキャップを付ける	31
オートクリンパによるサンプルバイアルのキャップの取り付け	31
マニュアルクリンパによるサンプルバイアルのキャップの取り付け	32
バイアルのクリンプの目視チェック	33
バイアルリーケテストを使用してクリンプが正しく行われているか検証する	34
トレイのパークまたはパーク解除	35
バイアルラックの取り付け	36
サンプルをトレイに配置する	37

5 HS メソッドパラメータ

HS メソッドパラメータ	40
ローカルユーザーインターフェイス	41
ブラウザインターフェイス	42
メソッドパラメータの概要	43
バーコードチェックサムを有効にする	46
GC サイクルタイムを調べる	46
GC サイクルタイムを確認する	47
冷却プレートの動作と仕様	48
温度	48
冷却ソース	48
凝縮と環境条件	49

6 HS シーケンス

HS シーケンスとは	52
シーケンス、抽出モード、およびバイアルに針をさす	53
シーケンスとスループット	54
優先サンプル	55
メソッドのシーケンスでのアクション	56
対処するシーケンスの問題の種類	56
可能な処理	56
MS を使用する場合	57
ブラウザインターフェイスとデータシステムのシーケンスでのアクション	58
実行中のシーケンスの停止、中断、休止	59
バイアルステータス	60

7 設定

ヘッドスペース設定	62
[設定] > [コンフィグレーション] > [ヘッドスペース]	62
[設定] > [キャリブレーション] > [ヘッドスペース]	63
[設定] > [サービスモード] > [ヘッドスペース]	66
[設定] > [スケジューラー] : リソース管理	66

8 8697 ヘッドスペースサンプラーの仕組み

HS でのサンプルバイアルの処理	68
HS でのバイアルの平衡化	69
HS でのバイアルの加圧	70
指定圧力まで一定流量	70
圧力	70
一定容積	70
ダイナミッククリークチェック	71
HS でのサンプルループの充填 (サンプルの抽出)	72
デフォルトループ充填モード	72
ユーザー設定のループ充填モード	72
HS の抽出と注入のタイプ	73
標準的な抽出	74
複数回のヘッドスペース抽出	75
ヘッドスペースの濃縮抽出	75
バイアルの残留圧力のベント	75
HS でのキャリーオーバーの削減	76

9 メソッド開発

概要	78
サンプルとマトリックスの検討	79
ヘッドスペース分析の理論	79
K と相比の影響	80
GC 注入口の検討	82
類似メソッドの読み込み	83
新しいメソッドの編集	84
温度	84
時間	84
バイアルとループ	85
充填モード	85
ベントとページ	87
その他のパラメータ	88
メソッドの開発と改善	89
パラメータのインクリメントの使用	89
バイアルサイズ	90
バイアル攪拌	91
サンプルループサイズ	91

バイアルの加圧	91
サンプルループの充填	92
抽出モード	94
スループットの最適化	95
新しいメソッドのためのセットアップ	96
ブランクランの実行	97
10 EMF (Early Maintenance Feedback)	
HS EMF (Early Maintenance Feedback)	100

はじめに

はじめに 8

ヘッドスペース分析手法 9

バルブとループを使用した静的ヘッドスペースサンプリング 10

本マニュアルについて 14

ヘッドスペースサンプラの基礎知識 15

この章では、Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラについて紹介し、主なコンポーネントと一般的なヘッドスペースサンプリング手法を示します。

はじめに

ヘッドスペース分析は、サンプルマトリックスの揮発性成分を分析する手法です。ヘッドスペース分析は、サンプルマトリックス（予測可能なレベルでガス状の揮発性化合物が存在）を上回る周囲の量をサンプリングします。

ヘッドスペース分析は、次の状況で役立ちます。

- 分析対象物が、300 °C未満で揮発性を持つ。
- サンプルマトリックスが、固体、ペースト状、または GC 注入口への注入が難しい液体である。
- 簡単に液体注入ができるサンプル調製が、現在困難である。
- サンプルの不揮発性成分は危険です（ヘッドスペース分析では、サンプルが物理的に接触するのは使い捨てのサンプルバイアルのみです）。

ヘッドスペース分析は従来の注入と比べ、次の利点があります。

- サンプル調製が簡単である。サンプルを注入可能な液体に処理する必要がない。
- 広範なサンプルマトリックス（固体、ペースト、液体、ガス）を直接分析できる。
- カラムが長持ちする（メンテナンスに手がかかるない）。サンプルマトリックス上部のヘッドスペース量が、マトリックスよりもきれいである。汚染物質の注入が少ないとにより、分析カラムが長持ちし、メンテナンス（トリム、焼き出し、ガードカラムの交換など）に手がかかるない。
- 精度が高い。
- ヘッドスペースオーブン温度を調整して、分析から重い成分を除外できる。これにより、オーブンプログラムとオーブン冷却の時間を短縮し、カラムの寿命を伸ばすことができます。

ヘッドスペース分析手法

現在、ヘッドスペース分析には、主に3つの手法があります。

動的ヘッドスペースサンプリング：この手法は、一般的にパージ & トラップシステムの一部であり、キャリアガスを連続的に流してサンプルマトリックスから揮発性成分をパージします。通常、分析対象物は吸着剤にトラップします。所定の時間が経過した後、トラップを加熱し、吸着化合物を解放します。それが、GC 注入口に注入されます。

静的ヘッドスペースサンプリング：密閉したサンプルコンテナとサンプリングシステムを使用します。密封されたバイアルにサンプルマトリックスを入れ、サンプルマトリックスを所定の時間加熱します。その間、バイアルを攪拌すると、揮発性化合物はマトリックスからヘッドスペースボリュームへ揮発しやすくなります。所定の時間が経過した後、バイアルに針をさし、加圧して、ヘッドスペースから一定量の気化ガスを引き抜いて、GC 注入口に注入します。

固相マイクロ抽出 (SPME)：この手法では、サンプルマトリックスが入っているバイアルに吸着剤付きプローブを入れます。分析対象物はサンプルプローブに吸着します。さまざまな吸着剤を使用できるため、さまざまな化合物を分析できる柔軟性があります（他の化合物は無視されます）。所定の時間が経過した後、プローブを加熱して分析対象物を解放します。それが GC カラムに注入されます。

1 はじめに
バルブとループを使用した静的ヘッドスペースサンプリング

バルブとループを使用した静的ヘッドスペースサンプリング

静的ヘッドスペースサンプリング手法には、主に圧力トランスマート、バルブとループの2種類があります（もう一つの手法として、気密シリングを使用して手動で注入する方法がありますが、再現性に劣ります）。

8697で使用されるバルブとループシステムも、一定時間バイアルを加熱しながら攪拌します。ただし、Agilentシステムでは、容量がわかっているサンプルループを使用してサンプルを収集します。バルブとループシステムのサンプリング手順は次のとおりです。

1 はじめに

バルブとループを使用した静的ヘッドスペースサンプリング

- 1 ニードルプローブがバイアルに針をさします。
- 2 サンプラはガスでバイアルを加圧します。図1を参照してください。

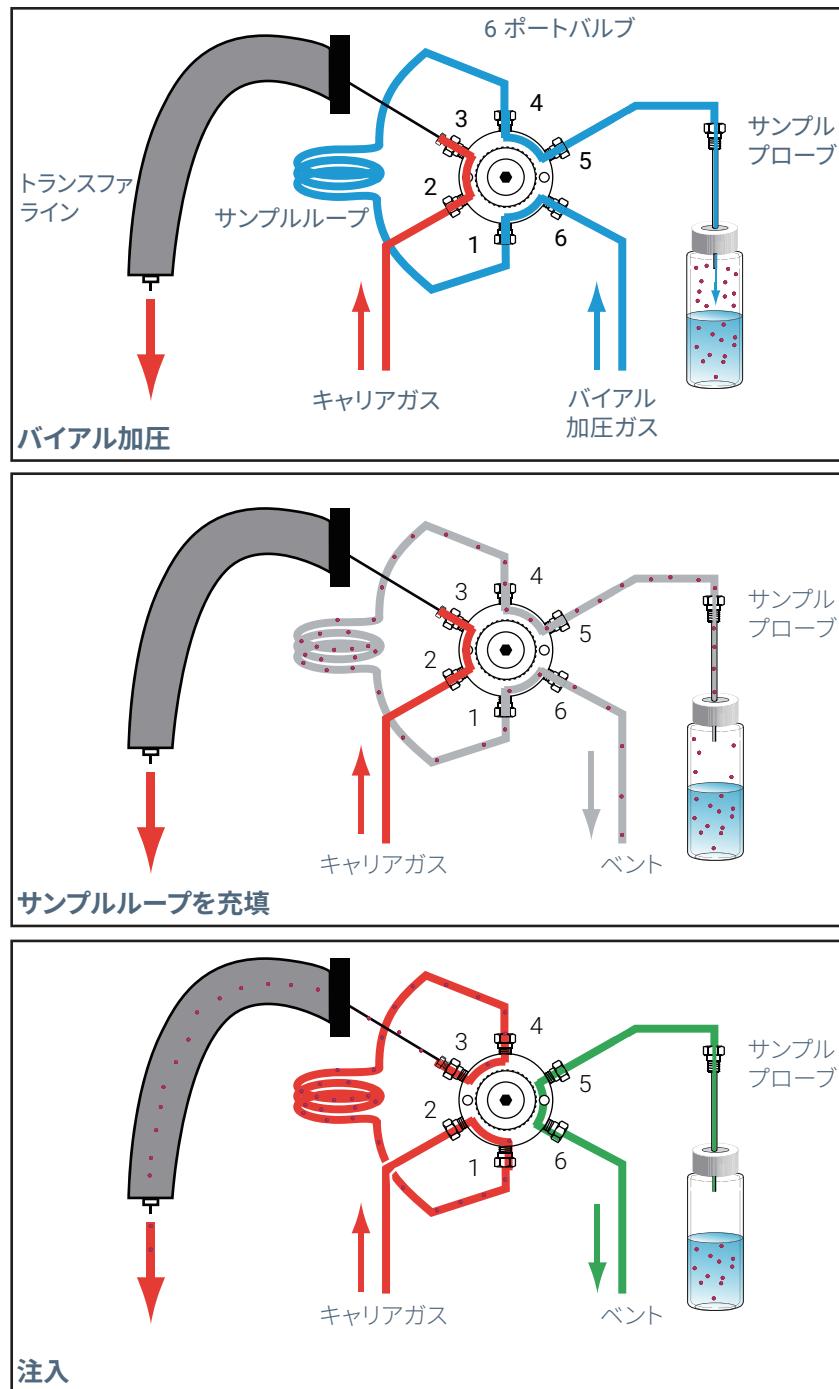


図1. バルブとループシステムのサンプリングと注入

1 はじめに

バルブヒループを使用した静的ヘッドスペースサンプリング

- 3 圧力で平衡化した後、加圧されたバイアルガスをサンプルヒループを通してベントし、ヒループにサンプルを充填します。なおこの場合、バイアルは、高いカラムヘッド圧ではなく、大気圧にベントすることに注意してください。さらに、8697は、バイアルが完全に減圧する前にサンプリングが終了するように、サンプルヒループへのガスの流量を制御できます。
- 4 サンプルヒループの平衡化の後、バルブ切替が行われ、サンプルヒループは GC 注入口への流路の一部になります。キャリアガスは、分析のために既知の量のサンプルを GC 注入口に注入します。

1 はじめに

Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラ

Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラ

Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラ (HS) は、48 バイアルまたは 120 バイアル (XL レイ使用) のバルブとループ ヘッドスペースサンプリングシステムです。この HS は 12 バイアルオーブンを使用して、目的の温度でサンプルを平衡化します。ヘッドスペース分析の最長ホールド時間が一般に平衡化時間になることから、マルチバイアルオーブンを使用すると、複数バイアルを一度に平衡化できるので HS の処理能力が高まります。

8697 HS は、GC タッチスクリーン、ブラウザインターフェイス、またはデータシステム接続を使用して制御します。既存の GC 設定が拡張され、HS のメソッドパラメータ、コンフィグレーション設定、EMF (Early Maintenance Feedback) 追跡、ログエントリ、現在のステータス表示などが追加されます。8697 HS は、GC に統合されたコンポーネントです。

GC と HS のステータスエントリは区別されます。タッチスクリーンとブラウザインターフェイスに表示される HS ステータスエントリには、GC エントリと区別するために、**ヘッドスペース**という言葉が先頭に追加されています。たとえば、タッチスクリーンの 8697 HS オーブン温度は【**ヘッドスペースオーブン温度**】と表示されます。GC オーブン温度にはプレフィックスや注釈はありません。以下の図に例を示します。

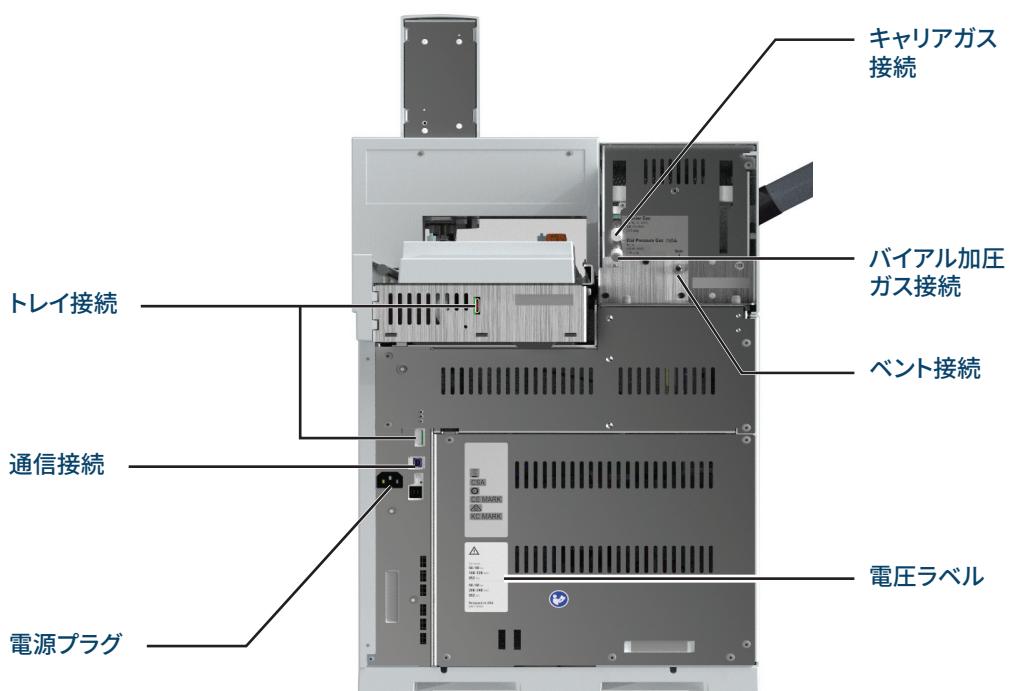


図 2. ヘッドスペースステータス項目の例

本マニュアルについて

このマニュアルでは、日常的なヘッドスペースサンプル操作に必要な概念と作業を説明します。
また、より高度な作業やメソッド開発の実行に必要な情報についても記載しています。

ヘッドスペースサンプラの基礎知識



ステータスインジケータ LED

HS のフロントパネルのステータスインジケータから、一般的なステータスとレディ状態が即座にわかります。HS の現在の状態に応じて、ステータスインジケータの色が変化します。

- ・ 緑：HS の測定準備ができたことを示します。
- ・ 黄：HS が測定準備中であることを示します。電源がオンになり、電力が供給されているが、測定条件の設定値に達していないパラメータがあります。警告またはその他のメッセージが表示されている場合があります。詳細については、GC タッチスクリーンを確認してください。
- ・ 赤：フォルトなどの深刻なエラー状態であることを示します。フォルトまたは他のメッセージが表示されている場合があります。詳細については、GC タッチスクリーンを確認してください。フォルト状態が解消されるまで、HS は使用できません。

インジケータ LED に加えて、詳細なステータス情報が、接続している GC タッチスクリーンや、GC ブラウザインターフェイスに表示されます。

Park ボタンとインジケータ

HS の [Park] ボタンにもインジケータライトがあります。このライトが点灯している場合、トレイはパークポジションにあり、HS はノットレディの状態です。トレイをパークする、またはパークを解除するには、[Park] ボタンを押します。35ページの「トレイのパークまたはパーク解除」を参照してください。

操作ワークフロー

日常操作ワークフロー 18

メソッド開発ワークフロー 19

このセクションでは、ヘッドスペースサンプルを使用するための基本ワークフローを説明します。

日常操作ワークフロー

図5は、ヘッドスペース分析の通常操作のワークフローをまとめたものです。このワークフローは、ヘッドスペースサンプラーが設定され、メソッドとサンプルがわかっていることを前提にしています。

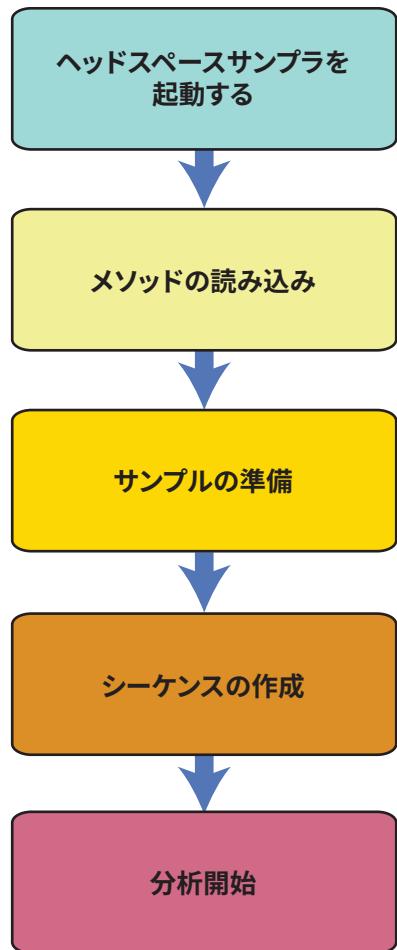


図5. 日常のヘッドスペース分析ワークフロー

メソッド開発ワークフロー

図6は、メソッド開発のワークフローをまとめたものです。メソッド開発の詳細については、77ページの「[メソッド開発](#)」を参照してください。

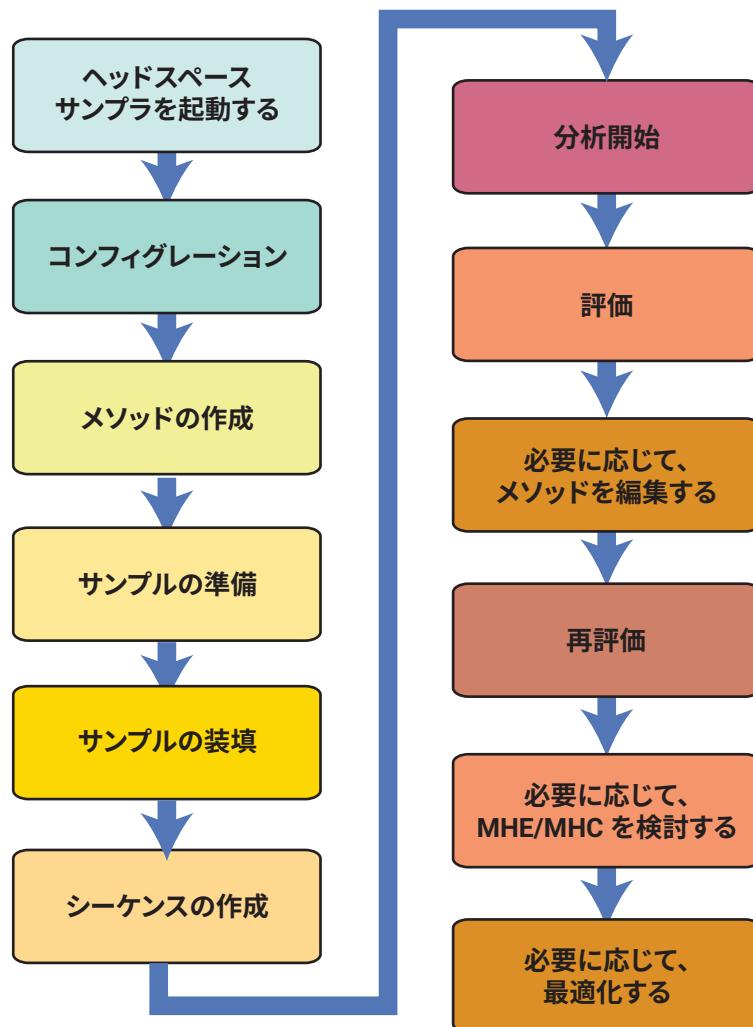


図6. メソッド開発のワークフロー

2 操作ワークフロー メソッド開発ワークフロー

消耗品

ヘッドスペース分析用消耗品 22

このセクションでは、Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラーの日常作業に必要な、一般に使用される部品（バイアル、サンプルループなど）を示します。これらの部品の交換手順は、本マニュアルか、または『メンテナンス』マニュアルを参照してください。

3 消耗品

ヘッドスペース分析用消耗品

ヘッドスペース分析用消耗品

以下の表は、ヘッドスペースサンプラおよびヘッドスペース分析用の共通部品一覧です。入手可能な最新の部品については、Agilent の Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

表1 ヘッドスペースサンプラの部品と標準

説明	部品番号
リークテストキット (以下を含む) : 穴なしフェラル 11 mm 低ブリードセプタム、5/pk	G4556-67010 5181-7458 5182-3413
リークテストバイアル 1/8 インチ フィットティングプラグ 1/16 インチステンレス製 ZDV プラグ (6 ポートバルブキャップ)	G4511-20180 0100-1526 G6600-80039
トレイバイアルラック、8697	G4511-60402
トレイバイアルラックラベル ラック 1 ラベル ラック 2 ラベル ラック 3 ラベル ラック 4 ラベル ラック 5 ラベル	G4511-90401 G4511-90402 G4511-90403 G4511-90404 G4511-90405
交換用ガスクリーンフィルタ、キャリアガス (バイアル加圧ガスに使用)	CP17973
カラムカッター、セラミック	5181-8836
サンプルプローブ (不活性処理済)	G4556-63825
6 ポートバルブ、交換用ローター、WT シリーズ、300 psi、350 °C	1535-4952
サンプルループ保持クリップ、各 1 個 : 0.025、0.05、および 0.10 mL サンプルループに 1 つずつ使用 0.5 および 1.0 mL サンプルループに 2 つずつ使用 3.0 mL サンプルループに 1 つずつ使用	G4556-20177
サンプルループ保持クリップ、各 1 個 : 0.025、0.05、および 0.10 mL サンプルループに 1 つずつ使用	G4556-20178
HS トランスファーラインアクセサリと一緒に使用する注入口ライナー	
ウルトライナート、ストレートライナー 2.0 mm	5190-6168
標準	
ヘッドスペース OQ/PV サンプル	5182-9733

3 消耗品

ヘッドスペース分析用消耗品

表2 ヘッドスペースサンプラのトランスファーライン部品

説明	部品番号
トランスファーラインコンポーネント	
トランスファーラインセプタム (9 mm)	5183-4801
フェラル、ポリイミド、グラファイト、5/pk	
0.53 mm、1/32 インチ (チューブ外径 0.50×0.80 mm 用)	0100-2595
内径 0.4 mm (最大外径 250 μm のカラム用)	5190-1437
トランスファーライン用セプタムリテナナット (スプリット/スプリットレスおよびマルチモード注入口用)	G3452-60845
密栓、1/16 インチステンレス製	01080-83202
ナットおよびレデューサユニオン (6 ポートバルブとトランスファーラインの接続用)、1/16 - 1/32 インチ	0100-2594
トランスファーライン	
不活性フューズドシリカ、250 $\mu\text{m} \times 5 \text{ m}$	160-2255-5
不活性フューズドシリカ、320 $\mu\text{m} \times 5 \text{ m}$	160-2325-5
不活性フューズドシリカ、450 $\mu\text{m} \times 5 \text{ m}$	160-2455-5
不活性フューズドシリカ、530 $\mu\text{m} \times 5 \text{ m}$	160-2535-5
ProSteel 不活性ステンレス、長さ 5 m	160-4535-5
ProSteel スリーブ、長さ 5 m	4177-0607
ボルタイルインターフェイス接続用の部品	
ロングフェラル、0.4 mm、Vespel-グラファイト、カラム内径 0.25 mm (10/pk)	5062-3508
ロングフェラル、0.5 mm、Vespel-グラファイト、カラム内径 0.32 mm (10/pk)	5062-3506
ロングフェラル、0.8 mm、Vespel-グラファイト、カラム内径 0.53 mm (10/pk)	5062-3538

表3 ヘッドスペースサンプラのサンプルループ

説明	部品番号
サンプルループ、不活性	
0.025 mL	G4556-80101
0.05 mL	G4556-80102
0.1 mL	G4556-80103
0.5 mL	G4556-80105
1.0 mL	G4556-80106
1.0 mL、認定	G4556-80126
2.0 mL	G4556-80107
3.0 mL	G4556-80108
3.0 mL、認定	G4556-80128
5.0 mL	G4556-80109

3 消耗品

ヘッドスペース分析用消耗品

表4 ヘッドスペースのバイアルとキャップ

説明	部品番号
認定平底バイアル	
認定平底ヘッドスペースバイアル、20 mL、100/pk	5182-0837
認定平底ヘッドスペースバイアル、10 mL、100/pk	5182-0838
20 mm ヘッドスペースキャップ、セプタム付き	
認定ヘッドスペースアルミニウム製クリンプキャップ、PTFE/Si セプタム、20 mm、100/pk	5183-4477
ヘッドスペースバイアルキット	
バイアルキット 20 mL ヘッドスペースクリンプキット、平底バイアル、シルバーアルミニウム 製ワンピースクリンプキャップ（安全機能付き）、PTFE/ホワイトシリコンセ プタム、100/pk	5182-0840
キャップとデキャップ	
A-Line 高性能オートクリンパ、電源アダプタ付き、あご部分 20 mm	5191-5624
20 mm キャップ用 A-Line オートクリンパ	5191-5615
20 mm キャップ用 A-Line オートデキャップ	5191-5613
20 mm キャップ用エルゴノミクスマニュアルクリンパ	5040-4669
20 mm キャップ用エルゴノミクスマニュアルデキャップ	5040-4671

表5 冷却プレートの交換部品

説明	部品番号
金属製バイアルラックアセンブリ（5）	G4512-60402
冷却ドリップチューブ	G4522-20540
第2ドリップトレイ	G4556-40680
ナットおよびフェラルセット、1/4 インチ、真ちゅう製	5080-8752
ナット、1/4 インチ、真ちゅう製	0100-0056
バルクヘッドユニオン、1/4 インチ	G4522-20500
クランプ、ホース、外径 0.468 ~ 0.531 インチ、内径 0.22 インチ	1400-3298

サンプルバイアル

サンプルバイアルのタイプ	26
サンプルバイアルのセプタムとキャップ	27
バイアルラベル	28
サンプルバイアルの充填	30
サンプルバイアルにキャップを付ける	31
トレイのパークまたはパーク解除	35
バイアルラックの取り付け	36
サンプルをトレイに配置する	37

このセクションでは、Agilent 8697 ヘッドスペースサンプラを使用したサンプルバイアルの選択、サンプル調製、およびバイアル処理について説明します。

サンプルバイアルのタイプ

ヘッドスペースサンプラでは、10 mL、20 mL、または22 mLのサンプルバイアルが使用できます。メソッドにバイアルサイズを設定します。バイアルサイズは、メソッド内ではなく、それぞれの新しいメソッドをシーケンスで使用する場合に変更します。メソッドから期待されるものと異なるバイアルサイズを使用すると、分析時に例外になります。

ヘッドスペースサンプラには、クリンプキャップ付きガラス製サンプルバイアル（透明または茶色）、またはスクリューキャップバイアルを使用します。光で分解しやすいサンプルには、茶色のガラス製バイアルを使用します。いずれのタイプも、平底または丸底が使用できます。使用可能なバイアルタイプについては、Agilent部品カタログを参照するか、またはAgilentのWebサイト（www.chem-agilent.com）をご覧ください。互換性のないサンプルバイアルを使用すると、グリッパエラーの原因になります。

バイアルは、図7の仕様を満たす必要があります。

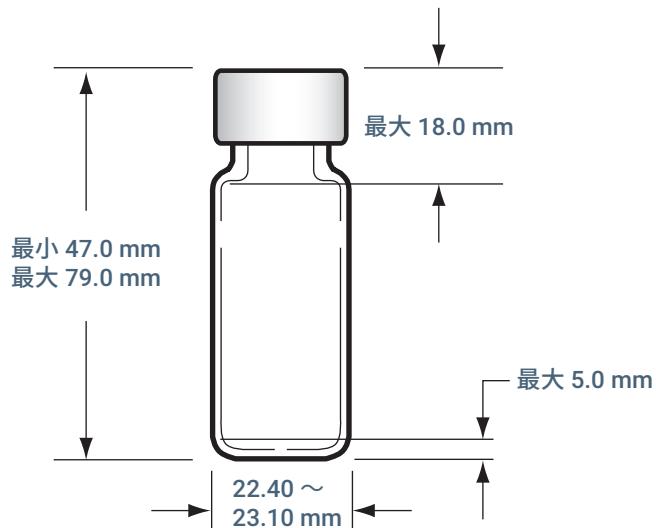


図7. 対応するバイアルの寸法

バイアルの再使用は避けてください。バイアルを繰り返し使用すると、破損する可能性が高くなります。

4 サンプルバイアル サンプルバイアルのセプタムとキャップ

サンプルバイアルのセプタムとキャップ

クリンプキャップやスクリューオンキャップで使用されるセプタムには、再密封性と溶媒耐性がそれぞれ異なるタイプがあります。

セプタム素材	適合	不適合	再密封性	最高温度*
PTFE/ プチルゴム	針をさすまで PTFE の耐久性、その後セプタムまたはライナーはゴムと融和性を持つ (ACN、アセトン、DMF、アルコール、ジエチルアミン、DMSO、フェノール)	塩素系溶媒、芳香族、炭化水素、二硫化炭素	良い	< 125 °C
PTFE/ シリコンゴム	針をさすまで PTFE の耐久性、その後セプタムはシリコンと融和性を持つ (アルコール、アセトン、エーテル、DMF、DMSO)	ACN、THF、ベンゼン、クロロフォルム、ピリジン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン	普通	< 180 °C
高温 PTFE/ シリコン	針をさすまで PTFE の耐久性、その後セプタムはシリコンと融和性を持つ (アルコール、アセトン、エーテル、DMF、DMSO)	ACN、THF、ベンゼン、クロロフォルム、ピリジン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン	普通	< 300 °C

* 概算。製造元の推奨事項を参照してください。

バイアルキャップには、内部バイアル圧力が約 310 kPa (45 psi) を超えた場合にバイアルをベントできる内部安全機構を備えているものと、そうでないものがあります。

通常は、ヘッドスペース分析で、クリンプキャップまたはセプタムを複数回使用することはできません。

使用可能なバイアルタイプについては、Agilent の Web サイト (www.agilent.com) も参照してください。

バイアルラベル

注意

すべてのラベルとインクが、劣化せずにオープンの熱に耐えられることを確認します。

ラベルを使用する場合、ラベルは以下の寸法に従う必要があります。オプションのバーコードリーダー (G4527A) を使用する場合も、バーコードラベルは一般的なラベルの寸法、および以下の配置要件に従う必要があります。

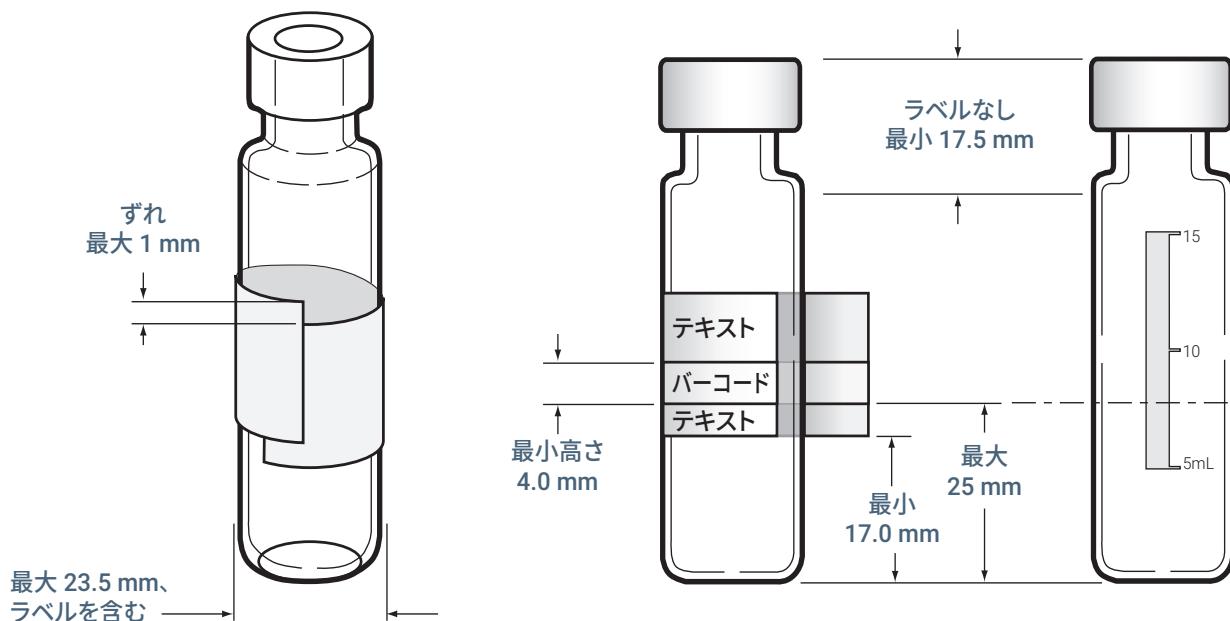


図 8. バイアルラベルとバーコードの仕様 (20 mL バイアルの例)

注意

トレイのグリッパが適切に動作するためには、正しい寸法のサンプルバイアルを使用することが重要です。これらの仕様に適合しないバイアルやラベルを使用すると、サンプラーが発生する可能性があります。これらの仕様に適合しないバイアルやラベルを使用したことが故障の原因であるとわかった場合のサービス依頼や修理は、保証またはサービス契約の対象になりません。

ラベルの位置を確認するには、ラベルを貼ったバイアルをバーコードリーダーで読み取ります。【診断】>【ヘッドスペース】>【手動処理】>【バーコードを読み取る】に移動します。バーコードリーダーがバイアルのバーコードを読み取ります。

さらに、バーコードラベルは以下の要件を満たす必要があります。

- 耐熱であること（加熱時の劣化や焦げを防ぐため）
- つや消しまたはその他の光沢のない仕上げであること。光沢のあるバーコードラベルは、周囲の室内照明を反射し、リーダーの動作を妨げるおそれがあります。

4 サンプルバイアル サポートされているバーコード

サポートされているバーコード

バーコードリーダーは、以下のタイプ（種類）のバーコードを読み取ることができます。

- Code 3 of 9
- Code 128
- Matrix 2 of 5
- Standard 2 of 5
- Interleaved 2 of 5
- UPC-A
- EAN/JAN 13
- EAN/JAN 8
- UPC-E

サンプルバイアルの充填

通常は、サンプルバイアルは半分以下の量で充填します。サンプル量は分析によって変化するため、図9に示す限度を超えてバイアルを充填しないようにします。バイアルを適切に充填すれば、サンプリング中にサンプルプローブがマトリックスに接触することはありません。サンプル量を増やす必要がある場合は、大型バイアルを使用するか、メソッドを最適化して結果を改善します。詳細は、77ページの「メソッド開発」を参照してください。

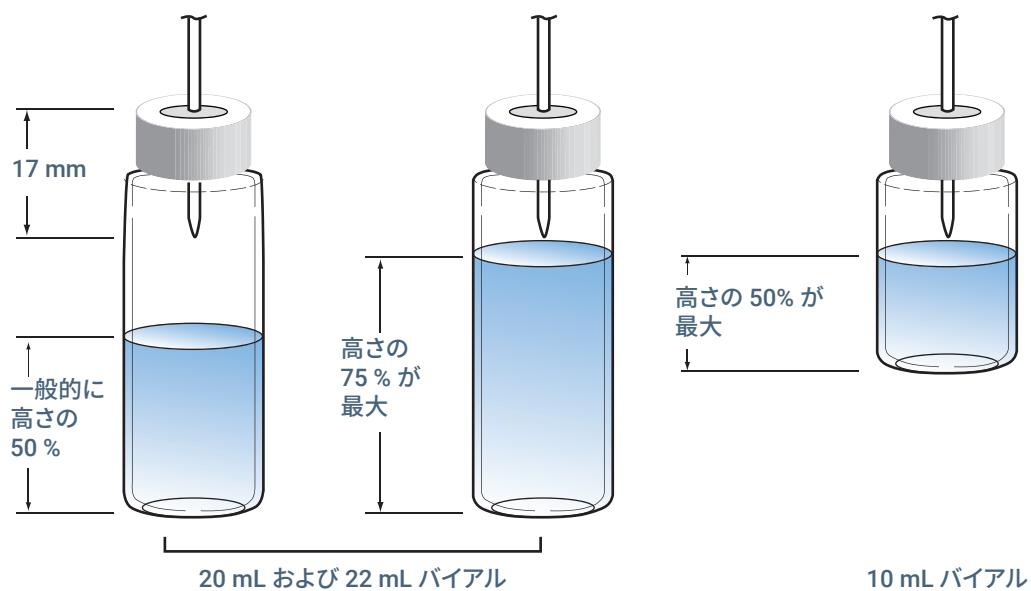


図9. バイアル充填範囲

4 サンプルバイアル

サンプルバイアルにキャップを付ける

サンプルバイアルにキャップを付ける

バイアルは適切に密閉して、ヘッドスペースガスが早期に漏れないようにする必要があります。クリンプトップバイアルでは、20 mm キャップのヘッドスペースバイアル用クリンパを使用して、バイアルを密閉します。スクリューキャップおよびスクリュートップバイアルも使用できます。22 ページの「**ヘッドスペース分析用消耗品**」を参照してください。

クリンパを使用してバイアルにキャップを取り付ける場合：

- 1 クリンプが許容できるようになるまで、まず空バイアルで練習用バイアルを作成してください。「オートクリンパによるサンプルバイアルのキャップの取り付け」または「マニュアルクリンパによるサンプルバイアルのキャップの取り付け」を参照してください。
- 2 分析対象のサンプルを入れた 5 本のテストバイアルを準備します。
- 3 HS に組み込まれている**バイアルリークテスト**を使用して、バイアルが十分に密封されているかチェックし、このメソッドのリーク速度の推奨スレッショルドを取得してください。(空のバイアルでテストを実行すると、適切なリーク速度のスレッショルドは得られませんが、キャップが密封されているかどうかは評価できます)。「**バイアルリークテストを使用してクリンプが正しく行われているか検証する**」を参照してください。

オートクリンパによるサンプルバイアルのキャップの取り付け

オートクリンパは、マニュアルクリンパと比べていくつかの利点があります。

- クリンプ設定が簡単で維持しやすい（クリンプ設定は通常はデジタル）。
- オペレータや手の力に左右されず、一貫したクリンプが可能。
- ステンレス製バイアルキャップを容易にクリンプできる。

オートクリンパの使用については、取扱説明書を参照してください。

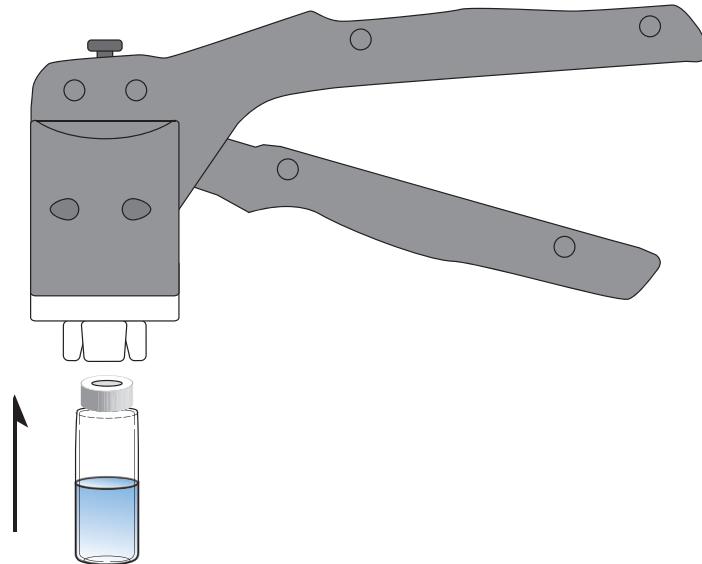
- 1 開始する前に、クリンパのあごの部分の内部表面をクリーニングします。
- 2 独立したセプタムとキャップを使用する場合は、PTFE 側をバイアルに向けて、バイアルキャップにセプタムを配置します。セプタムを汚さないように気を付けます。
- 3 キャップを上下逆にしてテーブルに置きます。
- 4 バイアルにサンプルを入れます（ほとんどのバイアルは 50 % を超えないように充填しますが、一部のバイアルは 75 % まで充填できます。「**サンプルバイアルの充填**」を参照してください）。
- 5 セプタムとキャップのアセンブリをバイアル開口部の上に置きます。
- 6 オートクリンパの取扱説明書の説明に従い、バイアルにキャップを取り付けます。
- 7 各バイアルのクリンプが正しく行われているかどうかチェックします。「**バイアルのクリンプの目視チェック**」を参照してください。

4 サンプルバイアル

マニュアルクリンパによるサンプルバイアルのキャップの取り付け

マニュアルクリンパによるサンプルバイアルのキャップの取り付け

- 1 開始する前に、クリンパのあごの部分の内部表面をクリーニングします。
- 2 独立したセプタムとキャップを使用する場合は、PTFE 側をバイアルに向けて、バイアルキャップにセプタムを配置します。セプタムを汚さないように気を付けます。
- 3 キャップを上下逆にしてテーブルに置きます。
- 4 バイアルにサンプルを入れます（ほとんどのバイアルは 50 % を超えないように充填しますが、一部のバイアルは 75 % まで充填できます。「サンプルバイアルの充填」を参照してください）。
- 5 セプタムとキャップのアセンブリをバイアル開口部の上に置きます。
- 6 バイアルをクリンパまで持ち上げます。
- 7 ゆっくり確実に圧力を加え、クリンパハンドルを握ってバイアルを密封します（調整ネジに達するまで、ハンドルを握ります）。



- 8 各バイアルのクリンプが正しく行われているかどうかチェックします。「バイアルのクリンプの目視チェック」を参照してください。

バイアルのクリンプの目視チェック

各バイアルのクリンプが正しく行われているかどうかチェックします。

図 10 に、適切なバイアルキャップと不適切なバイアルキャップを示します。

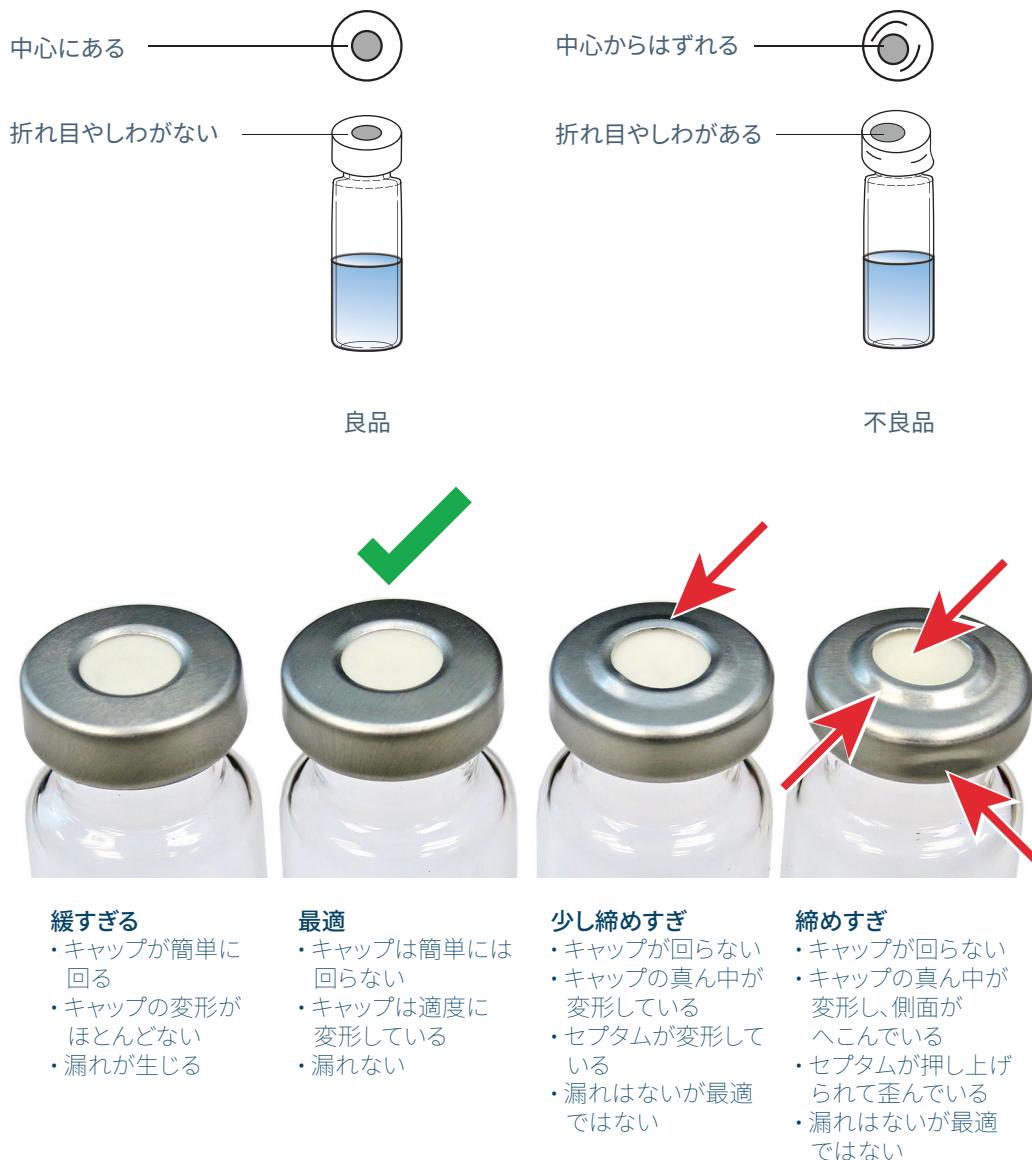


図 10. 適切なバイアルキャップと不適切なバイアルキャップ

- ・バイアルのネックの下を包むキャップ部分に折れ目やしわがないことを確認します。折れ目やしわを取り除くには、バイアルを約 10°回転させ、再度クリンプします。調整ネジを時計回りに回して、クリンプが緩くなるようにクリンパを調整します。

4 サンプルバイアル

バイアルリークテストを使用してクリンプが正しく行われているか検証する

- キャップを指できつく締めます。キャップが緩んでいる場合は、調整ネジを反時計回りに回して、クリンプがきつくなるようにクリンパを調整します。キャップを再度クリンプします。キャップをきつく締めすぎると、セプタムが変形し、バイアルで漏れが生じる恐れがあります。
- 各キャップをチェックし、セプタムがバイアル上の中心に平らになっていることを確認します。
 - セプタムが平らでない場合は、キャップを外し、クリンパの調整ネジを時計回りに回してから、もう一度試します。
 - キャップの中心がずれている場合は、キャップを外し、新しいキャップがバイアルの上に平らに置かれていることを確認してから、クリンパを握って押します。

過剰に圧着させると、キャップとバイアルの両方に余分な力が加わるので注意してください。

バイアルリークテストを使用してクリンプが正しく行われているか検証する

クリンプツールが正しく調整されているかどうか、さらに、バイアルにキャップが正しく取り付けられているかどうかを確認するために、機器のビルトインテストを実行することをお勧めします。

- 1 まず、「オートクリンパによるサンプルバイアルのキャップの取り付け」または「マニュアルクリンパによるサンプルバイアルのキャップの取り付け」の説明に従って、キャップを取り付けた空の練習用バイアルを作成します。その外観に問題ないことを点検します。バイアルは、図 10 に示される最適な状態であることが求められます。最適な状態でない場合は、クリンパを調整し、最適な状態のバイアルが得られるまで、空の練習用バイアルの作成を繰り返します。
- 2 GC タッチスクリーンかブラウザインターフェイスで、[診断] > [診断テスト] > [ヘッドスペース] > [バイアルリークテスト] に移動します。
- 3 テストを開始します。
- 4 表示されるメッセージに従ってサンプルバイアルを準備し、テストを実行します（分析対象のサンプルを使用して5本のバイアルを作成します）。バイアルがリークテストに合格したら、そのバイアルのキャップに使用した設定を記録し、将来サンプルバイアルを作成する際にはこの設定を使用します。リークテストに不合格の場合は、クリンパを調整して、新しいバイアルでテストを繰り返します。

サンプルを含んだテストバイアルを使用すると、バイアルリークテストで、このメソッドのリーク速度のスレッショルドも示されます。必要に応じて、このリーク速度の推奨スレッショルドを使用するようにメソッドを編集してください。

クリンプツールを変更した場合、または新しいバッチのバイアル、セプタム、キャップでリークが発生した場合、このテストを再度実行してください。

4 サンプルバイアル トレイのパークまたはパーク解除

トレイのパークまたはパーク解除

トレイのパークにより、トレイガントリは安全な位置に移動します。パーク時には、バイアルのラックへの配置、またはHSに対するラックの取り付けや取り外しを行うことができます。

[Park] を押すと、トレイをパークします。[Park] ボタンが点灯している場合、トレイがパークポジションにあることを示します。

[Park] ボタンを再度押すと、トレイのパークが解除され、使用可能な状態になります。

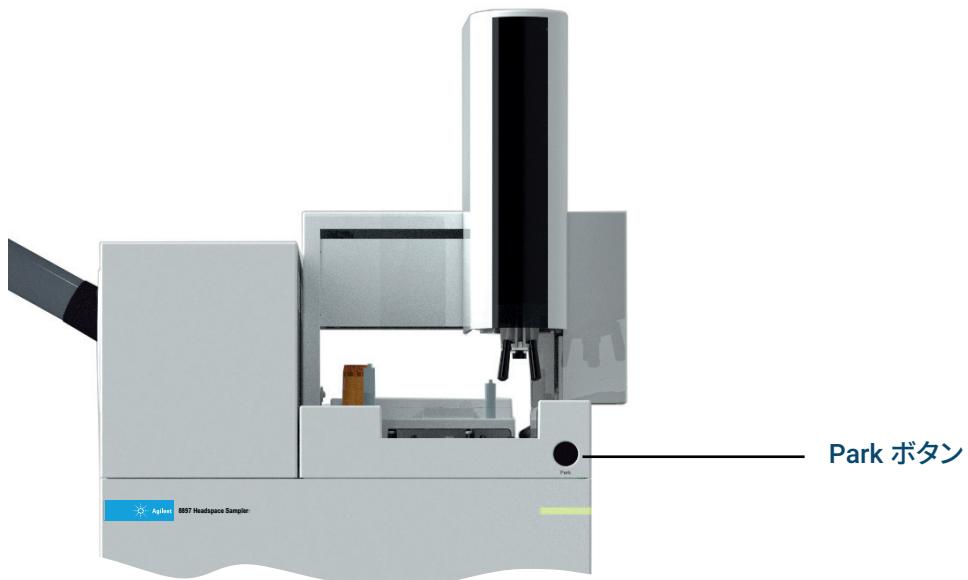


図 11. [Park] ボタンの位置

トレイをパークすると、シーケンスを開始できません。

シーケンス実行中にトレーをパークすると、シーケンスが休止します。処理中のバイアルは処理が続行されますが、トレイのパークを解除するまで、バイアルのオープンへの出し入れはできなくなります。

バイアルラックの取り付け

- 1 [Park] ボタンを押してトレイを「パーク」させます（バイアルラック領域に簡単に手が届くよう、ガントリを待機ポジションに移動します）。35ページの図11を参照してください。

注意

バイアルのラックを取り扱う際は、激しく動かさないでください。サンプルがセプタムに付着したり、通常以上にバイアルに付着すると、結果が変わることがあります。

- 2 ラックの前側を持ち上げて向こう側にスライドさせ、HS 上部の取り付けクリップの下に入れます。さらに、ラック前面を下げる取り付けます。
正しく取り付けると、トレイラック前方の白いLEDが点灯します。
- 3 トレイの [Park] ボタンを押して、トレイを使用可能な状態にします。

4 サンプルバイアル
サンプルをトレイに配置する

サンプルをトレイに配置する

- 1 [Park] ボタンを押してトレイを「パーク」させます（バイアルラックに簡単に手が届くよう、ガントリを待機ポジションに移動します）。
- 2 必要に応じて、キャップを付けたサンプルバイアルをトレイに配置します。図 12 を参照してください。

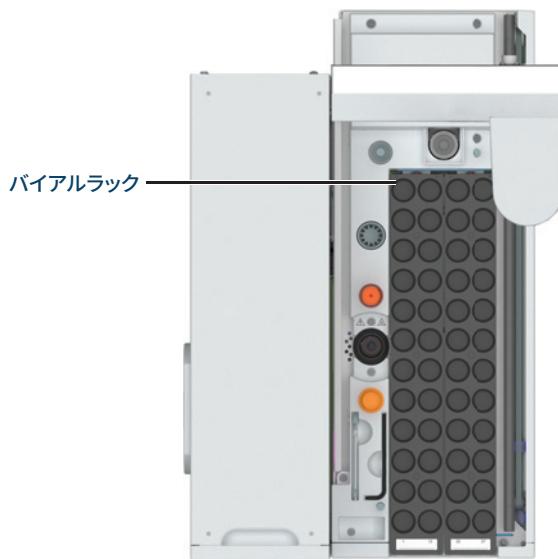


図 12. トレイのバイアル位置（図は 48 バイアルトレイ、120 バイアルトレイも同様）

- 3 [Park] ボタンを押して、トレイを使用可能な状態にします。

4 サンプルバイアル
サンプルをトレイに配置する

HS メソッドパラメータ

- HS メソッドパラメータ 40
- メソッドパラメータの概要 43
- バーコードチェックサムを有効にする 46
- 冷却プレートの動作と仕様 48

この章では、HSで使用可能なメソッド設定について説明します。すべてのメソッド設定は、GC タッチスクリーン、ブラウザインターフェイス、またはデータシステムで行います。HS メソッド開発については、77 ページの **「メソッド開発」** を参照してください。

HS メソッドパラメータ

8697 HS のメソッド設定とパラメータは GC のメソッドに追加されます。それらにアクセスするには、他の GC メソッド設定と同様に、GC タッチスクリーン、ブラウザインターフェイス、またはデータシステムを使用します。

HS の以下の設定が追加されます。

- ヘッドスペースオープン、サンプルループ、およびトランスファーラインの**温度**、およびトレイの予測温度（トレイ冷却プレートがある場合）
- 平衡化と注入、および GC サイクルタイムに関する**時間**（サンプルオーバーラップとスループットの計算に使用）
- バイアルサイズ、充填、攪拌、および注入後のベントに関する**バイアル設定**

HS メソッドパラメータの大部分は、GC タッチスクリーンまたはブラウザインターフェイスの **[メソッド]** タブからアクセスできます。ただし、一部の設定は、タッチスクリーンとブラウザインターフェイスの間で、アクセスする場所が異なります。ガastype、トランスファーライン寸法、スタンバイ バイアル流量、レディ状態、バーコードの種類の設定は、タッチスクリーンでは **[設定] (※) > [コンフィグレーション] > [ヘッドスペース]** にあります。ブラウザインターフェイスでは **[メソッド] > [コンフィグレーション] > [ヘッドスペース]** にあります。

62 ページの **「[設定] > [コンフィグレーション] > [ヘッドスペース]」** も参照してください。なお、バーコードタイプはメソッド、またはコンフィグレーション設定として設定できますが、バーコードを使用するかどうかの判断とバーコードの問題をどのように処理するかの判断は、データシステムでのみ行われます。ブラウザインターフェイスのシーケンスでは、バーコードをサポートしません。

5 HS メソッドパラメータ ローカルユーザーインターフェイス

ローカルユーザーインターフェイス



図 13. GC のローカルユーザーインターフェイスに表示されたヘッドスペースメソッド パラメータ

ransfer line の種類、サンプルループ容量、ガスタイプなど、変更頻度の低い設定は、タッチスクリーンの [設定] (⚙) > [コンフィグレーション] > [ヘッドスペース] にあります。



図 14. GC のローカルユーザーインターフェイスに表示されたヘッドスペースメソッド パラメータ (8890 GC)

5 HS メソッドパラメータ ブラウザインターフェイス

ブラウザインターフェイス

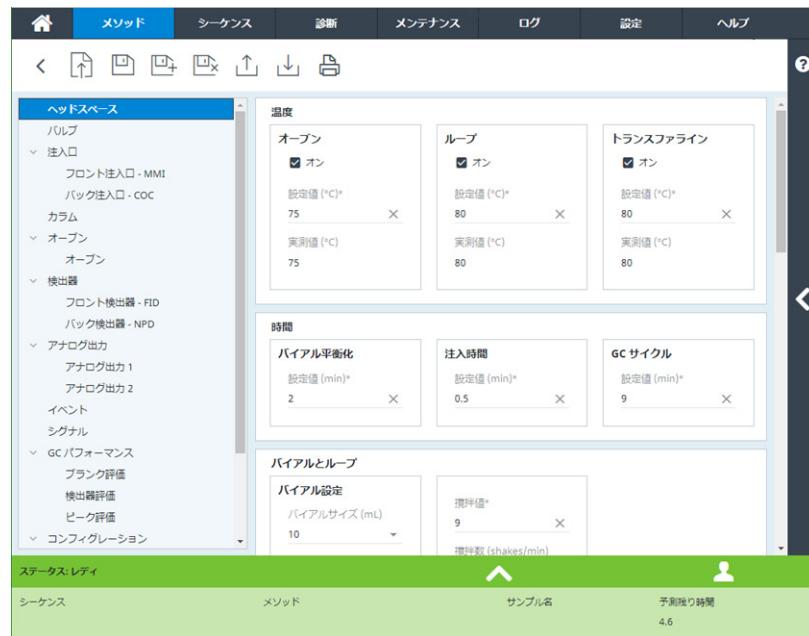


図 15. ブラウザインターフェイスに表示されたヘッドスペースメソッド パラメータ (8890 GC)

ブラウザインターフェイスを使用する場合、メソッドにはバイアル加圧ガスタイプなどのヘッドスペースのコンフィグレーション設定も含まれます。

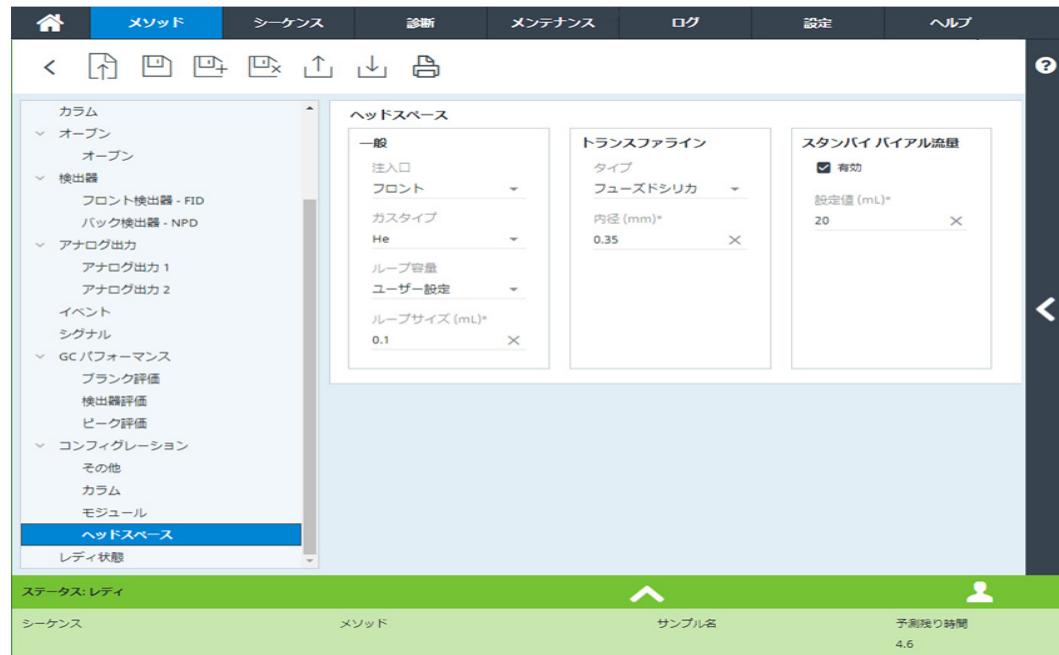


図 16. ブラウザインターフェイスに表示されたヘッドスペースメソッド コンフィグレーション パラメータ (8890 GC)

メソッドパラメータの概要

このセクションでは、メソッドパラメータと、それについての簡単な説明を示します。充填モードの詳細な説明については、77ページの「[メソッド開発](#)」を参照してください。

表 6 一般的なメソッドパラメータ

パス	パラメータ	説明
メソッド		
温度	オープン	バイアル平衡化のオープン温度。
	ループ	サンプルループとバルブの温度。
	ransfer Line	ransfer Lineの温度。
	Cooling Plate	Trayの予想温度 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。GC は、トレイ温度が予想値 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の場合、レディ状態になります (HS はトレイ温度をモニタしますが制御しません)。
時間	バイアル平衡化	針でさす前にオープン内でバイアルを平衡化する時間。
	注入時間	サンプルループの気体試料を GC 注入口に移動させる時間。
	GC サイクル	GC が分析を終えるまでの時間。次の分析のためにクールダウンしてレディ状態になるまでの時間も含まれます。46ページの「 バーコードチェックサムを有効にする 」を参照してください。
バイアルとループ	バイアルサイズ (mL)	このメソッドを使用して、すべてのバイアルのサンプルバイアルサイズを選択します。
	搅拌値	オープンでの平衡化時のサンプルの搅拌レベルを設定します。値が大きいほど、搅拌が強くなります。ブラウザインタフェイスには、選択した搅拌レベルに対する搅拌数と加速度も表示されます。
バイアル充填モード	バイアル充填モード	バイアルの加圧方法を選択します。91ページの「 バイアルの加圧 」も参照してください。
圧力	圧力平衡化時間	初期バイアル加圧後にバイアル内の圧力が平衡化するまでの時間。
	充填圧力	ターゲットサンプルバイアルの最終圧力。
指定圧力まで一定流量	圧力平衡化時間	初期バイアル加圧後にバイアル内の圧力が平衡化するまでの時間。
	充填圧力	ターゲットサンプルバイアルの最終圧力。
	充填流量	バイアル加圧に使用する流量。デフォルト : 50 mL/min
一定容積	圧力平衡化時間	初期バイアル加圧後にバイアル内の圧力が平衡化するまでの時間。
	充填量、 mL	バイアルを加圧するガスの特定の量。
ループ充填モード		
	ループランプ速度	サンプルループを充填する速度。
	最終ループ圧力	充填したサンプルループの最終ターゲット圧力。
	ループ平衡化	加圧後にサンプルループを平衡化するための時間設定。

5 HS メソッドパラメータ

メソッドパラメータの概要

表 6 一般的なメソッドパラメータ (続き)

パス	パラメータ	説明
抽出モード	抽出モード	メソッドの抽出タイプを設定します (1回、複数回、または濃縮)。94ページの「 抽出モード 」も参照してください。
	抽出回数	濃縮抽出モードのみ: GC 測定を開始する前に行う濃縮抽出の回数を入力します。
ベントとページ		
	最後の抽出後にバイアル圧力をベントする	最終抽出後、および GC へのサンプル移送中に、残留バイアル圧力を大気にベントします
	抽出毎にバイアル圧力をベントする	濃縮抽出間にバイアルをベントします (複数回の抽出または濃縮抽出のみ)。
	ページ流量モード	
	ページ流量	プローブからバイアルを取り外した後、バイアル加圧ガスを使用してサンプルのプローブとループをページします。
	ページ時間	サンプルプローブとループをページする時間の長さ。
その他		
ダイナミックリークチェック	リークテストモード	バイアル加圧後に、サンプルバイアルのリークの有無を確認する場合はオンにします。ダイナミックリークテストの所要時間は、圧力平衡化時間に 0.02 分を加えた時間です。
	リーク率の許容範囲	アプリケーションで許容範囲と見なされるリーク率。デフォルトは 0.5 mL/min です。バイアルリークテストを使用して、指定されたメソッドおよびサンプルのリーク速度のスレッシュホールドを生成します。34ページの「 バイアルリークテストを使用してクリンプが正しく行われているか検証する 」を参照してください。
シーケンスでのアクション		HS が予期しないシーケンスの問題 (バイアルの不足やバイアルサイズの不一致など) を処理する方法を設定します。
	バイアルが見つからない	HS の期待する場所にサンプルバイアルがありません。
	無効なバイアルサイズ	トレイで処理中のバイアルが、メソッドで指定されたサイズではありません。処理サンプルが誤っているか、シーケンスで誤ったメソッドを指定している可能性があります。
	リークを検出	サンプルバイアルのダイナミックリークチェックが不合格です。
	システムノットレディ	HS はサンプルを処理して抽出し、GC 注入口に移送できる状態にありますが、GC が分析を開始できる状態ではありません。
メソッド開発		メソッド開発時に使用するパラメータにアクセスします。89ページの「 パラメータのインクリメントの使用 」を参照してください。

5 HS メソッドパラメータ

メソッドパラメータの概要

表 6 一般的なメソッドパラメータ (続き)

パス	パラメータ	説明
レディ状態		<p>HS の冷却プレートの温度は、分析を開始する前に GC がレディ状態をチェックするとき、一般的な HS のレディ状態とは別に考慮されます。</p> <p>ヘッドスペースサンプラ (HS) の通常使用の場合は、HS の準備ができる必要があります。HS のレディ状態を無視できるのは、ALS またはマニュアル注入を行う場合にのみです (これは、GC が HS のレディ状態をチェックするが注入時のみであるためです。この HS のレディ状態チェックは、HS がサンプルをオープンに配置するときは関係ありません。ヘッドスペースサンプラは、GC のレディ状態設定に関係なく、オープンが正しい温度にならないとサンプルを配置しません。HS のレディ状態を無視する場合、GC での分析の開始時に、HS サンプルループとトランスマルチライナー温度がレディ状態になっていない可能性があります。)</p>

[メソッド] > [コンフィグレーション] > [ヘッドスペース] (ブラウザインターフェイス) 62 ページの「[設定] > [コンフィグレーション] > [ヘッドスペース]」を参照してください。

バーコードチェックサムを有効にする

GC サイクルタイムは、GC がランを実行してから、次の注入のためにステータスがレディに戻るまでに必要な時間です。これには、メソッド実行時間、ポスト実行時間、冷却時間、および外部コンポーネント関連の時間が含まれます。この値は推定可能ですが正確に計算できないため、特定のメソッドとラボ環境に対して測定する必要があります。

HS では、有効な GC サイクルタイム値を使用して、スループットとタイミングを計算します。信頼性の高い動作と適切なスループットのためには、正確な GC サイクルタイムがきわめて重要です。

GC サイクルタイムが長すぎる場合、以下の問題が発生する場合があります。

- スループットが低くなる。処理前のバイアルの待機時間が必要以上に長くなる。

GC サイクルタイムが短すぎる場合、以下の問題が発生する場合があります。

- シーケンスが失敗する。バイアルの処理が早すぎて、GC がレディになるまでの待機時間が長くなる。

短過ぎる時間を入力してサンプルの品質を低下させるよりは、必要よりも長い時間を入力する方がよいでしょう。

GC サイクルタイムを調べる

GC サイクルタイムを調べるには：

- 5 回の分析を行うシーケンスを実行します。このシーケンスでは、HS メソッドと空バイアル（密封されたキャップ付きの空バイアル）を使用します。まず、GC サイクルタイムは「GC オープンプログラム時間 + その他の既知のポストラン時間 + 10 分」と推定します。この値は長すぎるはずです。
- [システムノットレディ] の場合のシーケンスでのアクションを [スキップ] または [中断] に設定します。
- シーケンスを実行します。
- シーケンスが完了したら、データシステムログを調べます。アクティビティログ（OpenLab CDS の場合）、シーケンスログ（OpenLab CDS ChemStation Edition の場合）、ログブック（MassHunter の場合）を調べて、計算されたサイクルタイムを見つけてください。機器によって計算された 4 つのサイクルタイムが報告されているはずです。グラウザインターフェイスを使用している場合は、シーケンスログを調べます。
- 適切な GC サイクルタイムは、各分析のサイクルタイムの平均に 0.2 ~ 0.5 分を加えた時間です。

また、分析を行わずに GC サイクルタイムを推定することもできます。GC オープンプログラムの所要時間にポストランプログラムの所要時間を加えると、実際のサイクルタイムに近い値がわかります。ただし、温度プログラミングや低温操作を行う場合は、他の場合よりも推定が難しくなります。ゾーンのクールダウン（オープンや注入口のクールダウンなど）を考慮して、時間を追加します。

MS を使用する場合は、レディ状態に影響を与える可能性のあるその他の要因に対して必要な時間も含めてください。

データ処理の時間も考慮に入れます。ほとんどの場合、データ処理は問題になりませんが、非常にビジーなデータシステムでは、サンプル間に追加時間が必要になる場合があります。

5 HS メソッドパラメータ

GC サイクルタイムを確認する

GC サイクルタイムを確認する

3つまたは4つのブランクバイアルのシーケンスを再実行します。連続するバイアル間での追加の待機時間はなくしてください。HS は、準備ができ次第、GC の準備ができるのを待たずに注入を開始するようにしてください。

冷却プレートの動作と仕様

このセクションでは、オプションの冷却プレートアクセサリの機能および仕様について説明します。このアクセサリにより、ヘッドスペース サンプルバイアルを外部の水浴で冷却できます。

温度

バイアルラックのすべてのバイアル位置で、4 °Cまでの冷却と 80 °Cまでの加熱を行うことができます。

各バイアル位置の中心温度は、冷却プレートセンサーの読み取り値の +1 °C～-3 °Cの範囲内で変動します。

冷却ソース

ラボ条件によっては、冷却ソースを希望する温度設定値よりも低い温度に設定する必要がある場合があります。これは、冷却ソースと冷却プレートの間で冷媒の熱損失が発生する可能性があるためです。

冷媒

冷媒には、蒸留水、エチレングリコール、またはプロピレングリコールのみを使用します。

水浴およびポンプの仕様

サンプルバイアルの温度を制御するために使用される水浴およびポンプシステムは、以下の仕様に適合している必要があります。

- コンポーネントは、安全要件の国内基準に適合し、無人操作や連続操作に適したものであり、高温保護のための制御機能を備えたものでなければなりません。
- 冷媒の推奨温度範囲は 4～80 °Cです。
- 組み込みポンプを使用する場合、組み込みポンプは液体の外部循環に適合し、外径 1/4 インチ (6.35 mm) 以上のチューブ接続に対応している必要があります。
- 圧力ポンプを使用する場合、圧力ポンプは 1.5～2.5 psi (10.3～17.2 kPa) の圧力を維持する必要があります。
- 吸い上げポンプを使用する場合、吸い上げポンプの減圧は -4 psi (-27.6 kPa) 未満でなければなりません。
- 再循環装置の定格冷却容量は 1000～2000 ワットです。

5 HS メソッドパラメータ

凝縮と環境条件

凝縮と環境条件

過度の凝縮を防止するには、室内の湿度を 65% 未満、室温を 23 °C 未満に保つ必要があります。いずれかの値がその上限を上回ると、過度の凝縮が発生して廃液があふれてしまうおそれがあります。

冷却プレートの動作温度は必ず 4 °C を上回るようにしてください。温度が 4 °C 以下になると、凝縮が凍ったりして廃液の排出でトラブルが発生するおそれがあります。

エアコンのない環境の場合、冷却プレートを使わないときは冷却プレートのソースを遮断するか、予測される露点温度よりも室温を上げるようにしてください。

過度の凝縮の回数が多いと、機器に恒久的な損傷が発生するおそれがあります。凝縮管理システムで廃液があふれた場合は、速やかにヘッドスペースの電源を抜き、影響を受けたエリアを乾燥させてから使用してください。

5 HS メソッドパラメータ

凝縮と環境条件

HS シーケンス

HS シーケンスとは	52
シーケンス、抽出モード、およびバイアルに針をさす	53
シーケンスとスループット	54
優先サンプル	55
メソッドのシーケンスでのアクション	56
ブラウザインターフェイスとデータシステムのシーケンスでのアクション	58
実行中のシーケンスの停止、中断、休止	59
バイアルステータス	60

サンプルシーケンスの作成と実行は、GC のブラウザインターフェイスまたは Agilent データシステムを使用して行います。この章では、これらのシステムを使用してサンプルを分析する場合にヘッドスペースシーケンスで考慮する必要のあること、さらにスループットを最適化する 8697 HS のシーケンス関連の機能について説明します。

ブラウザインターフェイスまたはデータシステムを使用してシーケンスの作成とサンプルの分析を行う方法については、それぞれのオンラインヘルプシステムを参照してください。

6 HS シーケンス

HS シーケンスとは

HS シーケンスとは

8697ヘッドスペースサンプラのシーケンスは、準備と注入を行う一連のサンプルバイアルが並んだもので、各バイアルの準備に必要なメソッドを含みます。

- ・ シーケンスはバイアル位置をスキップすることができます。
- ・ シーケンスは、バイアルを複数回分析することができます。
- ・ シーケンスでは、特定のバイアル順序は必要ありません。1、23、5、2、3、40 の順でバイアルを実行することもできます。

6 HS シーケンス

シーケンス、抽出モード、およびバイアルに針をさす

シーケンス、抽出モード、およびバイアルに 針をさす

シーケンスでは、必要な数の入力ラインに同じバイアルを指定することができます。HS サンプラーがバイアルを処理する方法は、メソッドの抽出モードとシーケンスに依存します：

- **抽出モードが1回の場合。**

1回の抽出モードでは、HS で 1 バイアル当たり 1 回バイアルを針でさし、1 回の抽出、1 回の分析を実行します。同じサンプルバイアルがシーケンスの複数ラインに連続してある場合、または 1 バイアル当たりの注入の数が 1 回より多い場合に、このモードが選択されていると、HS では、シーケンスエントリまたは注入ごとに同じバイアルで同じ処理が繰り返されます。

- **抽出モードが複数回の場合。**

複数回の抽出モードでは、1 サンプルバイアル当たり平衡化を 1 回行って、1 回バイアルを針でさし、2 回以上のサンプルを抽出して、それぞれの抽出の度に新しい測定を開始します。抽出と測定の数に関係なく、バイアルに針がさされるのは 1 回のみです。同一バイアルを使用するシーケンスの連続ラインごと、および、シーケンスで 1 バイアル当たりに指定されている注入回数ごとに、HS は抽出を実行し、測定を開始します。ひとつのバイアルに対して、連続シーケンスラインの最後のラインが終了した後に、バイアルはトレイに返却されます。シーケンス内でその後に同一バイアルが指定されている場合は、そのときは、再度平衡化され、バイアルに針がさされます。

- **抽出モードが濃縮の場合。**

濃縮抽出モードでは、1 バイアル当たり平衡化を 1 回行って、1 回バイアルを針でさし、複数回の抽出（注入も含まれる場合がある）を実行します。通常、このモードにはある種のサンプル濃縮トラップが必要です。（トラップとは、オプションの外部デバイスまたは Agilent マルチモード注入口などの注入口です。）HS はバイアルを針でさし、指定された数の抽出を行います。それぞれの抽出は GC 注入口（またはトラップ）に移動され、そこでサンプルは蓄積されます。最後の抽出が行われ、蓄積されたサンプルが注入されると HS は GC 分析を開始します。

シーケンスで 1 バイアル当たり複数回の注入が指定されると、バイアルはサンプルポート上に残ります。GC 分析が終了すると、HS は必要な抽出を実行した後に次の分析を開始します。最後の分析開始後、バイアルはトレイに返却されます。

シーケンス内でその後同一バイアルが指定されている場合は（ただし次のバイアルとしてではなく）、そのときは、再度平衡化され、バイアルに針がさされます。

「シーケンスとスループット」も参照してください。

シーケンスとスループット

HS では、現在のシーケンスで指定されているバイアルのメソッドから、スループットが最適化されます。連続したバイアルでメソッドが同じ場合、HS でそのサンプルの時間設定パラメータが確認され、さらに各バイアルをオープンに送るのに最適な回数が計算されます。この方法により、最大数のバイアルを一度に平衡化することができます。

別々のメソッドを使用するバイアルは、前のサンプルがオープンから取り出された後に処理されます。

詳細は、95 ページの **「スループットの最適化」** を参照してください。

優先サンプル

優先サンプルとは、現在実行しているシーケンス中の他のバイアルよりも先に実行することができるバイアルのことです。

ブラウザインターフェイスと Agilent データシステムでは、実行中のシーケンスを休止して、新しいサンプルを挿入するために編集することができます。新しいサンプルをトレイの未使用ロケーションに配置します。次に、その新しいバイアルを追加するために、シーケンスを休止して編集します。実行中のシーケンスの編集方法については、ブラウザインターフェイスとデータシステムのヘルプを参照してください。

既に処理が開始されているサンプルは編集できないので注意してください。新しいバイアルの処理を開始する前に、すでに開始されていたバイアルの処理は続行されます。新しいサンプルが同じメソッドを使用する場合、このサンプルは、処理中の他のサンプルと同時にオープンに配置される場合があります。別のメソッド条件を使用する場合、前のすべてのサンプルがオープンから取り出されるまで、新しいサンプルの処理は始まらない場合があります。

メソッドのシーケンスでのアクション

シーケンス実行中に何らかの問題が生じた場合、HSでは、そのバイアルのスキップ、そのまま続行、シーケンスの休止、シーケンス全体の中止、またはシステムがレディになるまで待機のどれかを選択することができます。シーケンス実行中のHS動作をコントロールする設定を、シーケンスでのアクションといいます。シーケンスでのアクションはメソッドの一部であるため、シーケンス実行中にサンプルによって変化します。シーケンスでのアクションを使用して、問題（バイアルサイズの不一致、バイアルが見つからないなど）が生じた場合にHSが実行すべきことからを指定します。シーケンスでのアクションを使用すると、ワークフローに合った注意レベルに従って、比較的小さな問題を柔軟に処理できます。問題によって、シーケンス処理を完全に停止したり、シーケンスを続行することができます。GCは、検出された問題および実行したアクションを常にログに記録します。

対処するシーケンスの問題の種類

[シーケンスでのアクション]では、以下の問題に対して論理的なシーケンスコントロールを行うことができます。実行できる処理については、「[可能な処理](#)」を参照してください。

バイアルが見つからない：トレイ内の予測される場所でサンプルバイアルが見つからない場合に、HSの動作を制御します。

無効なバイアルサイズ：HSでサンプルバイアルは検出されたが、バイアルのサイズがメソッドで定義されているバイアルサイズと一致しないときのHSの動作を制御します。バイアルサイズが合っていない場合、たとえば、分析結果が変わってしまったり、または、バイアルを置く位置が間違っている可能性があります。HSは、バイアルがグリッパー内にあるときにバイアルの高さを計測して、バイアルサイズを確認します。（つまり、HSは20 mLバイアルと22 mLバイアルを区別できません）。

リークを検出：サンプルバイアルがダイナミックリークテストに不合格だった場合のHSの動作を制御します（ダイナミックリークチェックが有効な場合にのみ重要となります）。

システムノットレディ：HSがサンプルループの充填を開始できる状態にあるものの、GCが分析を開始できる状態ではない場合のHSの動作を制御します。HSがレディ状態になると、HSはGCがレディになっているかをチェックします。GCがレディになると、HSは注入サイクルとしてサンプルループの充填を開始します。GC側で準備が整っていない場合、HSは指定された処理に従います。GCがノットレディの場合、メソッドで指定したGCサイクルタイムパラメータ値が短すぎる、GCのタイミングによりパラメータが矛盾している、またはGCに問題がある可能性があります。なお、一部のデータシステムでは、分析開始前にGCがレディでない場合、データを収集しません。

可能な処理

各問題に使用できる処理は、シーケンスで処理する問題によって異なります。たとえば、バイアルが見つからない場合、その処理は続行できませんが、そのバイアルをスキップしたり、シーケンスを中断したりすることはできます。

- 続行**：現在のサンプルバイアルおよびシーケンスの処理を続行します。
- スキップ**：現在のサンプルバイアルをスキップして、シーケンス内の次のサンプルバイアルで処理を続行します。現在のサンプルバイアルは、状況に応じてすぐにトレイに返却されます。システムはそのバイアルのすべての注入をスキップします。

6 HS シーケンス MS を使用する場合

- **休止**: シーケンスを休止します。オープン内のバイアルは現在のバイアルを含めて処理が続行されます。（該当する場合）他のバイアルはバイアルオープン内に移動されません。
休止から回復するには: GC のタッチスクリーン（またはブラウザインターフェイス）の指示に従ってください。
- **中断**: シーケンスを中断します。HS は、現在のサンプルバイアルを含めた他のすべてのサンプルバイアルの処理を完全に停止します。HS は、問題が発生したサンプルバイアルおよびそれ以降のすべてのサンプルバイアルをトレイに返却します。この状態から回復するには、ログを確認して、どのサンプルバイアルで問題が発生したかを判定してください。問題を解決してから、新しいシーケンスを作成し再開します。
- **待機中**: HS は、GC がレディ状態になるまで待機します。この設定では、オープンにあるバイアルに対してのバイアル平衡化時間が長くなる場合があります。実際の平衡化時間はログに記録されます。なお、HS がサンプルループへの充填を開始すると、GC がレディかどうかに関係なく、HS は注入を開始します。また、何らかの理由で GC がレディにならない場合、HS は待機します。

注記

中断では、HS のみが停止されます。GC およびデータシステムでは、その前に注入されたサンプルで処理を完了する場合もあります。

[シーケンスでのアクション] は、シーケンスの中断の原因になる場合があるハードウェア障害などの潜在的問題を無効にしないことに注意してください。

MS を使用する場合

[GC サイクルタイム] パラメータには、MS 溶媒待ち時間とその他の要因に対して必要な時間も含めてください。

6 HS シーケンス

ブラウザインターフェイスとデータシステムのシーケンスでのアクション

ブラウザインターフェイスとデータシステムのシーケンスでのアクション

ブラウザインターフェイスと Agilent データシステムには、予期しないイベントを処理できる追加機能が用意されています。これらの機能はシーケンス設定の一部として表示されますが、データシステムによって表示は異なります。たとえば、ブラウザインターフェイスと多くのデータシステムには、シーケンスでバイアルが見つからない場合に対処する設定が用意されています。シーケンス設定と HS メソッドの設定が一致しない場合、HS は HS メソッドの設定値を使用して、56 ページの「[対処するシーケンスの問題の種類](#)」に示された具体的な問題に対応します。

データシステムには、バーコードリーダーエラーの対処方法も用意されている場合があります。詳細については、データシステムのヘルプを参照してください。

6 HS シーケンス

実行中のシーケンスの停止、中断、休止

実行中のシーケンスの停止、中断、休止

実行中のシーケンスは、GC タッチスクリーンの停止ボタンを使用して、またはシーケンスを実行しているコンピュータのブラウザインターフェイスまたはデータシステムから操作することができます。

GC タッチスクリーンで、[停止] () を押します。ランの停止、シーケンスの停止、キャンセル（何もしない）のどれかを選択するように求めるメッセージが表示されます。

- ・ **ランの停止**：現在のランをすぐに終了し、シーケンスの次のランに移行します。残りのシーケンスは通常どおり実行されます。
- ・ **シーケンスを停止**：現在のランをすぐに終了し、シーケンスを中断します。オープン内のバイアルはすべて冷却ステーションを経由してトレイに戻り、システムは待機状態に戻ります。

ブラウザインターフェイスとデータシステムには、実行中のシーケンスを操作できる 3 つのオプションが用意されています。

- ・ **シーケンス休止**：HS は処理がすでに始まっているサンプルは終了しますが、その後は指示を待ちます。新しいバイアルはオープンに入りません。再開すると、シーケンスは通常どおりに実行されます。

休止を選択すると、シーケンスを編集することができます。編集中に、まだ処理が開始していないサンプルのリストを必要に応じて変更して、新しいサンプルを挿入したり、他の変更を加えたりすることができます。再開すると、現在の状態にかかわらず、HS はシーケンスの次のサンプルの処理を開始します。

- ・ **ランの停止**：現在のランをすぐに終了し、シーケンスの次のランに移行します。残りのシーケンスは通常どおり実行されます。
- ・ **シーケンスを停止**：現在のランをすぐに終了し、シーケンスを中断します。オープン内のバイアルはすべて冷却ステーションを経由してトレイに戻り、システムは待機状態に戻ります。

シーケンス機能の詳細については、GC ブラウザインターフェイスとデータシステムのヘルプを参照してください。

バイアルステータス

実行中のシーケンスの現在のステータス情報を表示するには、GC タッチスクリーンまたはブラウザインターフェイスのステータストレイを使用します。以下が表示されます。

- オープン温度
- ループ温度
- トランスファーライン温度
- バイアル流量
- バイアル圧力
- 外部キャリア圧力
- バイアルステータス。バイアルの状態（平衡化、加圧、抽出、注入、トレイへの返却）がリアルタイムにモニタされ、表示されます。

Agilent データシステムは、バイアルステータスも提供します。

設定

ヘッドスペース設定 62

[設定] > [コンフィグレーション] > [ヘッドスペース] 62

[設定] > [キャリブレーション] > [ヘッドスペース] 63

[設定] > [サービスモード] > [ヘッドスペース] 66

[設定] > [スケジューラー] :リソース管理 66

このセクションでは、GC の [設定] で使用できる設定と機能について説明します。

ヘッドスペース設定

[設定] (◎) タブにある HS の設定は、現在のメソッドに関係なく、全般的に適用されます。ハードウェアを変更した場合、たとえば、バイアル加圧ガスのタイプやトランスマニホールド、サンプルループを変更した場合、必ずこれらの設定を確認し、必要に応じて更新してください。

[設定] > [コンフィグレーション] > [ヘッドスペース]

◎ > [コンフィグレーション] > [ヘッドスペース]

以下の表に、HS のコンフィグレーション設定を示します。

設定	説明
注入口	トランスマニホールドに接続されている注入口を選択します（複数の注入口を持つ GC に対して使用可能な設定）。
ガastype	バイアル加圧ガastype
ループ容量	取り付けられたサンプルループの容量
トランスマニホールドの種類	取り付けられたトランスマニホールドの種類を、フューズドシリカ、または DB-ProSteel から選択します。
トランスマニホールド内径	トランスマニホールドの内径（ μm ）。
スタンバイ バイアル流量	通常は、有効なままにします。スタンバイ バイアル流量は、抽出のたびに、さらにアイドル時間の間、サンプルループとサンプルプローブをページします。GC のリソース管理機能を使用すると、この流量を削減してバイアル加圧ガスを節約することができます。デフォルト：20 mL/min
起動時にオープンを空にする	有効にすると、HS を起動したときに、バイアルオープン内のバイアルの有無がチェックされ、見つかったすべてのバイアルがトレイに戻ります。
バーコードチェックサムを有効にする	バーコードリーダーが存在する場合に使用可能です。一部のバーコードには、バーコード読み取りが正しく行われたかどうかの検証に使用するチェックサム値が含まれています。バーコードにチェックサムが含まれている場合、この設定を有効にします。
種類	バーコードリーダーが存在する場合に使用可能です。【すべて】を選択してバーコードリーダーで使用可能なシンボルをすべてチェックするか、バイアルラベルで使用している特定の種類を選択します。サポート対象の種類のリストを以下に示します。

バーコードリーダーは、以下のタイプ（種類）のバーコードを読み取ることができます。

- 3 of 9
- Code 128
- Matrix 2 of 5
- Standard 2 of 5

7 設定

[設定] > [キャリブレーション] > [ヘッドスペース]

- Interleaved 2 of 5
- UPC A
- EAN/JAN 13
- EAN/JAN 8
- UPC E

[設定] > [キャリブレーション] > [ヘッドスペース]

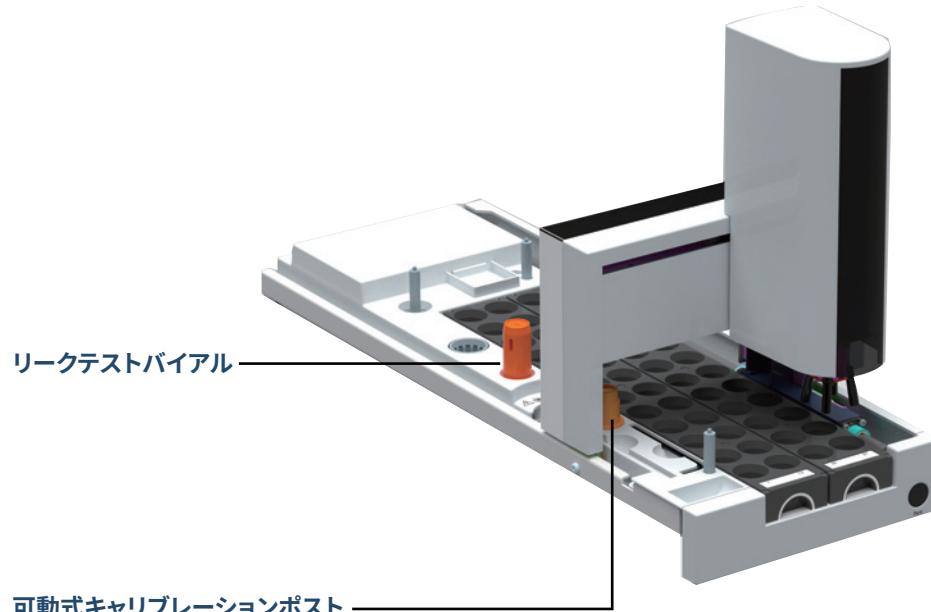
◎ > [キャリブレーション] > [ヘッドスペース]

HS には、バイアルを最適に処理するためにトレイのキャリブレーションルーチンが用意されています。また、ガスフローセンサーと圧力センサーのためのキャリブレーションも用意されています。

トレイとグリッパーのキャリブレーション

最適なパフォーマンスを得るために、トレイの定期的なキャリブレーションが必要になる場合があります。このキャリブレーションを行うことで、バイアルを落とすことなく、グリッパーとガントリはサンプルの移動を円滑に行うことができます。トレイのキャリブレーションは、HS の据付後やグリッパーパッドの交換後、または自動トラブルシューティングまたは EMF カウンタで推奨されたときに行います。

- 1 始める前に、バイアルオーブンとバイアルのトレイを空にします。
- 2 可動式キャリブレーションポストとリークテキストバイアルが決められた位置にあることを確認します。



- 3 ◎ [設定] > [キャリブレーション] > [ヘッドスペース] に移動し、トレイキャリブレーション設定ページで、[システムとトレイのキャリブレーションを開始] を選択します。

7 設定

[設定] > [キャリブレーション] > [ヘッドスペース]

- 4 キャリブレーションのタイプとして [工場出荷時] を選択します。表示されるメッセージに従います。工場でのキャリブレーションでは、メインフレームに対するトレイのキャリブレーションと、トレイ上のすべてのバイアル位置のキャリブレーションが行われます。

グリッパーキャリブレーション

グリッパーは、HSによって定期的に自動でキャリブレーションされます。グリッパーキャリブレーションには、リークテストバイアルと可動式キャリブレーションポストが必要です。

バイアル加圧 EPC のキャリブレーション

EPC ガスコントロールモジュールには、工場でキャリブレーションされたフローセンサー や圧力センサーが組み込まれています。感度（曲線の傾き）は極めて安定していますが、ゼロオフセットは定期的な更新が必要です。

キャリブレーション設定の変更や、バイアル加圧ガス EPC センサーの手動キャリブレーションを行うには、GC タッチスクリーンまたはブラウザインターフェイスを使用します。

- 1 ◎ (設定) > [キャリブレーション] > [ヘッドスペース] を選択して、EPC キャリブレーション設定まで下にスクロールします。
- 2 目的のセンサーの横にある [オン] を選択して、ゼロに設定します。
- 3 フローセンサーの場合：ガスが接続され流れている（オンになっている）ことを確認します。
- 4 圧力センサーの場合：HS の背面のガス供給ラインを外します。オフにするだけでは十分ではありません。バルブが少量漏れている可能性があります。
- 5 前のステップで取り外したガスラインを再接続し、通常の流量に戻します。

EPC センサーを工場でのキャリブレーションにリセットするには、◎ (設定) > [キャリブレーション] > [ヘッドスペース] に移動して、[EPC] セクションで対象センサーの [リセット] を選択します。

Aux 圧力センサーのキャリブレーション

EPC ガスコントロールモジュールには、工場でキャリブレーションされたフローセンサー や圧力センサーが組み込まれています。感度（曲線の傾き）は極めて安定していますが、ゼロオフセットは定期的な更新が必要です。

キャリブレーション設定の変更や、Aux 圧力センサーの手動キャリブレーションを行うには、GC タッチスクリーンまたはブラウザインターフェイスを使用します。

- 1 ◎ (設定) > [キャリブレーション] > [ヘッドスペース] を選択して、EPC キャリブレーション設定まで下にスクロールします。
- 2 目的のセンサーの横にある [オン] を選択して、ゼロに設定します。
- 3 Aux 圧力センサー場合：HS の背面のガス供給ラインを外します。オフにするだけでは十分ではありません。バルブが少量漏れている可能性があります。
- 4 前のステップで取り外したガスラインを再接続し、通常の流量に戻します。

この EPC センサーを工場でのキャリブレーションにリセットするには、◎ (設定) > [キャリブレーション] > [ヘッドスペース] に移動して、[EPC] セクションで対象センサーの [リセット] を選択します。

7 設定

[設定] > [キャリブレーション] > [ヘッドスペース]

リーク速度キャリブレーションの手順

きわめてまれですが、一部の溶媒が沸点を超えて加熱されて膨張したために、通常の HS ダイナミックリークテストのタイムスケールでは正確に定量化できない動的な圧力変化が生じることがあります。溶媒の膨張に対処するには、メソッドパラメータの圧力平衡化時間を長くする方法もありますが、これだとサンプルスループットが低下します。それよりは、特定の条件セットで測定されるリーク速度のキャリブレーションを行う方が優れています。

バイアルリークテスト (34 ページの「[バイアルリークテストを使用してクリンプが正しく行われているか検証する](#)」を参照) を使用すると、指定されたメソッドおよびサンプルの適切なリーク速度のスレッショルドが自動的に決定されます。

リーク速度のスレッショルドは手動でも計算できます。少なくとも 3 本のバイアルを分析してみて、ダイナミックリークテストで一貫したリーク速度が報告される場合、以下のリーク速度キャリブレーション手順を実行できます。

1 システムにリークがないことを確認します。

[診断] > [診断テスト] > [ヘッドスペース] に移動し、**抵抗および圧力リークテスト**を選択します。リークテストバイアル (部品番号 G4511-20180) と Agilent 高性能グリーンセプタム (部品番号 5183-4759) を使用してテストを実行します。機器の温度が分析メソッドの設定値と同じであることを確認してください。

最初に、システムに溶媒がないときにリークが検出されないことを確認するための、システムリークテストが行われます。

2 リーク速度のキャリブレーションを行います。

- 抵抗 & 圧力リークテストに合格した場合、目的の分析メソッドを使用して、分析で使用する溶媒の入った 6 本のバイアルを分析します。
- 6 本の各バイアルのリーク速度を記録し、それらの平均と標準偏差を求めます。HS メソッドで問題の分析のために入力する合格/不合格リーク速度を、平均リーク速度 + 標準偏差の 3 倍に設定します。

表 7 に例を示します。ここでは、分析メソッドのメソッドリーク速度のリミットは 1.840 mL/min に変更されます。

表 7 例：メソッドリーク速度のリミットの計算

バイアル	リーク速度 (mL/min)
1	1.403
2	1.352
3	1.621
4	1.458
5	1.541
6	1.623
平均	1.500
標準偏差	0.114
$3 \times$ 標準偏差	0.341
平均 + ($3 \times$ 標準偏差)	1.840

7 設定

[設定] > [サービスモード] > [ヘッドスペース]

[設定] > [サービスモード] > [ヘッドスペース]

✿ > [サービスモード] > [ヘッドスペース]

ヘッドスペースのサービスモードには、各種コンフィグレーション設定、温度設定、ニューマティックス設定、エレクトロニクス設定、その他の設定、およびセンサーの現在の実測値が表示されます。

工場設定にリセットすることもできます。通常、どうしても必要な場合を除いて、工場設定へのリセットは行わないでください。工場設定にリセットすると、流量キャリブレーションから機器シリアル番号に至るまで、HS に格納されていたユーザー設定がすべて消去されます。

工場設定にリセットすると、以下の処理が行われます。

- メンテナンスログとイベントログが消去される。
- ファームウェア更新の履歴が消去される。
- 現在の HS コンフィグレーションとキャリブレーションが消去される。
- EMF の追跡データと設定が消去される。
- 工場設定へのリセットが記録される。
- HS が再起動される。

[設定] > [スケジューラー] : リソース管理

✿ > [スケジューラー]

HS は、GC のリソース管理機能を使用します。GC のスリープメソッドとウェイクメソッドが拡張され、HS のメソッドパラメータが追加されます。HS メソッドには新しいパラメータが数多く追加されたため、それらの一部を使用してガスと電力を節約することができます。ただし、HS 設定の大部分は、サンプル準備にのみ使用されるため、スリープメソッドには関連しません。スリープメソッドを設定するときには、以下の HS パラメータを考慮してください。

- スタンバイ バイアル流量**：必要に応じて減らします。この流量によってサンプルループとサンプルプローブを大気から保護し、汚染を防ぐことができるため、この流量をオフにすることはお勧めしません。
- 機器を使用していない間、オープン、サンプルループ、バイアルオープンの温度は下げることができます。

8697 ヘッドスペースサンプラーの仕組み

HS でのサンプルバイアルの処理	68
HS でのバイアルの平衡化	69
HS でのバイアルの加圧	70
HS でのサンプルループの充填 (サンプルの抽出)	72
HS の抽出と注入のタイプ	73
HS でのキャリーオーバーの削減	76

この章では、8697 ヘッドスペースサンプラーのより高度な理論を説明します。メソッド開発者を対象としています。

HS でのサンプルバイアルの処理

HS でのバイアル処理のワークフローを図 17 に示します。

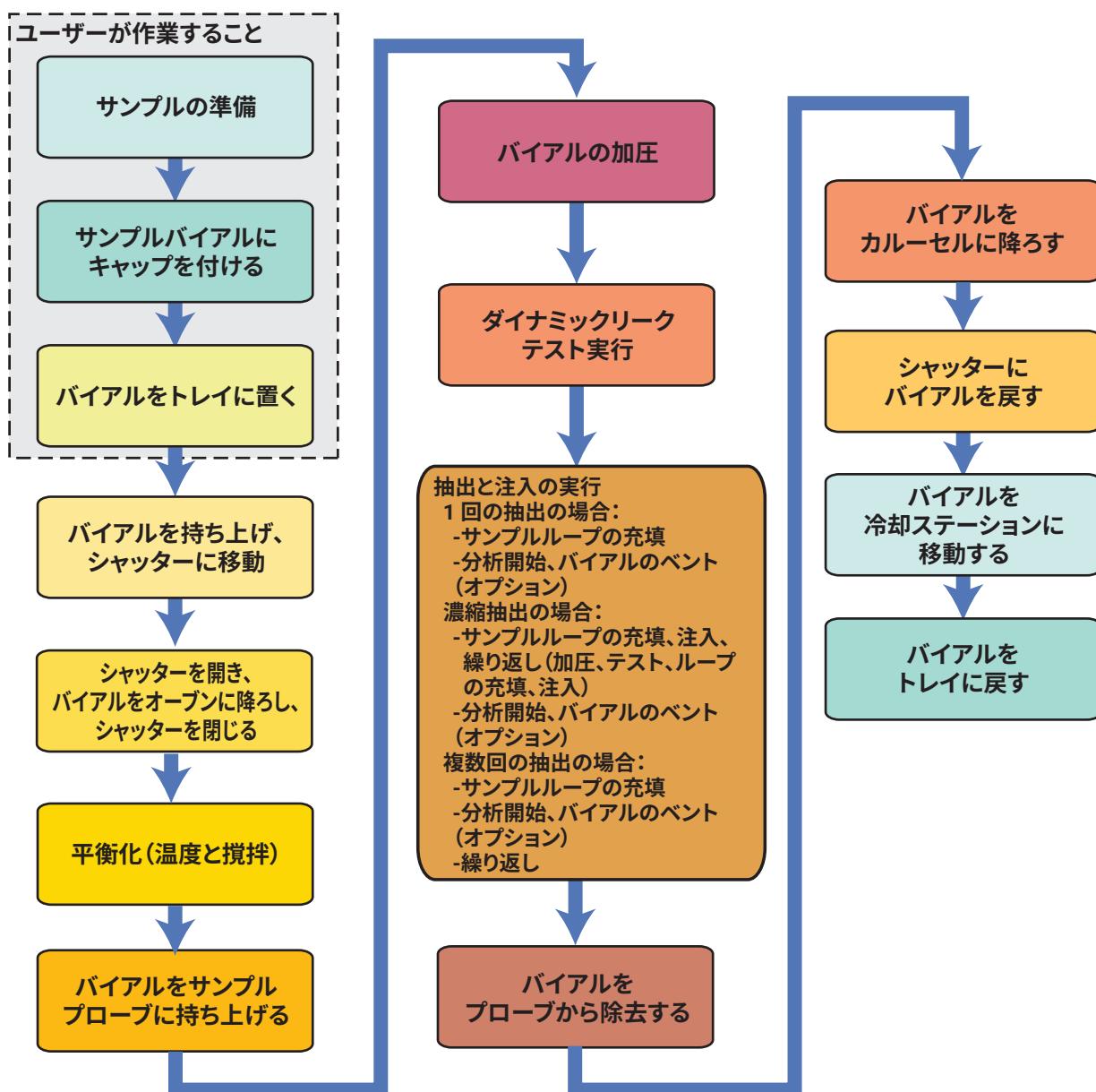


図 17. 8697 HS のバイアル処理のフロー

HS でのバイアルの平衡化

トレイ付きの 8697 HS には、最大 12 本のバイアルを最高 300 °C で平衡化できるバイアルオープナーがあります。このオープナーは、9 種類の加速度レベルでバイアルを搅拌することができます。シーケンスの各バイアルで同じメソッドが使用されている場合、HS は、連続したサンプルをいつオープナーにセットすればスループットが高まるかを判断し、バイアルを自動的にセットします。HS は、抽出モード、ループ充填モードなどに関係なく、スループット向上のために最適化を行います。

HS でのバイアルの加圧

HS には、サンプルバイアルを加圧するためにいくつかの手法が用意されています。バイアルを加熱するだけで十分な内部圧力が得られる可能性もありますが、HS には抽出を補助する別のガスが用意されています。このガスは、HS の背面パネルにある**バイアル圧力** フィッティングから供給されます。サンプルをカラムに移送するキャリアガスとは異なるガスを使用できます。通常はデフォルトのバイアル加圧法で十分ですが、アプリケーションによってはこの代替手法が役立ちます。以下の図 18 を参照してください。

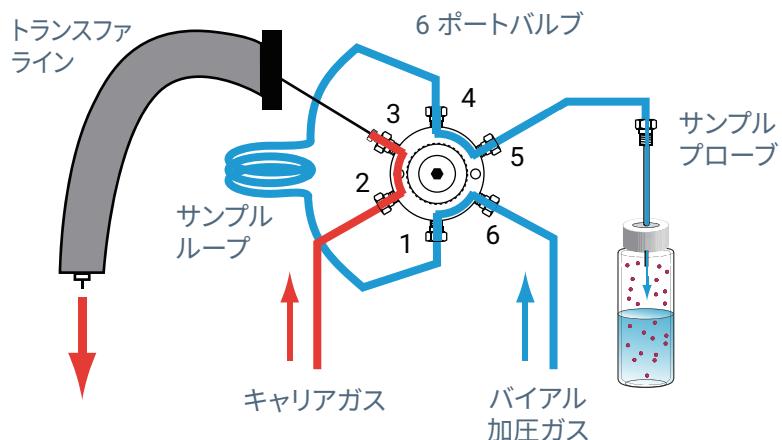


図 18. バイアルの加圧

指定圧力まで一定流量

これは、デフォルトのバイアル充填モードです。このモードでは、バイアル内の圧力が [充填圧力] 設定値に達するまで、HS は指定されたキャリアガス流量でバイアルへ充填を続けます。HS は、[ホールド時間] の間、この圧力を保持します。ホールド時間が経過すると、サンプルループへの充填が開始されます。

圧力

このモードでは、目的の [充填圧力] 設定値まで、HS によって可能な限り迅速にバイアルは充填され、指定された [ホールド時間] の間、この圧力が保持されます。ホールド時間が経過すると、サンプルループへの充填が開始されます。

一定容積

このモードでは、指定されたキャリアガス量でサンプルバイアルがHSによって加圧され、それによって得られた圧力が、指定された [ホールド時間] の間、維持されます。このモードは、バイアルまたはサンプルループ内のサンプルおよびキャリアガスの正確なモル量を計算する必要がある場合に便利です。

8 8697 ヘッドスペースサンプラーの仕組み ダイナミックリークチェック

ダイナミックリークチェック

デフォルトでは、HS はバイアル加圧後、リークチェックを行います。HS は、バイアル内の圧力リークをチェックすることにより、プローブにあるバイアルがリークしているかどうかを判断できます。HS はリークテストの結果を記録し、リークしているサンプルバイアルに対するシーケンスでのアクション（たとえば、スキップまたは中断）を行います。

ダイナミックリークテストの所要時間は、圧力平衡化時間に 0.02 分を加えた時間です。

HS でのサンプルループの充填 (サンプルの抽出)

加圧したバイアルが安定した後、HS は指定された抽出を行います。6 ポートバルブが切り替わり、加圧されたサンプルはサンプルループを通過します。指定された条件を満たすと、ループは充填されたと見なされます。以下の図 19 を参照してください。

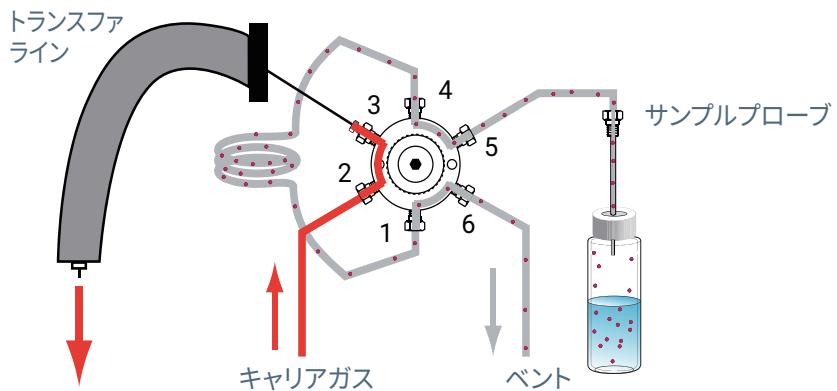


図 19. サンプルループの充填

HS には、サンプルループを充填するための**デフォルト**と**ユーザー設定**の 2 つのモードが用意されています。

デフォルトループ充填モード

この場合、サンプルバイアル圧力が既知の量だけ低下するまで、HS によって指定した率でサンプルループに対してサンプルバイアルが減圧されます。HS は、現在の HS コンフィグレーションとメソッドデータに基づいて、最終ループ圧力と平衡化時間を計算します。

ユーザー設定のループ充填モード

この場合、ループ充填速度、最終ループ圧力、平衡化時間を指定できます。

HS の抽出と注入のタイプ

8697 HS は、1本のバイアルにつき、サンプルを1回または複数回抽出および注入することができます。HS には、抽出タイプを選択できる高度な機能があります。サンプルループを経由してサンプルを GC に注入する注入サイクルの基本的な流路を図 20 に示します。

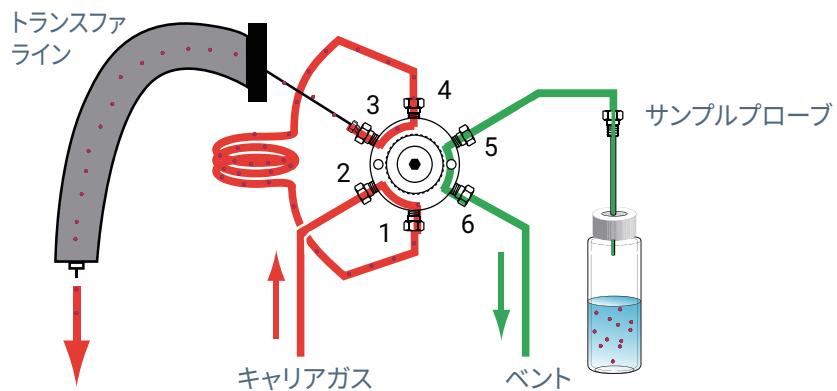


図 20. HS の注入サイクル

バイアル加圧ガスの流量は常に HS が制御します。キャリアガス流量は、GC 注入口 EPC モジュールが常に制御します。

8 8697 ヘッドスペースサンプラの仕組み

標準的な抽出

HS サンプラ内部の流路のダイアグラムを図 21 に示します。

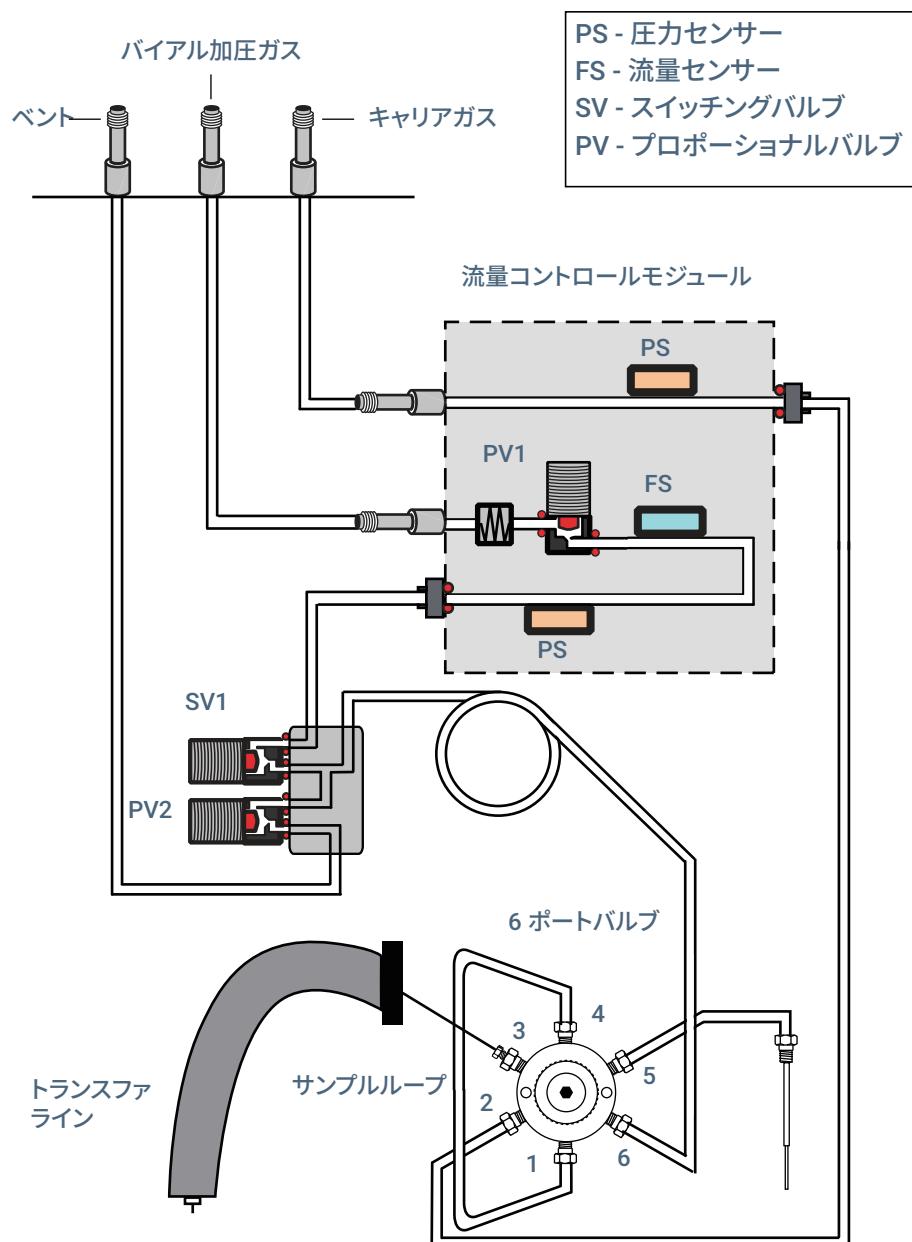


図 21. HS サンプラのフロー

標準的な抽出

このモードでは、HS がバイアルに針をさす度に、抽出と注入を 1 回ずつ行います。バイアル平衡化の後、HS はシステムのレディ状態をチェックします。システムがレディ状態の場合、またはレディ状態のシーケンスでのアクションが【続行】の場合、HS はバイアルに針をさします。メソッドパラメータに基づいて、HS はバイアルを加圧し、バイアルからサンプルを抽出します。図 18 および図 19 を参照してください。サンプルループの平衡化の後、HS の 6 ポートバルブが注入位置に切り替わり、HS はサンプルを注入し、GC

8 8697 ヘッドスペースサンプラーの仕組み

複数回のヘッドスペース抽出

に開始コマンドを送信します。同時に、残留圧力をバイアルからベントします（オプション）。注入時間が経過した後、6ポートバルブは元の位置に戻ります。サンプルバイアルはプローブから取り外され、カルーセルを経由してトレイに戻ります。

複数回のヘッドスペース抽出

このモードでは、HSがバイアルに針を1回さして、複数回の抽出と注入を行います。**図 19** および**図 20**を参照してください。バイアル平衡化の後、HSはシステムのレディ状態をチェックします。システムがレディ状態の場合、またはレディ状態のシーケンスでのアクションが【続行】の場合、HSはバイアルに針をさします。メソッドパラメータに基づいて、HSはバイアルを加圧し、バイアルからサンプルを抽出します。サンプルループのベントが閉じます。バイアルはプローブに残ります。サンプルループの平衡化の後、HSの6ポートバルブが注入位置に切り替わり、HSはサンプルを注入し、GCに開始コマンドを送信します。同時に、残留圧力をバイアルからベントします（オプション）。注入時間が経過した後、6ポートバルブは元の位置に戻ります。バイアルはプローブに残ります。**GC サイクルタイム**が経過した後、HSは再度システムのレディ状態をチェックします。システムがレディ状態の場合、またはレディ状態のシーケンスでのアクションが【続行】の場合、HSは次の加圧、抽出、注入、分析開始を実行します。すべての抽出と注入を終えるまで、このプロセスを繰り返します。

最後の抽出と注入を終えた後、サンプルバイアルはプローブから取り外され、カルーセルを経由してトレイに戻ります。

ヘッドスペースの濃縮抽出

このモードは、GCでサンプルを濃縮するために使用します。通常、このモードにはある種のサンプル濃縮トラップが必要です。（トラップとは、オプションの外部デバイスまたはAgilentマルチモード注入口などの注入口です。）**図 20** および**図 21**を参照してください。

バイアル平衡化の後、HSはシステムのレディ状態をチェックします。システムがレディ状態の場合、またはレディ状態のシーケンスでのアクションが【続行】の場合、HSはバイアルに針をさします。メソッドパラメータに基づいて、HSはバイアルを加圧し、バイアルからサンプルを抽出します。バイアルはプローブに残ります。サンプルループの平衡化の後、HSの6ポートバルブが注入位置に切り替わり、HSはサンプルをGCに注入します。HSはGCへの開始コマンドは送信しません。注入時間が経過した後、6ポートバルブは元の位置に戻ります。バイアルはプローブに残ります。（注入の間）バイアルをベントすることも、加圧を続けることもできます。HSは、メソッドに指定された抽出ごとに、加圧、抽出、注入、オプションでバイアルベントを繰り返します。最後の濃縮注入のとき、HSはGCに開始シグナルを送信します。その後、バイアルはベントされ（オプション）、プローブから取り外され、カルーセルを経由してトレイに戻ります。

バイアルの残留圧力のベント

実行する抽出のタイプに関係なく、HSの背面パネルのベントポートから使用したバイアルの残留圧力をベントすることができます。このベントにより、有害のおそれのある物質を含んだ加圧バイアルがサンプルトレイやラボに残るのを防ぎます。このベントは、現在のシーケンスエントリの注入時間の間に行われます。この機能は無効にできます。

濃縮抽出を行う場合、追加のパラメータを使用して、最後の注入のときだけでなく、濃縮抽出のたびにバイアルのベントを行うこともできます。

HS でのキャリーオーバーの削減

8697 HS には、キャリーオーバーを削減するために 2 つの特別な機能が用意されています。

- 各バイアルを処理した後、HS はメソッドの定義に従って、サンプルループとサンプルプローブを高流量のバイアル加圧ガスでページします。これを **ページ流量** といい、流量とページ時間のどちらもユーザーが指定できます。
- 各シーケンスの間に、HS はサンプルループとサンプルプローブを連続した低流量のバイアル加圧ガスでページします。これを **スタンバイ流量** といいます。流量はユーザーが指定できます。

メソッド開発

概要	78
サンプルとマトリックスの検討	79
GC 注入口の検討	82
類似メソッドの読み込み	83
新しいメソッドの編集	84
メソッドの開発と改善	89
スループットの最適化	95
新しいメソッドのためのセットアップ	96
ブランクランの実行	97

この章では、メソッドパラメータについて詳しく説明します。この情報は、8697ヘッドスペースサンプラーの機能を使用して、メソッド開発者がメソッドパフォーマンスを向上させることを支援します。

概要

ヘッドスペースサンプラーのメソッド開発の一般的なワークフローを図 22 に示します。

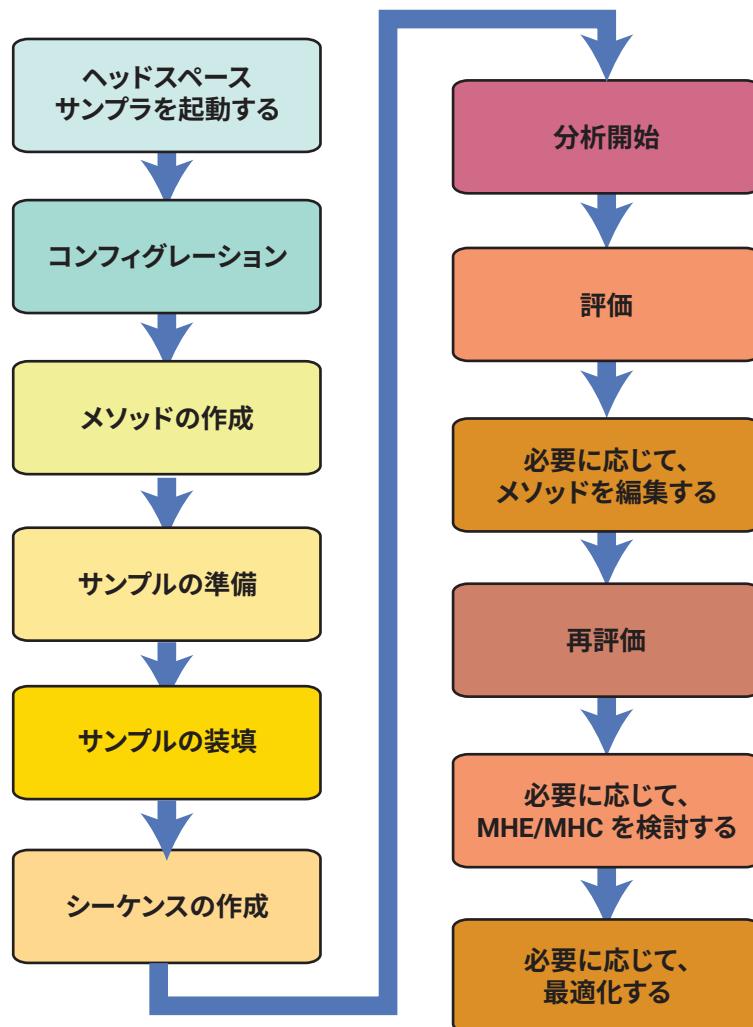


図 22. メソッド開発のワークフロー

この章では、8697 HS のメソッドパラメータとメソッド機能を使用して、メソッドの作成と調整を行う手法を説明します。利用可能なメソッドパラメータをすべて示し、各種パラメータが分析にどのように影響するかについても解説します。

サンプルとマトリックスの検討

メソッド開発の第一歩は、サンプルとマトリックスを理解することです。

ヘッドスペース分析の理論

ヘッドスペース理論を説明する式は、蒸気圧、分圧、および溶液の上にある分析対象物の蒸気圧と溶液内の分析対象物の濃度との関係に関する以下の3つの物理法則に由来します。

ドルトンの分圧の法則。「理想気体の混合物の全圧は、混合物中の各気体の分圧の和に等しい」という法則です。

ヘンリーの希薄溶液の法則。「一定の温度において、一定量の特定の液体に溶けることができる特定の気体の量(質量)は、その液体と平衡状態にあるその気体の分圧に正比例する」という法則です。

ラウールの法則。「ヘッドスペースボリューム内の溶質の分圧は、溶液内の溶質のモル分率に比例する」という法則です。

ヘッドスペースボリューム内のサンプル検体の濃度は、以下の物質収支によって求められます。

$$C_0 V_L = C_G V_G + C_L V_L$$

各変数の値は以下のとおりです。

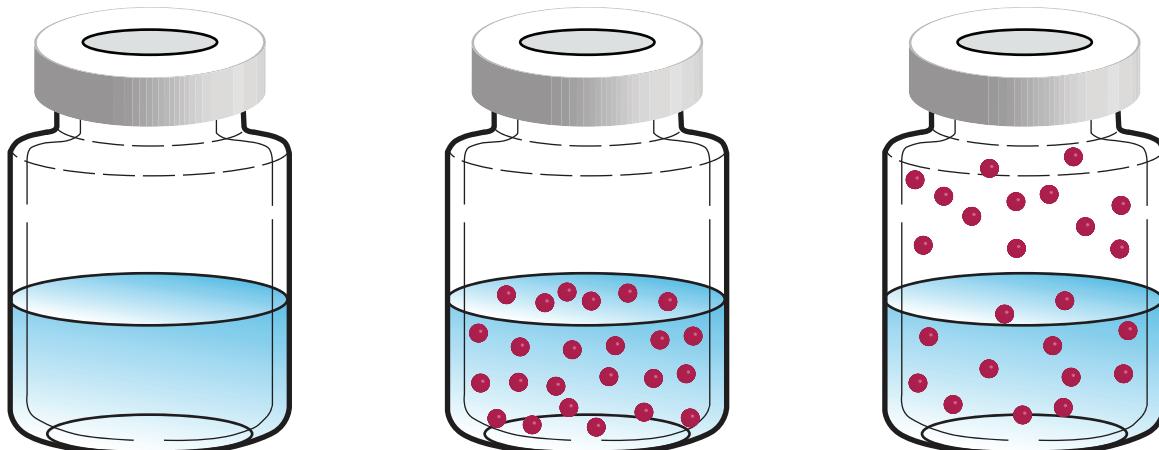
C_G : ヘッドスペース内の分析対象物の濃度

C_0 : 元のサンプル内の分析対象物の濃度

V_G : サンプルバイアル内の気体の容積

V_L : サンプルの容積

K : 分配係数(または分配比)。平衡状態の V_G/V_L における C_L/C_G



9 メソッド開発 K と相比の影響

整理すると以下のようになります。

$$C_G = \frac{C_0}{\left(K + \frac{V_G}{V_L} \right)}$$

各変数の値は以下のとおりです。

K : 分配係数 (または分配比)。平衡状態での C_L/C_G

V_G/V_L : 相比ともいう

この式は 2 つの重要なポイントを示しています。

- 一貫性のある結果を得るには、 V_G/V_L の比を一定にする必要があります。つまり、サンプル量とバイアルサイズを一定に保つ必要があります。
- 分配係数 K を最小にすると、ヘッドスペースボリューム内のサンプル気化ガスの濃度が高くなります。
- V_G/V_L の比が小さくなると、ヘッドスペースボリューム内の揮発性検体の濃度が高くなります。

K と相比の影響

ヘッドスペースボリューム内の分析対象物の濃度は、サンプルの量、サンプル内の分析対象物の元の濃度、使用可能なヘッドスペースボリューム、温度、バイアル内の全圧など、多くの要素に依存します。一部の要素はサンプルとマトリックス内で操作されますが、他の要素はヘッドスペースサンプラを使用して制御できます。

K の制御

ヘッドスペース分析を最適化するには、まず、溶媒の分配係数を考慮します。以下の表に、25 °C での一般的な溶媒の K 値を示します。

分析対象物	溶媒	K (25 °C)
トルエン	デカン	約 3000
トルエン	水	約 4
エタノール	デカン	約 60
エタノール	水	約 5000
エタノール	Na_2SO_4 飽和水溶液	約 300

温度が上がると、K は低下します。40 °C のエタノール水溶液の K 値は約 1350 です。80 °C のエタノール水溶液の K 値は約 330 です。

表からもわかるように、K は分析対象物とマトリックスの両方に依存します。エタノール - 水システムと、これに似たエタノール - Na_2SO_4 飽和水溶液システムの K の違いに注目してください。

9 メソッド開発 K と相比の影響

したがって、ヘッドスペースボリューム内の分析対象物の濃度を高めるには、サンプルを加熱する必要があります。必要な場合は、溶媒を変更（可能な場合）したり、無機塩類を追加して溶媒の K 値を下げるこども検討してください。

感度を高めるために操作すべきもう一つの要素は、相比、つまり V_G/V_L です。気相の濃度の式をもう一度見てみましょう。

$$C_G = \frac{C_0}{\left(K + \frac{V_G}{V_L} \right)}$$

K が小さい場合、相比を小さくすると、ヘッドスペースボリューム内の分析対象物の濃度は上がります。8697 ではさまざまなサンプルバイアルを使用できます。分析対象物の濃度を高めるサンプルバイアルとサンプル量を選択してください。

K が大きい場合、相比を小さくしてもあまり効果は得られません。

相比の制御

感度を高めるために操作すべきもう一つの要素は、相比、つまり V_G/V_L です。気相の濃度の式をもう一度見てみましょう。

$$C_G = \frac{C_0}{\left(K + \frac{V_G}{V_L} \right)}$$

K が小さい場合、相比を小さくすると、ヘッドスペースボリューム内の分析対象物の濃度は上がります。8697 ではさまざまなサンプルバイアルを使用できます。分析対象物の濃度を高めるサンプルバイアルとサンプル量を選択してください。

K が大きい場合、相比を小さくしてもあまり効果は得られません。

GC 注入口の検討

一般に、選択すべき注入口は、使用可能な GC によって決まります。ただし、分析カラムをヘッドスペースサンプラーの 6 ポートバルブに直接挿入するような注入口タイプの場合、分析カラムの長さ全体が GC オーブン内にはないことに注意してください。ピーク形状が変化する可能性があります。

どの注入口タイプの場合でも、特に変更を行わなければ、HS はスプリット注入口モードしかサポートしません。スプリットレス注入口モードを使用するには、注入口 EPC モジュールの最新ファームウェア（PID 定数）が必要です。

9 メソッド開発

類似メソッドの読み込み

類似メソッドの読み込み

新しいメソッドを開始する場合、まず似たようなサンプルタイプのメソッドを読み込みます。

Agilent データシステムを使用する場合、新規メソッド作成ウィザードと変換ウィザードが用意されています。新規メソッド作成ウィザードでは、溶媒タイプのリスト（ユーザー設定値を含む）を使用して、液体と固体のどちらのマトリックスにも、安全な初期温度や他のパラメータを設定できます。分析対象物の沸点も考慮されています。

新しいメソッドの編集

類似のメソッドを読み込んだ後、必要に応じて新しいサンプルに合わせて値を編集します。このセクションでは、主な設定について説明します。次のセクション以降で抽出モードやその他の設定について説明します。

温度

[メソッド] > [ヘッドースペース] に移動し、温度設定までスクロールします。バイアルオーブン、サンプルループ、トランスファーラインの温度の値を入力します。

表8 温度パラメータ

パラメータ	コメント
オープン	初期温度として、溶媒の沸点より 15 °C 低い温度を設定します。
ループ	初期温度として、オープン温度と同じ温度を設定します。サンプルの凝縮を防ぐため、サンプルループとバルブの温度をオープン温度より低くしないでください。
トランスファーライン	初期温度として、オープン温度より 15 °C 高い温度を設定します。サンプルの凝縮を防ぐため、トランスファーラインの温度をサンプルループとバルブの温度より低くしないでください。

時間

[メソッド] > [ヘッドースペース] に移動し、時間設定までスクロールします。HS で使用する時間パラメータの値を入力します。

表9 時間パラメータ

パラメータ	コメント
GC サイクル	GC (または GC/MS) システムが分析を終えてからレディ状態に戻るまでに必要な時間の合計。『操作』ガイドの「GC サイクルタイムを調べるには」を参照してください。
バイアル平衡化	オープン内の温度でバイアルの平衡化 (攪拌も含む) に要する時間。一般に、所要時間が不明な場合、初期値として 15 分以上の値を設定します。
注入時間	サンプルをサンプルループからトランスファーラインを通じて GC に注入する時間。デフォルトの注入時間は 0.50 分です。

HS は、スループットを判断する際、これらのパラメータを使用します。サンプルのシーケンスに最も重要な値は、**GC サイクルタイム**です。この時間が短すぎると、GC または GC/MS がレディ状態になる前にサンプルが準備されます。この場合、シーケンスでのアクションの設定にもよりますが、サンプルの中止や予期しない結果につながる可能性があります。GC サイクルタイムが長すぎると、スループットが低下する可能性はありますが、少なくとも HS はメソッドに従ってサンプル処理を維持します。

これら以外にも、バイアルをオープンに装填するときに HS が考慮する時間があります。たとえば、以下の時間です。

- ・ 加熱ゾーンの温度が安定するまでの 30 秒の待機時間
- ・ トレイ、カルーセル、リフターの移動などの動作に対する一定の待機時間
- ・ バルブ切替に対する一定の待機時間
- ・ その他の内部的な処理時間

HS はこれらすべての時間と、一連のメソッド設定値を考慮して、サンプルバイアルの最も効率的な処理スケジュールを判断します。

バイアルとループ

[メソッド] > [ヘッドースペース] に移動し、バイアルとループの設定までスクロールします。

表 10 バイアルとループパラメータ

パラメータ	コメント
バイアルサイズ	バイアルサイズ (10 mL、20 mL または 22 mL) を選択します。
攪拌値	攪拌は 9 レベルあります。バイアル攪拌を参照してください。値 (1 - 9) を直接入力します。0 を入力すると、無効になります。ブラウザインターフェイスには、各レベルに対するバイアルの攪拌数 (回数/分) と加速度が表示されます。

充填モード

[メソッド] > [ヘッドースペース] に移動し、充填モード設定までスクロールします。使用できる設定は、充填モードによって異なります。

表 11 充填モードパラメータ

パラメータ	コメント
バイアル充填モード	<ul style="list-style-type: none"> ・デフォルト: 指定圧力まで一定流量 ・サンプルループの充填方法は HS が決定します。 <p>詳細は、「バイアルの加圧」を参照してください。</p>
バイアル充填圧力	<p>サンプリング時のサンプルバイアルのターゲット圧力。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・バイアル圧力は、サンプルループ経由でサンプルを移送するのに十分な圧力にする必要があります。 ・一部のサンプルでは、ヘッドースペースサンプリングは、平衡化中に発生した圧力で十分なものもあります。 ・バイアル圧力の上限を超えないようにしてください。 ・平衡化中に発生する圧力よりも低い値に設定することは避けてください。 <p>詳細は、「バイアルの加圧」を参照してください。</p>
バイアル充填流量	平衡化後の自然な内部圧力とターゲット圧力との間のバイアル圧力変化が小さい場合、高流量は避けてください。詳細は、「バイアルの加圧」を参照してください。
充填量	[充填モード] が [一定容積] に設定されている場合にのみ使用します。バイアルを加圧するガスの量を指定します。

9 メソッド開発

充填モード

表 11 充填モードパラメータ (続き)

パラメータ	コメント
圧力平衡化時間	バイアル加圧中に、そのバイアルがその圧力で平衡化するために割り当てられた時間。デフォルトの時間は 0.50 分です。
ループ充填モード	<ul style="list-style-type: none">【デフォルト】を使用すると、他のループパラメータには HS が適切な値を選択します。【ユーザー設定】を使用すると、他のループパラメータは編集可能になります。 詳細は、「サンプルループの充填」を参照してください。
ループランプ速度	【ユーザー設定】モードの場合、バイアル圧力とループ圧力の差が小さいときには高い充填速度は避けてください。デフォルト値：20 psi/min。
最終ループ圧力	【ユーザー設定】モードの場合、サンプルループの最終圧力を設定します。【デフォルト】モードの場合、最終圧力が表示されます。詳細は、「サンプルループの充填」を参照してください。
ループ平衡化	【ユーザー設定】モードの場合のデフォルト値：0.05 分。

ベントとページ

HS は、各サンプルバイアルの間に、サンプルプローブ、サンプルループ、ベントをページします。図 23 を参照してください。デフォルトのページ流量は、100 mL/min で 0.5 分間です。

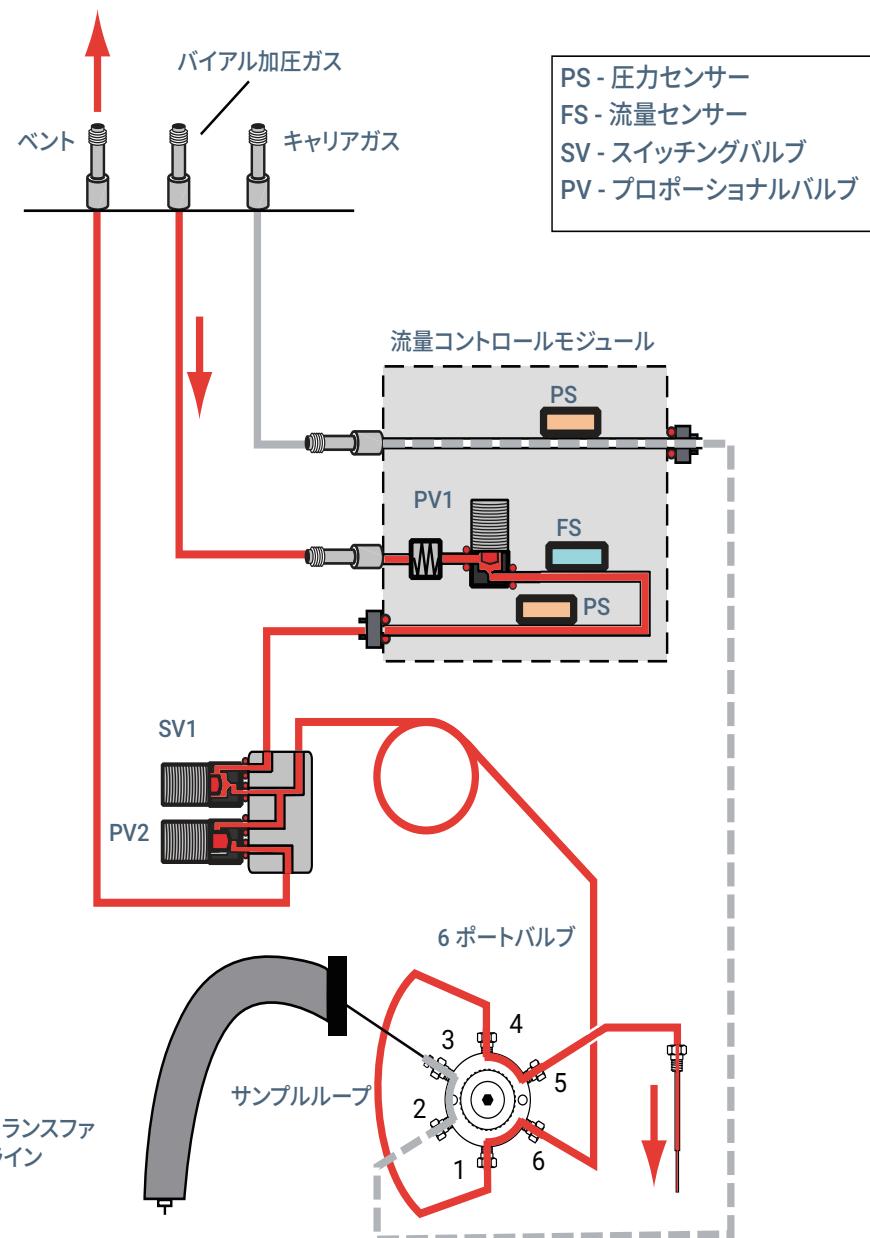


図 23. ページ時の流路

ベントとページのパラメータを設定するには、[メソッド] > [ヘッドスペース] に移動し、[ベントとページ] 設定までスクロールします。これらのパラメータは、抽出モードが1回以外の場合にのみ該当します。1回の抽出の場合、バイアル圧力は注入サイクル時に必ずベントされます。

表 12 ベントとページのパラメータ

パラメータ	コメント
最後の抽出後にバイアル圧力をベントする	GC 分析を開始する注入サイクルの間、残留バイアル圧力をベントします。バイアルは次の抽出のために再度加圧されます。
抽出毎にバイアル圧力をベントする	抽出のたびにバイアル圧力をベントする場合に選択します。バイアルは次の抽出のために再度加圧されます。
ページ流量モード	デフォルト : HS は、サンプルループ、ベント、サンプルプローブを 100 mL/min のバイアル加圧ガスで 1 分間ページします。 ユーザー設定 : ページ流量と時間を入力します。 オフ : 推奨されません。サンプル間にページは行われません。
ページ流量	バイアル加圧中に、そのバイアルがその圧力で平衡化するために割り当てられた時間。デフォルトの注入時間は 0.50 分です。
ページ時間	サンプルプローブ、ループ、ベントのページに割り当てられた時間。

キャリーオーバーが発生する場合は、ページ流量またはページ時間を増やして、残留するサンプル気化ガスをシステムから排出します。

HS は一般にページ時間の前半でサンプルプローブ（サンプルループを含む）とベントをページし、その後、ベントバルブを閉じてサンプルプローブ（とサンプルループ）のみをページします。ページ時間が 0.1 ~ 0.2 分の場合、最初の 0.1 分でベントとサンプルプローブをページし、残りの時間でプローブのみをページします。ページ時間が 0.1 分未満の場合、HS はすべての時間を使用してサンプルプローブとベントをページします。

その他のパラメータ

上記のパラメータ以外のヘッドスペースサンプラのメソッドパラメータについては、以降のセクションで説明します。

抽出モード

ダイナミックリークチェック

メソッドパラメータの概要

メソッドのシーケンスでのアクション

パラメータのインクリメントの使用

オプションのバーコードリーダーを使用する場合は、バーコードのタイプをタッチスクリーンの **【設定】** で設定します。62 ページの **「[設定] > [コンフィグレーション] > [ヘッドスペース]」** を参照してください。ブラウザインターフェイスでは、**【メソッド】 > [コンフィグレーション] > [ヘッドスペース]** の下にこれらの設定があります。

メソッドの開発と改善

このセクションでは、8697 HS の各種機能を使用してメソッドを改善する方法について説明します。HS を使用してメソッドを開発する際に役立つヒントや背景も示します。このセクションは、ヘッドスペースクロマトグラフィーの一般的な説明ではなく、8697 HS を最大限に活用するための情報を集めたものです。

パラメータのインクリメントの使用

初期メソッドの目標は、何らかの結果を安全に得ることです。GC（または GC/MS）によって分析可能な十分なサンプルをメソッドで安全に抽出できることを確認したら、次のステップで、ニーズに最適な平衡化温度、平衡化時間、攪拌レベルを経験的に判断します。

これを行うために、HS のパラメータのインクリメント機能を使用します。パラメータのインクリメント機能は、オープン温度、バイアル平衡化時間、バイアル攪拌レベルを分析のたびに一定量ずつ増やします。

パラメータのインクリメントを使用するには、以下の手順を実行します。

- 1 ブラウザインターフェイスを使用して GC に接続します。
- 2 **[メソッド]** タブに移動し、目的のメソッドを読み込みます。
- 3 **[その他] (メソッド開発)** までスクロールします。
- 4 **[メソッド中のパラメータを段階的に増やして測定しますか?]** を有効にします。
- 5 **[温度]**、**[バイアル攪拌]**、**[バイアル平衡化ホールド時間]** を選択します。
- 6 適切なパラメータを入力します。詳細については、以降の「**オープン温度**」、「**バイアル平衡化時間**」、または「**バイアル攪拌レベル**」を参照してください。
- 7 メソッドを保存します。
- 8 必要なサンプルバイアルの数を求めます。
 - ・ 指定の上限値を超えるまで、パラメータはインクリメントされます（例については、**表 13** を参照してください）。
 - ・ 範囲をインクリメントで割り、切り上げます。
- 9 サンプルバイアルを準備し、トレイ（またはカルーセル）に配置します。
- 10 パラメータのインクリメントメソッドを使用する各バイアルの実行シーケンスを作成します。
- 11 シーケンスを開始します。
 - ・ HS はシーケンスを開始し、1 回に 1 本ずつバイアルを分析します。選択されたパラメータを反復のたびにインクリメントし、どれかのパラメータが指定の上限値を超えるまでこの処理を続行します。
 - ・ 現在のメソッドのパラメータをステータス表示で確認します。HS は新しいバイアルのたびにメソッドパラメータをインクリメントするため、温度、時間、攪拌レベルには新しい値が表示されます。

オープン温度

オープン温度をインクリメントする場合は、以下の点を考慮します。

- 一般に、温度が上がるとピーク面積が改善します。
- 溶媒（または分析対象物）の沸点を超えないようにしてください。
- 温度のインクリメントによって、スループットが上がります。
- すべての加熱部は、同じ速度でインクリメントされます。加熱部が最高温度に達した（または上回った）場合、残りのバイアルについてはその最高温度が使用されます。たとえば、初期のオープン温度を175 °C、トランスマルチライナー温度を200 °C、サンプルループ温度を190 °Cに設定したと仮定します。インクリメントが10 °Cの場合、5回目の分析では、サンプルループ温度が230 °C、オープン温度が215 °Cになるはずです。しかしサンプルループ温度は最高温度を超えていたため、5回目、6回目の分析では225 °Cのままになります。以下の表13の例を参照してください。

表13 例：パラメータを10 °Cずつ上げた場合の各ステップの温度（°C）

オープン	トランスマルチライナー	サンプルループ
175	200	190
185	210	200
195	220	210
205	230	220
215	240	225
225	250	225

- このケースでは、各バイアルは続けて分析されます。バイアルごとにオープン温度が異なるため、オーバーラップはありません。
- トレイに配置できるバイアル数を上回る分析数を入力しないでください。

バイアル平衡化時間

バイアル平衡化時間をインクリメントする場合は、以下の点を考慮します。

- 温度上昇によって分析対象物より多くの溶媒が導入される可能性がある場合、平衡化時間をインクリメントします。そうしないとサンプルが劣化します。
- このケースでは、バイアルのオーバーラップが可能です。
- トレイに配置できるバイアル数を上回る分析数を入力しないでください。

バイアル攪拌レベル

バイアル攪拌時間をインクリメントする場合は、以下の点を考慮します。

- 攪拌レベルはバイアルごとに異なるため、このケースのバイアルは続けて分析する必要があります。
- 攪拌は、K値の高い分析対象物、大量の液体サンプル、粘性の高い液体サンプルの大部分に効果的です。

バイアルサイズ

HSは、グリッパーを使用するとき、またはサンプリングプローブにバイアルを配置するときにバイアルサイズを確認します。

バイアル攪拌

HS はオープン内のバイアルを 9 種類のレベルで攪拌できます。0 を入力すると、攪拌は無効になります。1 ~ 9 の値では、9 が最も激しく攪拌されます。

攪拌レベルが高いほど、特定のオープン温度での面積値が大きくなります。

サンプルループサイズ

必ず正しいサンプルループサイズを設定してください。HS は、サンプルループ充填など的一部の操作パラメータをサンプルループ容積の設定値に基づいて制御します。

検出限界で微量分析を行う場合、ループが大きい方が便利です。

GCカラムに直接接続する場合は、ループが小さい方がピークの忠実度が高まる場合があります。

バイアルの加圧

10ページの「バルブとループを使用した静的ヘッドスペースサンプリング」で説明したように、HS は、バイアルを加圧した後、サンプルループ経由でバイアルを大気中にベントします。HS は、ループ経由でのガス移送の速度だけでなく、バイアル内の初期のヘッド圧力や、サンプリング終了時のバイアル内の残留圧力も制御することができます。

- 結果の再現性を高めるには、サンプルループを複数回スイープできるように、バイアルに十分な圧力が必要です。熱平衡によってバイアルで発生した圧力が 70 kPa (10 psi) 未満の場合、圧力を上げるためにガスの追加を検討してください。バイアル圧力が低い場合、再現性の問題が発生したり、ピーク面積が小さくなったりします（サンプルループに十分なサンプルが届かないため）。
- HS のバイアル加圧には 3 つのモードがあります。サンプルに適したバイアル加圧モードを使用してください。
- ターゲットバイアル圧力は、熱平衡によってバイアルで発生する圧力より高く設定します。そうしない場合、誤ってサンプルをベントすることがあります。

指定圧力まで一定流量

デフォルトのバイアル加圧モードです。大部分の分析に適しています。HS は、固定ガス流量を使用してバイアルを指定レベルまで加圧します。このモードでは、バイアルへの「衝撃」を低く抑えることができます。

- バイアル圧力の差が小さい場合、高流量は避けてください。
- このモードを使用する場合、ユーザー設定のサンプルループ充填オプションを使用できます。

圧力

このモードでは、ターゲットレベルに達するまで、バイアルは可能な限り迅速に加圧されます。以前の Agilent ヘッドスペースサンプラ (G1888 と 7694) で使用されていたものと同じプロセスが使用されます。このモードを使用する場合、ユーザー設定のサンプルループ充填オプションを使用できます。

一定容積

このモードでは、バイアル内で自然な内部圧力を発生させます。そのために、HS サンプラは一定量のガスをバイアルに入れます。このケースでは、実際の最終バイアル圧力は不明です。最終バイアル圧力は、初期の圧力と、追加した容積のガスの圧縮率に依存するためです。

初期バイアル圧力が不明なため、このモードでは、高度なサンプルループ充填オプションを使用することはできません。サンプルループの充填に関する最良の設定は、HSが判断します。

このモードは、正確なモル量が重要な場合に効果的です。

このモードを使用すると、バイアル圧力が不十分になることがあります。サンプリング後の最終バイアル圧力が 1 psi (約 7 kPa) を下回ると予想される場合、サンプルループ/バイアル圧力が 1 psi に達すると、HS はサンプリングを停止します。

サンプルループの充填

HS には、サンプルループを充填するための 2 つのモードが用意されています。デフォルトとユーザー設定です。[ユーザー設定] モードでは、サンプルループ (バイアル) の最終的な残留圧力とサンプルループ充填のランプ速度を設定することで、ループ充填のためのバイアル圧力を制御できます。

モードに関係なく、サンプルループを充填する前に、十分なバイアル圧力を生成または追加する必要があります。ループの充填は、バイアルとループ (大気にペントされる) の圧力差に依存します。図 24 を参照してください。初期のバイアル圧力がたとえば 7 kPa (1 psi) のように非常に低い場合、サンプルをループに移送するには、ガス流量よりも拡散に依存することになります。結果は悪くなります。

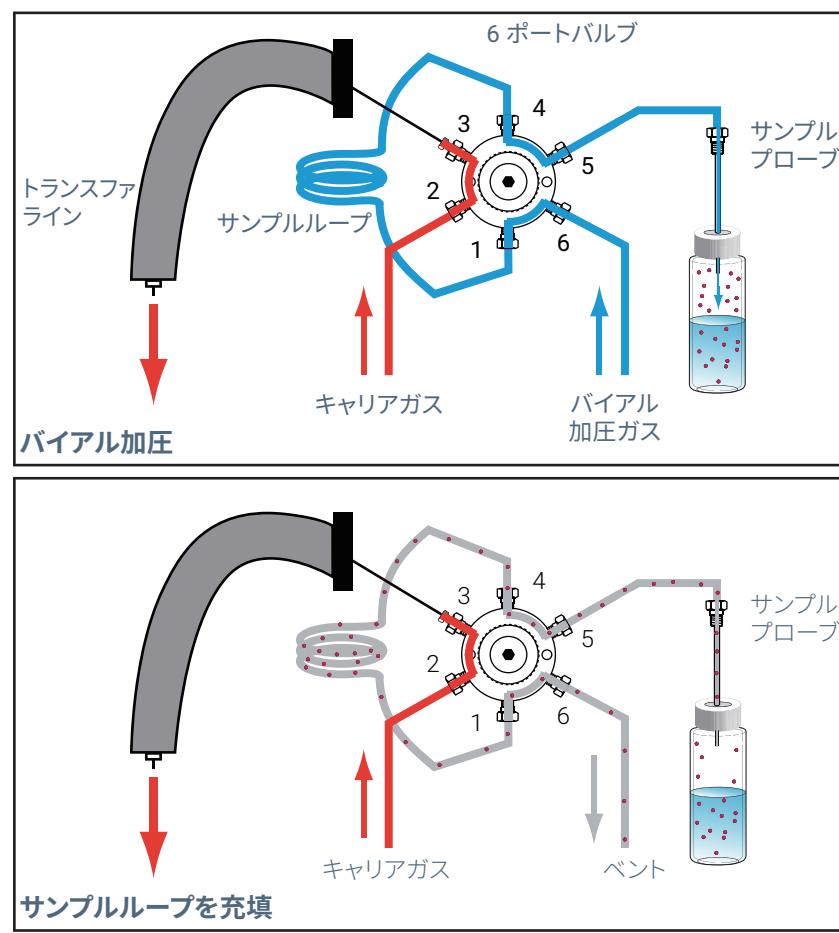


図 24. サンプルループの充填

ループへのサンプルの移送を再現性の高い優れた形で行うには、十分なバイアル圧力を生成または追加する必要があります。

初期のバイアル圧力が低い (70 kPa/10 psi 未満) 場合、バイアル圧力の増加を試みてください。結果または再現性が向上すれば、サンプルループの充填には圧力が不十分だったことを意味します。

デフォルト

多くの分析には、このモードで十分です。HS は、初期のバイアル圧力（バイアル加圧モードが【一定容積】の場合以外は既知の圧力）に基づいて、サンプルループの充填に最適な流量と最終バイアル圧力を計算します。HS はバイアルからサンプルループを充填し、サンプルがサンプルループを少なくとも 1 回スイープするまで流量を調整します。

初期のバイアル圧力が低い場合、HS は調整を行います。

- 最終バイアル圧力は、NTP (Normal Temperature and Pressure: 標準温度、標準圧力) で 1 psi (約 6.9 kPa) を下回ることはできません。
- バイアル充填モードが【一定容積】の場合、バイアル圧力が不十分になることがあります。サンプリング開始時のバイアル圧力から最終的なサンプルループ/バイアル圧力が 1 psi (約 7 kPa) を下回ると予想される場合、サンプルループ/バイアル圧力が 1 psi に達すると、HS はサンプリングを停止します。

HS でのデフォルトのサンプルループ充填パラメータの計算方法：HS は、デフォルトのサンプルループ容量を計算するとき、バイアルサイズと大気の条件を考慮します。

バイアルサイズ	絶対圧力	ランプ速度
10 mL	最終圧力 - 初期圧力の 2/3	40 psi/min
20 mL	最終圧力 - 初期圧力の 5/6	20 psi/min

機器に表示される NTP 圧力は、絶対圧力から 1 標準気圧を引いた値です。

ユーザー設定

このモードでは、ループ充填速度、最終的なサンプルループ圧力、充填後のループ平衡化の所要時間を設定できます。必要に応じて、図 24 を参照してください。

ループランプ速度：バイアルからループを通過する圧力リード速度。ループ充填中に過剰なサンプルが失われていると疑われる場合、流量を下げる必要があります。

最終ループ圧力：サンプルループとバイアルは接続されているため、これは最終バイアル圧力でもあります。HS はバイアル上の真空を吸引できません。

- 一般に、7 kPa (1 psi) を上回る値を設定します。
- サンプルループを確実に充填するために、初期圧力とは十分に差のある最終圧力を指定する必要があります。
- 0 に設定すると、サンプルループ（およびバイアル）の圧力が 1 psi (約 6.9 kPa) に達するまで、HS がサンプルループ充填を制御します。圧力が 1 psi (約 6.9 kPa) に達すると、ベントバルブが完全に開きます。この時点で HS はサンプリングシステムの制御を停止します。圧力と気圧との差が 0 になると、ベントバルブは閉じます。この設定を使用すると、再現性のある結果が得られない可能性があります。

9 メソッド開発

抽出モード

- 0 ~ 1 psi (6.89 kPa) の値に設定すると、警告が表示されます。HS はこの値になるまでベントの制御を試みますが、再現性やサンプルが失われる可能性があります。

ループ平衡化：充填後にサンプルループを安定化するための時間を設定します。

起こりえる問題

- 使用するサンプルループが小さく、ピーク面積が小さい場合、ループのスイープが過剰になる可能性があります。特定のサンプル条件とループサイズで初期バイアル圧力と最終バイアル圧力の差が大きすぎる場合、ループ経由でベントに流れ込むサンプルが多くなりすぎる可能性があります。その場合、バイアル圧力を下げるか、初期圧力と最終圧力の差を小さくしてください。それにより、ヘッドスペースボリュームがサンプルループをスイープする時間が短くなります。
- 使用するサンプルループが大きく、ピーク面積が小さい場合、十分なサンプルがループに注入されない可能性があります。その場合、バイアル圧力を上げるか、ループ最終圧力の値を小さくしてください。それにより、ヘッドスペースボリュームがサンプルループに注入される時間が長くなります。

抽出モード

抽出モードには、**1回**、**複数回**、**濃縮**の3種類があります。各モードでの HS 動作の詳細については、53ページの「**シーケンス、抽出モード、およびバイアルに針をさす**」を参照してください。

1回の抽出

このモードでは、HS がバイアルを平衡化し、針を1回さし、サンプルループの充填（1回の「抽出」）を行い、サンプルを GC に注入している間に分析が開始します。

同じバイアルがシーケンスに複数回出現する場合、このバイアルは完全に再処理されます（スタンダローンモードか、Agilent データシステムを使用するかに関係なく）。

複数回の抽出

複数回の抽出の主な用途は、反応速度研究とキャリブレーションの2つです。

バイアルに針をさすのは、抽出中1回のみです。

濃縮抽出

このモードでは、サンプルを GC カラムに注入する前に、GC 注入口または他のトラップでサンプルを濃縮できるので、微量分析に効果的です。このモードにはマルチモード注入口または他のタイプのトラップを使用する必要があります。

スループットの最適化

HSは、自動的にその時間設定を管理して、処理するサンプルスループット（サンプル処理量）を最大化します。HSは、シーケンスを開始するとき、それぞれのバイアルに使用されているメソッドを比較し、オープンにそれぞれのバイアルを配置する方法とタイミングを判定して、GC分析間のダウンタイムを最小化します。この判定に関する項目は以下のとおりです。

- HS 時間設定パラメータ（待機時間、平衡時間など）
- 指定されている GC サイクルタイムの精度
- シーケンスで、同じメソッドを使用する連続サンプルの数
- それぞれのメソッド間の HS パラメータの違い
- 実際の GC 分析時間と HS パラメータの入力値との違い（キャリアガス流量プログラムや圧力プログラムなどの）

HSによるスループットの解析では、GCオープン温度や注入口温度の変更などのその他のGC設定は考慮されません。HSは、GCでの実行が完了した後に発生するMS溶媒の待機時間やその他の外部イベントには対処できません。もしこれらが重要になる場合は、そのような種類の時間設定の問題は【GCサイクル】パラメータに含める必要があります。たとえば、注入口の温度プログラムを想定します。注入口は次の分析の前に冷却する必要があります。これにはある程度の時間がかかり、その間にGCはノットレディの状態となるので、HSはそのオープン内にサンプルを置いたままにしている場合があります。冷却時間が長すぎる場合、サンプルがHSオープン内に残る時間が長くなり、シーケンスでのアクションの【システムノットレディ】が引き起こされる可能性があります。この場合、【GCサイクル】を増やすことを検討した方がよいかもしれません。

以下の手法を使用すると、スループットが向上する可能性があります。

- HSオープン温度と搅拌が似たようなサンプルをグループ化する。
- HSオープンの加熱、冷却を回避できるようにサンプルを配置する。HSオープン温度を上昇させる順序でサンプルを分析する。

以下の手法を使用すると、スループットが低下する可能性があります。

- HSオープンまたは搅拌パラメータの変更が続くようなシーケンスを作成する。
- HSオープンの冷却、加熱、冷却を繰り返し行うようなシーケンスを作成する。

9 メソッド開発

新しいメソッドのためのセットアップ

新しいメソッドのためのセットアップ

HSでは、多くのメソッドを含むシーケンスを実行できますが、1つのHSシーケンスで使用されるすべてのメソッドで、以下の値が同じである必要があります。

- ・サンプルループサイズが同じであること
- ・ガストライプが同じであること

バイアルサイズなどの他のパラメータについては、シーケンス内のサンプルごとに異なっていてもかまいません。

別のサンプルループサイズまたはガストライプを必要とするサンプルは、他のメソッドのサンプルと同時に実行することはできません。必要なハードウェアを取り付け、HSを再コンフィグレーションしてください。

ブランクランの実行

メソッドを開発した後、ブランクランを数回必ず実行してください。ブランクを使用してキャリーオーバーの有無をチェックします。キャリーオーバーが見つかった場合は、それを解決する必要があります。『トラブルシューティング』マニュアルを参照してください。

9 メソッド開発
ブランクランの実行

HS EMF (Early Maintenance Feedback) 100

このセクションでは、ヘッドスペースサンプラーの EMF (Early Maintenance Feedback) 機能について説明します。

HS EMF (Early Maintenance Feedback)

GC の EMF 機能に、HS のカウンタが追加されます。これらのカウンタは、タッチスクリーンまたはブラウザインターフェイスの [メンテナンス] > [ヘッドスペース] に表示されます。HS が追跡する消耗品と、消耗品を追跡するために HS が使用するイベントのタイプを以下の表 14 に示します。たとえば、HS はransfer line の使用状況を追跡するために注入サイクルをカウントします。

表 14 8697 カウンタ

項目	カウンタ
グリッパー・パッド	トレイ・グリッパー・移動回数
ヘッドスペース使用時間	機器の稼働時間
ヘッドスペース分析回数	注入サイクル
プローブ	注入サイクル
サンプルループ	注入サイクル
6 ポートローター	注入サイクル
6 ポートバルブ	注入サイクル
ransfer line	注入サイクル
トレイキャリブレーション	機器の稼働時間
ベント配管	注入サイクル
ベントバルブ	注入サイクル

GC は、シーケンスを開始する前に、HS EMF カウンタをチェックし、使用可能なサービス期間を確認します。シーケンスの実行中に EMF カウンタがサービスの警告を発生した場合、GC は警告メッセージを表示しますが、シーケンスの実行は妨げません。

HS の EMF を設定、リセット、無効にする方法は、GC の他の EMF と同様です。 EMF の使用についての詳細情報は、GC のヘルプを参照してください。