

技術論文

セプタムフリーガスクロマトグラフ用インジェクターの開発

伊藤 宏^{1,2}, 早川 和一², 山本 敦³, 村瀬 篤¹,
星野 邦広⁴, 久野 稔⁴, 早川 和美¹

Development of Septum-Free Injector for Gas Chromatography

Hiroshi ITO^{1,2}, Kazuichi HAYAKAWA², Atsushi YAMAMOTO³, Atsushi MURASE¹,
Kunihiro HOSHINO⁴, Minoru KUNO⁴ and Kazumi HAYAKAWA¹¹ Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1, Nagakute, Nagakute-cho, Aichi 480-1192² Kanazawa University Graduate School of Natural Science & Technology, Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa, 920-1192³ Chubu University, Bioscience & Biotechnology, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi 487-8501⁴ GL Sciences Inc., 237-2, Sayamagahara, Iruma-shi, Saitama 358-0032

(Received 23 July 2004, Accepted 15 November 2004)

The gas-chromatograph (GC) is a type of analytical equipment that has been most commonly used in environmental studies such as concerning offensive odors and residual pesticides. The GC has been regarded as being a well-developed analytical equipment, since the introduction of a capillary column made high-resolution analysis possible, and hyphenation with a mass-spectrometry detector advanced the identification ability. There are, however, several disadvantages to be improved. For instance, a silicone rubber seal is used in a septum for a sample injector. Therefore, (1) there is an upper limit to the applicable temperature, (2) the background level increases and/or interferences are formed by contamination of the septum, and (3) the GC injector requires an exclusive type of equipment for thermal desorption, pyrolysis analyses and so on. To solve these problems, we introduced another carrier gas line, instead of the septum seal outside of the conventional carrier gas line. When the two gas lines are set at the same pressure, leakage of the carrier gas is likely to be prevented, regardless of the existence of hole for the preparing the syringe needle. We called it a "septum-free injector". In this paper, we demonstrate the analytical features of this novel injector.

Keywords : gas-chromatography; septum-free injector; sealing gas line; high temperature.

1 緒 言

ガスクロマトグラフ (GC) は、大気、室内空気中の悪臭、におい分析をはじめとする幅広い用途に使用される、環境分野では最もなじみ深い分析装置の一つである。これ

までの GC 装置の進歩において、キャピラリーカラム、マススペクトロメトリー検出器などの開発に伴う分離、同定能力の飛躍的な向上が見られ、今日では成熟した分析装置の一つと見られることが多い。しかし、GC のインジェクターのセプタムにシリコンゴムシールが使われているため、以下のような課題がある。① 使用温度に上限があるため、例えば多環芳香族などの高沸点成分の分析ができない、② セプタムの汚染によるバックグラウンドの上昇や妨害ピークが発生するため、フタル酸エステルなどで GC 測定精度の低下を招く、③ 加熱脱着、熱分解分析などに専用の装置を必要とする^{1)~4)}。これらの課題を解決する方

¹ 株式会社豊田中央研究所: 480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41-1

² 金沢大学大学院自然科学研究科: 920-1192 石川県金沢市角間町

³ 中部大学応用生物学部: 487-8501 愛知県春日井市松本町 1200

⁴ ジーエルサイエンス株式会社: 358-0032 埼玉県入間市狭山ヶ原 237-2

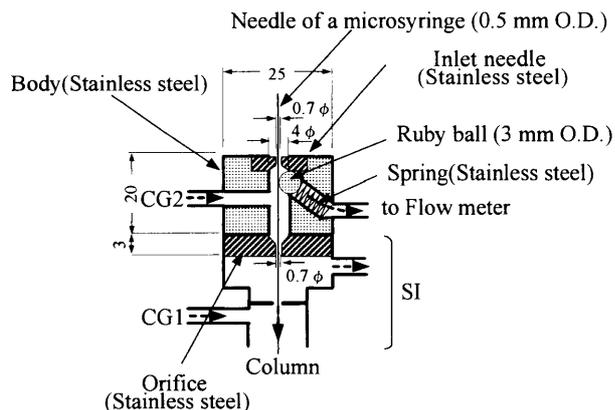


Fig. 1 Schematic illustration of the septum-free injector

CG1: Carrier gas line; CG2: Seal gas line; SI: A part of the conventional septum type injector; →: Flow direction of the carrier gas

法として、セプタムのないセプタムレスと称する GC インジェクターが幾つか提案され^{5)~8)}、プログラム制御又は流路の切り替えによって^{5)~7)}、また、複数のボールを磁化された開口部に磁力でつけることによって、これら問題を解決している⁸⁾。しかし、いずれも完全なガス遮断対策が必要となるため、構造が極めて複雑となり、実用的ではなかった。

そこで、著者らは、従来のセプタム型インジェクターのキャリアガスラインにもう一層のガスラインを設け、このガスラインにセプタムの役割を持たせる構造を考案した。これにより、簡略な構造のセプタムフリーインジェクターが実現した。本報では、その基本原理と構造及び注入条件の最適化、更に得られた性能について述べる。

2 セプタムフリーインジェクターの基本原理

2.1 セプタムフリーインジェクターの構造

Fig. 1 にセプタムフリーインジェクターの概略図を示した。以下に詳細な説明をする。

(1) キャリヤーガス 1 (CG1) は、従来のセプタムインジェクターのキャリアガスに相当する。この流路上面に、CG1 と同じ成分から成るシールガス (CG2) の流れを設け、このガスに従来のセプタムの役目を担わせる構造である。CG2 の圧力を常に CG1 と同じにすることで CG1 の漏れを防ぐ。

(2) 通常キャリアガスとして有害性の少ない He を使用する。試料注入時以外での漏れを極力防ぐため、シール機構を設けた。セプタムフリーインジェクターは、シールガスがセプタムに相当する部分から多少漏れても CG2 が漏れるだけで CG1 の流量、圧力に影響を与えない構造である。しかし、多量に漏れると CG2 の圧力が低下し CG1

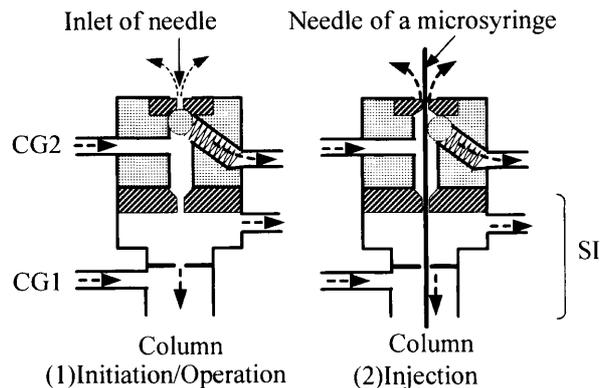


Fig. 2 Action of the septum-free injector

CG1: Carrier gas line; CG2: Seal gas line; SI: A part of the conventional septum type injector; →: Flow direction of the carrier gas

の流路に影響する可能性があるため、漏れ防止方法として、可動式のシール機構を設ける。これには、逆止弁方式 (チェックバルブ方式)、シャッター方式、ハッチ方式など様々な形状のインジェクターが考えられる。また、CG2 に圧力変動が生じた場合に、CG1 への影響を極力小さくするために、CG1 と CG2 との流路の境に前述のシール機構又はオリフィスなどを設け、キャリアガスの移動を少なくすることも考えられる。

(3) CG2 は、流量計出口と挿入口から常に一定量排出されており、これが、インジェクターの内部を洗浄する役割を担っている。

2.2 セプタムフリーインジェクターの GC との接続

可動式シールの構造は、構造の容易さとそれに伴う汚染の低減化を考慮してチェックバルブ方式を採用した。そして、市販 GC 装置のセプタム型インジェクターのセプタム部分を取り外し、そこに試作したセプタムフリーインジェクターをかぶせるように取り付けた。キャリアガス (He) の流れを 2 つに分岐し、GC 本体と CG2 の圧力制御部に供給した。ここで CG2 は、使用圧力を CG1 と同じにした後、セプタムフリーインジェクターに供給した。CG2 の流量は、ボール押さえのばね部を通過した後に設置した流量計の指示値で調整した。流量計をセプタムフリーインジェクターの出口側に設置した理由は、流量計に使用される O-リング、ニードルなどからの汚染を防ぐためである。

2.3 装置の動作手順

Fig. 2 (1) に示すように、マイクロシリンジを挿入する前は、挿入口がばねの力で押されたボールによりシールされている。この状態で CG2 のの一部は、ボールとシール部分の間から僅かに漏れているが、CG2 の圧力は一定で

Table 1 Analytical conditions

Standard sample		VOCs standard stock solution mix	
		Di- <i>n</i> -butylphthalate (DBP)	
		Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DOP)	
		50 µg/ml (Methanol)	
GC		Condition 1	Condition 2
	Injector temperature	280 ~ 450°C	280 ~ 450°C
	Column	GL Sciences TC-1 60 m × 0.32 mm DF = 0.12	VARIAN WOT ULTI-METAL 25 m × 0.25 mm DF = 0.12
	Oven	40°C (2 min) - [3°C/min] → 92°C - [5°C/min] → 160°C - [10°C/min] → 280°C (27 min)	60°C (3 min) - [3°C/min] → 130°C - [20°C/min] → 280°C (7.5 min)
	Detector	FID (280°C)	FID (280°C)
	Carrier gas	He 2.3 ml/min (120 kPa Constant)	He 1.9 ml/min (120 kPa Constant)
	Sample dosage	1 µl (Splitless mode)	1 µl (Splitless mode)
Septum-free injector	Carrier gas	He	
	Pressure	120 kPa	
	Flow rate	10 ~ 50 ml/min	
	Needle insertion time	0 ~ 30 s	

ある。また、ばね道を通ずる CG2 はニードルバルブ付き流量計とつながり CG2 の流量調整の役割を持っている。通常 CG1 と CG2 は、同じ圧力で制御されている。ここで、試料をマイクロシリンジで注入する場合、Fig. 2 (2) に示すように、針がボールを押し込み進入する。この状態で試料を注入する。

3 実験

3.1 分析条件

実験は、水素炎イオン化検出器付きの GC 装置 (島津製 GC-17A) に試作したセプタムフリーインジェクターを取り付け実施した。

インジェクター温度は、セプタム型インジェクターで通常に使用される 280°C から GC 装置の最高使用温度 (450°C) まで適時変更して用いた。Table 1 に代表的な検討条件を示す。

3.2 試料の注入

試料の注入は、セプタム型インジェクターでの試料注入と同様に行う。なお、本装置は、セプタム型インジェクターのようにマイクロシリンジの針でゴムを突き破る必要がないことと、とがった針先でボールバルブに傷を付けないため、針先が 90° カットされたタイプを用いた。また、セプタムフリーインジェクターは、通常のセプタム型インジェクターにかぶせて使用するため、針が長いもの (全長 70 mm) を使用した。

3.3 標準試料の調整

標準試料は、室内環境測定に使用される、関東化学製揮発性有機化合物 (VOCs) 混合標準原液 (成分濃度 1000 µg/ml) と和光純薬製 DBP 標準品 (di-*n*-butyl phthalate

standard) 及び和光純薬製 DOP 標準品 [Bis(2-ethylhexyl)phthalate standard] をメタノールで希釈混合し 50 µg/ml に調整して用いた。

3.4 実験方法

試作型セプタムフリーインジェクターの予備試験の結果、① ピーク強度に再現性がない、② 試料注入時に多量のガス漏れが発生する、③ マイクロシリンジ針の抜き取り時に針先がロックされる (抜けなくなる) などの現象が認められた。そこで、上記 ①~③ の課題を解決するための構造の最適化及び注入条件の最適化を進めた。

4 結果及び考察

4.1 構造の最適化

4.1.1 針先の進入長さ セプタムフリーインジェクターでは、針先の長いシリンジを使用している。計算上は、GC 装置のメーカー指定の進入長を満たしているが、その長短が前述 ① の再現性に影響する要因の一つと推定された。そこで、進入長を通常のセプタム型インジェクターで使用している針先に合わせることにした。セプタム方式での針先の進入長の実測値は 26 mm であったのに対して、試作型セプタムフリーインジェクターでは 17 mm と短いことが分かった。そこで、シリンジ針の挿入口から筒部分の、長さ 9 mm を切除した。再現性の確認は、標準溶液を 5 回注入したピーク面積で行った。その結果、ピーク面積での再現性は相対標準偏差 (RSD) で 8% となり、針長調整前の RSD 60% に比べて飛躍的に向上した。

4.1.2 シリンジ針の挿入口の形状 セプタムフリーインジェクターの先端部分でマイクロシリンジの針を通すための挿入口 (Fig. 3) は、針を通過させるための貫通穴と裏面にチェックバルブ機構のボール部分を密着すること

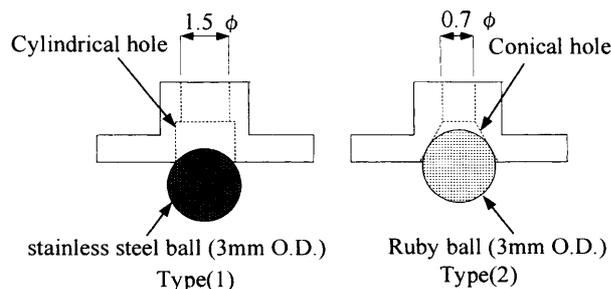


Fig. 3 Improvement of the inlet needle

によりガス漏れ量を低減するシール部を設けている。Fig. 3(1)の形状を使用した前述の予備試験では、前述②(試料注入時のガス漏れ)と③(針先のロック)の課題が生じた。このため、新たにFig. 3(2)の形状の挿入口を製作し、(1)の形状のものと比較した。

形状(1)では、流量計の指示値を20 ml/minに設定してマイクロシリンジ針の挿入動作を行うと、指示値が0 ml/minとなりCG1の流量に影響を与えていることが分かった。これは、マイクロシリンジの針径0.5 mmφに対して貫通孔径1.5 mmφと太く、挿入時に開口部からCG2が多量に漏れるためと推測した。孔径を0.7 mmφとした形状(2)では、マイクロシリンジ針の導入動作を行っても流量計指示値は減少するが、10 ml/min程度にとどまった。これにより、前述の課題②を解決できることが分かった。

前述③の課題は、チェックバルブ構造部分のボールを押さえるバネが強すぎる、針の強度が不足してたわむことで、マイクロシリンジの針と円柱形のエッジ部分及びステンレスボールが一点で交わりロックするなどが原因と推測した。このうち、押さえばねは、入手できるもので一番弾力が弱い。更に針の長さ、太さなどはマイクロシリンジを製造するメーカーで指定されている。このため、針先のロックを防ぐには、構造体の変更が必要と考えた。まず、ボール材質をステンレスからルビーへ変更したところ、まれに抜き取り時に抵抗が強くなることはあるが、針先がロックすることはなくなった。更に形状(2)を用いたところ、ステンレスボールでもロックする現象はなくなったが、ルビーボールのほうがマイクロシリンジ針の挿入、抜き取りがスムーズにできた。これは、ステンレスボールに比べルビーボールのほうが摩擦抵抗が小さくなることと、挿入口の裏側でボールが当たる部分の構造が円柱型に比べ円錐型のほうがボールの接触面積が広くなることによりロック現象を回避できたと推測される。この結果から、挿入口は、形状(2)を使用し、ボール材質はルビーを使用することにした。

4.1.3 オリフィスの影響 CG1とCG2の間にシャ

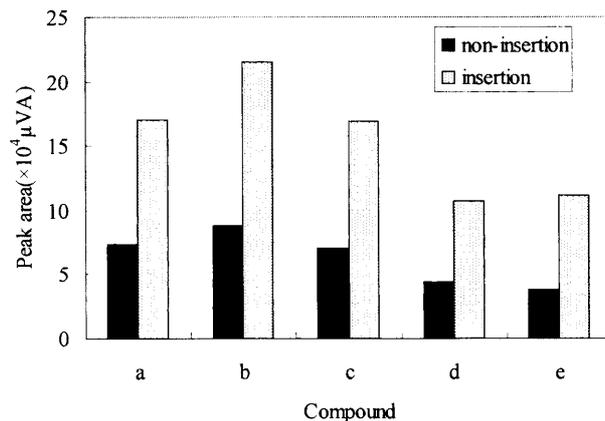


Fig. 4 Effect of the orifice insertion on analyte peak areas

Compounds — a: 1,2,4,5-tetramethyl benzene, b: *n*-undecane, c: *n*-tridecane, d: di-*n*-butyl phthalate, e: bis(2-ethylhexyl)phthalate

ッターなどの遮蔽機構を搭載すれば、試料の気化に伴うガスの移動を抑制し、より安定して使用できるが、逆に汚染などの発生が危惧される。このため、構造が簡易なオリフィスを挿入し、CG1とCG2の間でのガス移動を抑制させることを検討した。オリフィスは、Fig. 1に示す位置に挿入し、形状は、Fig. 3の挿入口の形状(2)とほぼ同じとし、直径と肉厚はインジェクター内部に設置できる大きさに変更した。このオリフィスを前述の挿入口と逆向きに設置し、マイクロシリンジ針がスムーズに挿入できるようにした。オリフィス挿入による効果を確認するため、標準溶液を注入し、オリフィス挿入の有無によるピーク面積の違いを比較した。その結果、Fig. 4に示すように、オリフィス挿入により、ほとんどの成分でピーク面積がほぼ2倍となり、溶媒気化に伴うガス移動量を低減させることが可能であることが分かった。

4.2 注入条件の最適化

4.2.1 シールガス流量による影響 試料気化に伴うガスの移動が分析精度に影響を与えた(4.1.3)と同様に、CG2の流量もCG1の流れに影響を与えることが予想された。このため、可変可能な流量計出口の流量による影響について調べた。CG1とCG2の圧力を同じにして、CG2の流量を10~50 ml/minまで変化させ、試料のピーク面積を比較した。その結果、Fig. 5に示すように、10 ml/minの流量でピーク面積が若干低かったが、全体ではほとんど変化がないことが分かった。この結果より、CG1とCG2の圧力が同じであれば、CG2の流量がCG1に影響を与えないことが確認できた。CG2はセプタムフリーインジェクター内部の洗浄ガスでもあるが、必要以上に多く流す必要はない。これらのことより本実験では、CG2流量20

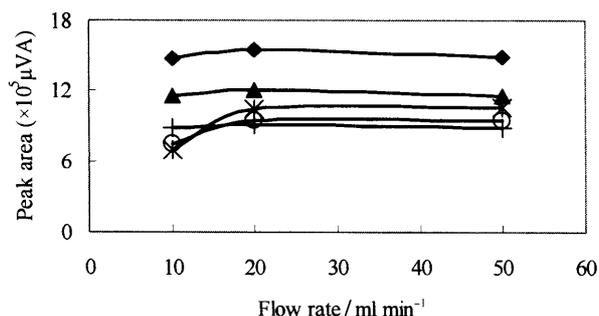


Fig. 5 Effect of seal gas flow rate on analyte peak areas

◆: 1,2,4,5-tetramethyl benzene; +: *n*-undecane; ▲: *n*-tridecane; ○: di-*n*-butyl phthalate; *: bis(2-ethylhexyl)phthalate

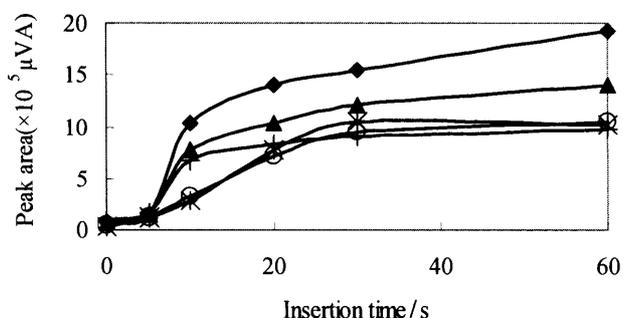


Fig. 6 Variation of the peak area by the needle insertion time

◆: 1,2,4,5-tetramethyl benzene; +: *n*-undecane; ▲: *n*-tridecane; ○: di-*n*-butyl phthalate; *: bis(2-ethylhexyl)phthalate

ml/min を用いることとした。

4・2・2 シリンジ針の注入保持時間 CG1 と CG2 の間で酸化したガスの移動が生じやすく、インジェクター内部でマイクロシリンジの針がとどまる時間によりピーク面積が大きく変動した。このため暫定的にシリンジ針の注入保持時間を設定することにした。Fig. 6 に示すように、針の挿入保持時間 0 秒（注入直後に引き抜き）では、ピーク面積は 60 秒の 10～30% 程度であったが、10 秒で 50～80% 程度になり、20 秒以降ほぼ一定となった。この結果から挿入後 30 秒間待ってからシリンジを抜くこととした。針の挿入保持時間が長くなるとピーク面積が大きくなる傾向は、針が入ることにより従来のインジェクター部分とセプタムフリーインジェクターの間での隙間が少なくなってシール効果が得られ、それにより酸化したガスの移動が少なくなること、及びマイクロシリンジ針に残留した溶媒が酸化することによると推測された。これらの結果より、マイクロシリンジ針の注入保持時間は 30 秒とした。

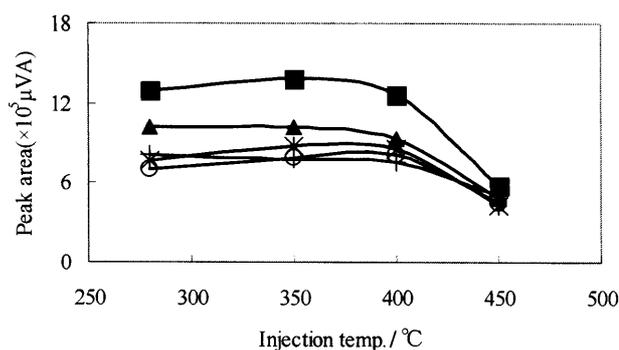


Fig. 7 Effect of injector temperature on analyte peak areas

◆: 1,2,4,5-tetramethyl benzene; +: *n*-undecane; ▲: *n*-tridecane; ○: di-*n*-butyl phthalate; *: Bis(2-ethylhexyl)phthalate

4・3 性能の評価

前項で述べたように、構造と注入条件が最適化できたので、この条件下でセプタムフリーインジェクターの特性試験を実施した。実験条件は、CG2 の流量を 20 ml/min、シリンジの注入保持時間を 30 秒とし、標準溶液を注入し、ピーク面積を調べた。評価項目は、インジェクター温度、繰り返し再現性、検量線とした。

4・3・1 インジェクター温度 通常の GC では、セプタム材質の制限から 300°C 以下が一般的であるが、セプタムフリーインジェクターは、耐熱性の高いステンレスとルビーにより構成するため、これを超える温度での使用が可能となる。そこで、インジェクター温度ごとのピーク面積の違いを、Fig. 7 に示す。400°C まで面積の大きな変化は認められなかったが、450°C ではピーク面積が大きく減少した。この原因として、熱分解又はキャリアガスの漏れが考えられた。しかし、ガスクロマトグラムでは、注入温度 450°C で分解生成物らしきピークは認められなかったことから、後者の可能性が高いと推測された。また、注入温度 450°C では、DBP の溶出位置（38 分）を中心に高沸点成分と思われるピークが多く検出され、これらの発生源の一つとしてインジェクターの構成材料が考えられた。これらの結果から、本セプタムフリーインジェクターを用いることによって 400°C までの高温注入が可能であることが確認された。更にインジェクターの構造材（例えば O-リングなどのシール材）の材質変更、改良を施せば、より高温での使用も可能と考えられた。

4・3・2 繰り返し再現性、検量線 インジェクター温度を 280°C に設定し、標準溶液を 5 回注入して繰り返し再現性を求めた。Table 2 に示すように、ほとんどの成分で RSD 3% 以下であり、通常のインジェクション操作と同じレベルであった。なお、高沸点の DBP と DOP は再現性が悪く、RSD で 10～20% であった。この原因として、

Table 2 Reproducibility

Compounds	RSD, %(σ_n)		Correlation coefficient
	Area	Height	
1,2,4,5-tetramethyl	2.63	4.59	0.9990
<i>n</i> -undecane	2.01	3.42	0.9968
<i>n</i> -tridecane	2.49	3.53	0.9975
DBP	8.38	8.41	0.9998
DOP	15.24	11.86	0.9997

スプリットレス注入で注入量が多く、かつ、これらの沸点が 340°C 及び 390°C と高いことから気化量にばらつきが生じたためと推測される。今後、スプリット注入などの検討などを進める。

検量線は、標準溶液 (50 $\mu\text{g}/\text{ml}$) をメタノールで希釈して 5, 10, 25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度に調整し、これを 1 μl 注入しピーク面積から相関係数を求めた。結果、Table 2 に示すように、相関係数は 0.99 以上であった。

5 結 言

セプタムフリーインジェクターを試作し、その特性についてチェックバルブ方式で検討した。その結果、シリンジ針の注入保持時間の影響や従来の GC 装置基材に由来すると推定されるゴーストピークなどの課題があるが、①簡

略な構造でセプタムフリーインジェクターが構築できる、② 400°C を超える高温での試料注入が可能、③ 通常のセプタムインジェクターと同レベルの再現性を達成などの利点が確認できた。

なお、本試作セプタムフリーインジェクターは、試料を現在の形状、材質になった後、1000 回以上連続注入をしているが、故障なく動作し、また、汚染も認められていないことを付記する。

(2004 年 5 月, 日本分析化学会第 65 回分析化学討論会において発表)

文 献

- 1) 上口浩幸, 塩出貞光: 水処理技術, **44**, 15 (2003).
- 2) J. V. Hinshaw: *LCGC North Am.*, **19**, 298 (2001).
- 3) J. V. Hinshaw: *Liq. Chromatogr. Gas Chromatogr.*, **13**, 306 (1995).
- 4) I. Viden, V. Janda: *J. High Resol. Chromatogr.*, **20**, 181 (1997).
- 5) L. Garretson: *ATAS Chromatography Technical Notes No15*.
- 6) P. H. Degen, F. Risser, J. W. Lauber: *J. Chromatogr.*, **623**, 191 (1992).
- 7) E. P. Skorniyakov, V. M. Poschemansky: *J Chromatogr.*, **365**, 359 (1986).
- 8) A. Kaufmann: *J. High Resol. Chromatogr.*, **21**, 258 (1998).

要 旨

ガスクロマトグラフ (GC) は、大気、室内空気をはじめ環境試料中の悪臭、におい分析など幅広い用途で多用される分析装置である。GC 装置は、キャピラリーカラムやマススペクトロメトリー検出器の開発に伴う分離、同定能力の向上後は、成熟した分析装置と見られることが多くなった。しかし、インジェクターのセプタムにシリコンゴムシールが使われている。このため、(1) 使用温度に上限がある、(2) セプタムの汚染によるバックグラウンドの上昇や妨害ピークが発生する、(3) 加熱脱着、熱分解分析などに専用の装置を必要とする、などの課題が残されている。これらの課題を解決するため、従来のキャリアーガスライン外側にもう一層のガスラインを設け、このガスでキャリアーガスシールする方法 (セプタムフリーインジェクターと呼称する) を検討した。その結果、複雑なシール機構を必要としたインジェクター部の構造を簡略化でき、前述の課題を解決できることが分かった。