

ガスクロマトグラフィーにおける ゴーストピークの対策

穂坂 明彦

1 はじめに

ガスクロマトグラフィー (GC) は代表的な分離分析法であるクロマトグラフィーの一種であり、その名称は移動相として気体を用いることに由来している。分析対象は、300℃程度までの温度で一定以上の蒸気圧を持つことや熱的に安定であることなどの制約があり、測定可能な化合物は限定的ではあるものの、他の分離分析法と比較して分離能が高いことや比較的短時間での分析が可能なこと、高感度であることなどの特長も多く、液体クロマトグラフィー (LC) の発展が目覚ましい中で今日でも無機ガスの他に揮発性有機化合物の分析法として重要な地位を占めている。

GC を運用していく中で本来出現すべきでない招かれざるピーク、いわゆるゴーストピークの問題にはしばしば悩まされる。GC を上手く使用していくためには、このゴーストピークの原因を良く理解し制御していくことが必要である。ゴーストピークの原因は大きく分けてコンタミネーションとキャリーオーバーに分けることができる。明確に定義されているわけではないが、コンタミネーションは装置系外からの混入によるもので、キャリーオーバーは測定に供した試料に由来するものところでは定義したい。本稿では、これらの主要原因と低減方法について解説する。

2 GC の装置構成と基本原理

ゴーストピークの原因を特定するためには、装置構成について概要を理解しておくことは重要である。GC 装置の詳細については既に多くの参考資料¹⁾²⁾が発刊されているのでそれらを参照頂くこととし、ここでは対策のために必要な最小限の内容に限定して説明する。一般的な GC の装置構成を図 1 に示す。まず、ガスボンベに充填されたキャリアガスが減圧弁により圧力調整され GC に内蔵される流量調整器へ供給される。キャリアガスとしては主にヘリウムか水素または窒素などが用いられる。流量調整されたキャリアガスは試料注入口

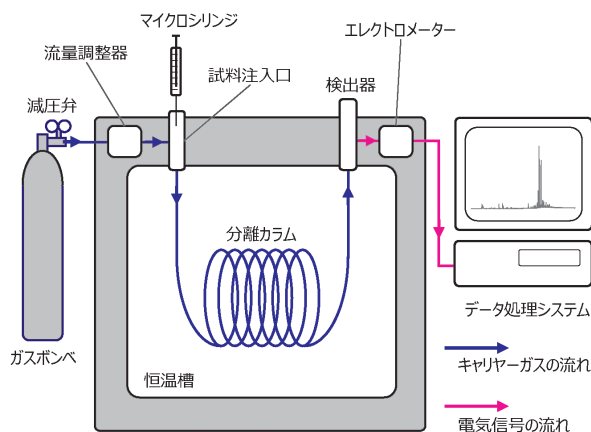


図 1 一般的な GC 装置の構成

(試料気化室とも呼ばれる) を経て分離カラムさらには検出器へと流れる。試料は一般的には気体または液体であり、マイクロシリンジに吸引され、試料注入口に導入される。液体の試料は試料注入口内で気化し、キャリアガスとともに恒温槽内に設置された分離カラムへ導入される。また、近年では固体試料を扱うために、ヘッドスペースサンプラーや熱分解装置または加熱脱着装置などの試料前処理装置が試料注入口に接続されている場合も多い。この場合には、試料は各前処理装置内で加熱され、あらかじめ気化した状態で試料注入口へ導入される。分離カラム内へ導入された試料成分は、キャリアガスによる移動と分離カラム内に塗布された固定相による保持が繰り返されながら、成分ごとに異なる時間 (保持時間: RT) を経て、分離カラム出口に設置された検出器に到達する。その際の分離カラムは、恒温槽により成分毎の必要な分離が達成されるように検討された温度条件で制御される。検出器は様々な原理により各試料成分を感知し、それぞれの濃度に応じた電気信号に変換する。この電気信号はエレクトロメータで増幅された後にパソコンなどのデータ処理システムに保存される。この電気信号の強度を縦軸、時間を横軸としてプロットした曲線はクロマトグラムと呼ばれる。

試料気化室はゴーストピークの対策をする際に特に重要な部分であるため、さらに詳細な説明を加える。試料

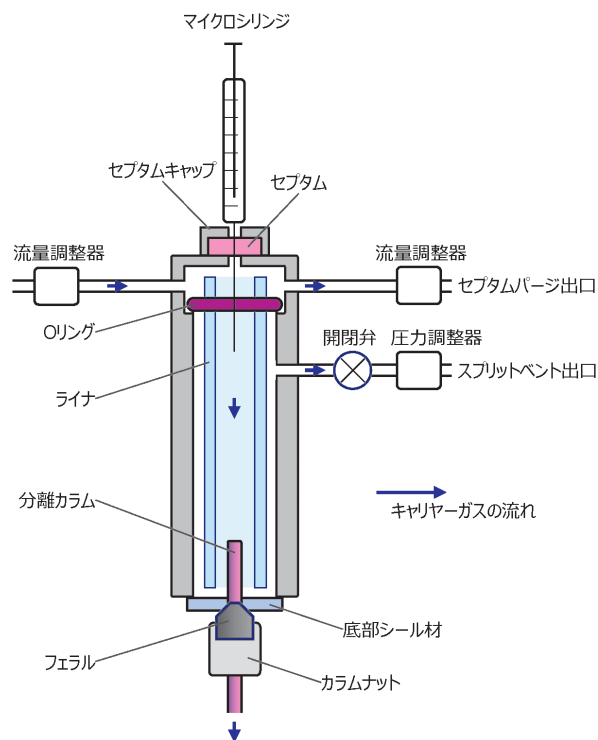


図2 スプリット スプリットレス注入口の構成

気化室は分析の目的に応じて様々な種類が供給されているが、ここでは最も広く用いられているスプリット/スプリットレス注入口について説明する。その構造を図2に示す。試料注入口上部にはセプタムと呼ばれるゴム製の隔膜が設けられており、セプタムキャップにより固定されている。試料はシリンジのニードルでセプタムを貫通して試料注入口内のライナへ導入される。キャリアーガスは流量調整器から供給され、ライナを経て分離カラムへ流れる。ライナの上流部にはセプタムパージの流路が設けられており、少量のキャリアーガス（通常は1～3 mL/min 程度）を流すことで、セプタムから発生するガス成分が分離カラムへ流入するのを防いでいる。また、ライナ上部はOリングによってガスの気密性が保たれている。ライナは一般的にはガラス製であり、試料を再現性良く分離カラムへ導入する役割を担っている。ライナ内でキャリアーガスと混合された試料成分は、スプリットモードの分析では一部が分離カラムへ流れ、残りの大半はスプリットベントから排気されるが、スプリットレスモードではスプリットベント流路上に設けられた開閉弁が閉じ、ほぼ全量が分離カラムへ流れる。試料注入口下部には底部シール材があり、ここにナットによりフェラルを押し付けることで分離カラムを試料注入口に接続している。

3 コンタミネーションの諸原因とその対策

3.1 キャリヤーガスに起因するコンタミネーション

キャリアーガスとして用いられるガスには高い純度が求められ、装置メーカーは少なくとも99.99%以上の

ものを使用することを推奨している。また、ガスの純度以外にも、使用する減圧弁とボンベからGC装置までの配管に関しても留意する必要がある。減圧弁に関してはダイアフラム部に樹脂材を用いたものは避け、ステンレス製のものを選ぶ必要がある。また、配管や配管の接続部に用いる部品はすべて清浄な金属製を選び、樹脂製品を使用しないことが重要である。新しく装置を導入する際には、専門の技術者が設置を行う場合が多いため、これに起因する問題は通常生じないが、装置の移動などに際して使用者自身が配管作業を行う場合には留意する必要がある。

3.2 接続部品に起因するコンタミネーション

コンタミネーションを引き起こす可能性のある代表的な部品としては、セプタム、注入口内でライナの上부를シールするためのOリング、注入口に分離カラムを接続するためのフェラルが挙げられる。

3.2.1 セプタム

セプタムに由来するゴーストピークが生じるケースとしては主に以下の三つが考えられる。いずれの場合も、図3に示すように環状シロキサン³の3～7量体が観測される。3量体と4量体は分離カラムや恒温槽の温度条件によるが、ブロードなピーク形状となる場合が多い。

(1) 注入口温度がセプタムの耐熱温度よりも高い場合

この場合、セプタムの熱分解により生成するガス成分がゴーストピークとして観測される。セプタムの材質は基本的にはシリコンゴムであるが、耐熱性や硬さが異なる様々な種類が供給されている。一般的に耐熱性が高いものはGC注入口温度が高い分析条件にも耐えうるが、硬いために繰り返し使用に対する耐久性（耐パンク性）は低くなる。逆に耐熱性が低いものは高温条件では使用できないが、柔らかく耐パンク性には優れる利点を持つ。分析条件に応じて適したものを選択することが望ましい。

(2) セプタム片が注入口ライナに混入している場合

試料注入時にマイクロシリンジのニードル先端がセプ

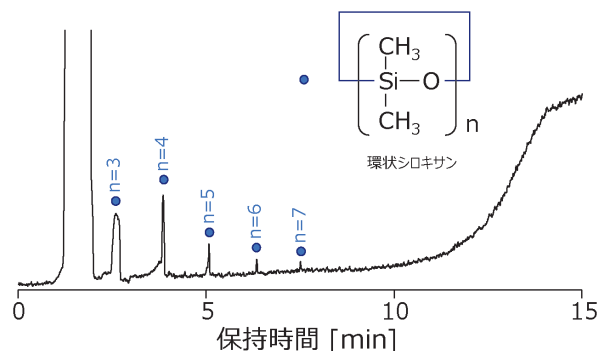


図3 セプタムに由来するゴーストピーク

タムを削り取り、注入口ライナ内に持ち込む場合がある。この問題は、多くの測定を繰り返す場合にはある程度やむを得ないが、特にセプタムを固定するセプタムキャップが必要以上に強く締められた場合に生じやすい。装置メーカーの指示に従い適切な強さで締めることが重要である。また、中央部に窪みを設けた形状のセプタムもこの現象を軽減するに有効である。

(3) セプタムパージにガスが流れていない場合

セプタムの材質であるシリコンゴム中には微量の揮発性成分が含まれるため、加熱されることで多少なりとも必ずガスが発生する。このガス成分が分離カラムに流入するとゴーストピークとして検出される。その対策として、多くの GC 装置にはセプタムパージと呼ばれる流路が設けられており、ここに 1~3 mL/min 程度のキャリアガスを流すことで、セプタムからの発生ガス成分が分離カラムに流入することを防いでいる。GC 装置に表示されるセプタムパージのガス流量は、ガス種と圧力から得られる計算値であり、実測値ではないため、ゴーストピーク対策の際には念のために流路出口に流量計を接続して流量を確認していただきたい。

3.2.2 O リング

試料注入口内に設置されたライナの上部は O リングによりシールされている。O リングはフルオロカーボン製が一般的であるが、注入口温度が 350℃ 以上の条件ではグラファイト製にすることが推奨される。シリコンゴムやニトリルゴム製などの耐熱性の低い材質を用いた場合にはゴーストピークの原因となる。

3.2.3 フェラル

試料注入口に分離カラムを接続するためにフェラルが使用される。フェラルの材質は主に 100 % グラファイトまたはグラファイトとポリイミド樹脂の複合材が使用される。注入口温度が 350℃ 以上の条件では 100 % グラファイトの材質が推奨されるが、バインダーとして添加されている炭化水素が図 4 に示すようなゴーストピークの原因となる場合がある。その場合には、バーナーであぶるか 300~500℃ の電気炉で 1 時間程度加熱処理してから使用することで、防ぐことができる。

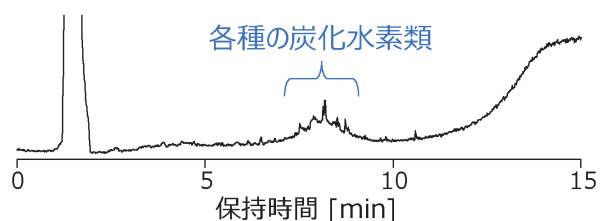


図 4 グラファイトフェラルに由来するゴーストピーク

3.3 試料汚染に起因するコンタミネーション

溶媒抽出や濃縮などの試料の前処理操作においては一般的な化学実験操作と同様の注意事項³⁾が留意されるべきであることは当然である。ppb や ppt レベルの高感度が求められる分析においては、使用する器具や溶媒などについて、さらに厳密な管理が求められる場合もある。例としては飲料水の分析やポリ塩化ビフェニル (PCB) の分析⁴⁾などが挙げられるが、個々のアプリケーションに関して詳細を述べることは難しいため、本稿では参考資料の紹介に留める。適切な処理を行って準備した試料をバイアル瓶に採取した後にも試料汚染が発生する可能性はあり、その原因はバイアル瓶のキャップである。同じバイアル瓶から複数回試料採取して測定を行う際には、キャップに使用されているシール材がマイクロシリンジのニードル先端により削られ、試料に混入するリスクがある。この場合には図 5 に示す例のように一連の環状シロキサンがゴーストピークとして検出される。セプタムに由来する環状シロキサンよりも高分子量の化合物が観測される点が、原因を特定するための手がかりの一つとなる。

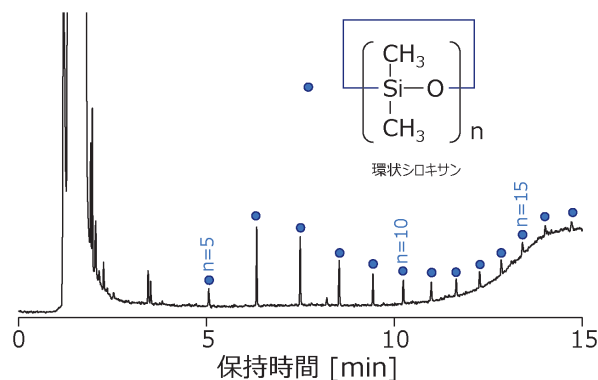


図 5 バイアルキャップに由来するゴーストピーク

4 キャリーオーバーの諸原因とその対策

4.1 シリンジに起因するキャリーオーバー

シリンジに起因するキャリーオーバーのほとんどは、試料注入後の洗浄不足によるものである。以下の点に留意して洗浄操作の見直しを行うことで、キャリーオーバーを解消できる可能性が高い。

4.1.1 洗浄溶媒の汚染

洗浄に用いる溶媒は繰り返し使用することで、ニードル先端に付着した試料溶液により徐々に汚染されるため、定期的に交換する必要がある。一次洗浄用溶媒と二次洗浄用溶媒を使い分けることは洗浄溶媒の汚染を低減させるため有効である。

4・1・2 洗浄回数の不足

洗浄回数は少なくとも3回以上行うことが推奨される。

4・1・3 不適切な溶媒の使用

洗浄に用いる溶媒は試料成分に対して十分高い溶解度を持つことが必要である。試料溶液と同じ溶媒を使用することで多くの場合問題ないが、場合によってはより溶解度の高い溶媒を用いることも有効である。

4・1・4 試料注入後の経過時間

試料がシリンジ内に残留した状態で時間が経過すると、溶媒の揮発により試料成分が濃縮され、洗浄が困難になる場合がある。試料注入後は直ちに洗浄を行うことが望ましい。

4・1・5 プランジャーの吸引速度が速い

溶媒の粘度が高い場合、プランジャーを引く速度が速すぎると十分に溶媒を吸引できず、洗浄が不十分になる可能性がある。特にオートサンプラーを用いている場合、少なくとも一度は溶媒が吸引されていることを目視で確認することが重要である。

試料の種類や濃度によっては、適切な洗浄操作によってもキャリーオーバーを完全に防ぐことは難しい。必要に応じて、定期的なシリンジの交換や専用のシリンジを用いることも検討してほしい。

4・2 試料注入口に起因するキャリーオーバー

試料成分の一部が注入口内に残留した場合、次の測定時にこれらが分離カラムに導入されてゴーストピークが発生する可能性がある。GCによる測定を繰り返すことで、注入口の汚染が進行することは避けられないため、定期的なメンテナンス計画を準備することが望ましい。深刻なゴーストピークが観測される場合には、直ちに注入口のメンテナンスを行い、この問題を解消する必要がある。

多くの場合、注入口内のライナをクリーニングまたは交換することで解決できるが、汚染の程度によっては、注入口全体のクリーニングが必要になることもある。これには、キャリアガスやスプリットベントおよびセプタムパージなどの配管の他に、注入口本体の内壁や底部シール材も含まれる。メーカーから供給されるメンテナンスマニュアルを参照し、使用者が対応できる範囲を超える場合には、メーカーへ相談することをお勧めする。

以下の点に留意することで、試料注入口の汚染の進行をある程度抑制することができる。分析条件の検討の際には参考にいただきたい。なお、注入口の温度を高めに設定することでも汚染の進行を軽減することができるが、温度を上げ過ぎると試料成分が熱分解する懸念

や、分離カラムへの汚染物質の流入量が増加してカラムの寿命が短くなるといった弊害が生じるため、避けるべきである。

4・2・1 試料前処理における共存物質の除去

特に高分子成分が共存する場合には、高分子成分がライナ内に蓄積し、ゴーストピークの原因となるため注意が必要である。これらをできるだけ除去するための前処理を検討することが望ましい。

4・2・2 適切な試料濃度

検出器の感度を考慮し、十分なシグナル/ノイズ値が得られる範囲で試料濃度を下げるべきである。

4・2・3 適切な試料量

一般的なライナの内容積は1 mL以下であり、液体試料が気化した際の体積がこれを超えないように注意が必要である。分析条件にもよるが、多くの場合注入できる試料量は0.5~2 μ L程度である。試料が気化した際の体積は使用する溶媒の種類と注入口温度および圧力によって大きく変化するため、分析条件に応じて気化体積を計算しておくことが望ましい。この計算はやや煩雑なため、無償で提供される計算ソフトウェアを利用することをお勧めする⁵⁾⁶⁾。

4・3 分離カラムに起因するキャリーオーバー

GC装置を使用している中で、分離カラムに関連するトラブルは多岐にわたるが、キャリーオーバーの問題が頻繁に発生するわけではない。分離カラムに起因するキャリーオーバーは、試料中の成分の一部が設定した分析時間内に完全に溶出せずにカラム内に残留することで発生する。この場合、カラム内に残留した成分は次の測定時にゴーストピークとして観測される。この問題は、試料中に想定以上の高沸点化合物が含まれている場合に特に発生しやすい。図6にその典型例を示す。測定試料中の各成分に加えて、前の試料の測定時にカラムに導入された高沸点の炭化水素が同じクロマトグラム上に検出されている。GC恒温槽の昇温中に観測される各成分のピーク幅はほぼ同じになるが、カラム内での残留に起

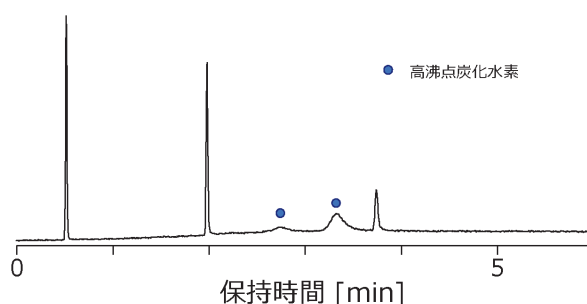


図6 カラム内に残留した高沸点成分に由来するゴーストピーク

因するゴーストピークはピーク幅が広くなる点に特徴があり、試料成分に由来する正常なピークとゴーストピークを識別するための重要な判断基準となる。下記に対策法を示す。

4.3.1 測定時間の延長

試料中の成分がすべてカラムから溶出するように測定時間を十分に長く設定する。

4.3.2 焼き出し

測定終了後に GC オープンの温度をカラムの耐熱温度上限近くまで上昇させ、残留成分を焼き出す。

4.3.3 バックフラッシュ⁷⁾

測定終了後にキャリアガスの流れを逆転させて残留成分をカラムの入口方向へ短時間で排出する方法である。この方法は、測定時間の短縮に有効である。

5 その他のゴーストピークの原因

コンタミネーションとキャリアオーバー以外の要因に

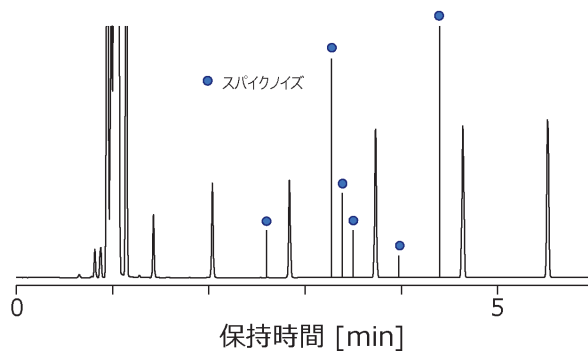


図7 スパイクノイズが観測されるクロマトグラム

よってもゴーストピークを生じさせる可能性がある。「スパイクノイズ」とも呼ばれるもので、図7に例を示すように、試料成分のピークと比較して非常に幅が狭いシャープな形状であることが特徴である。何かしらの化合物が検出されているわけではないので厳密には“ピーク”ではなく“ノイズ”であるが、しばしばゴーストピークとして認識される場合もあるので、ここでその原因について述べておく。

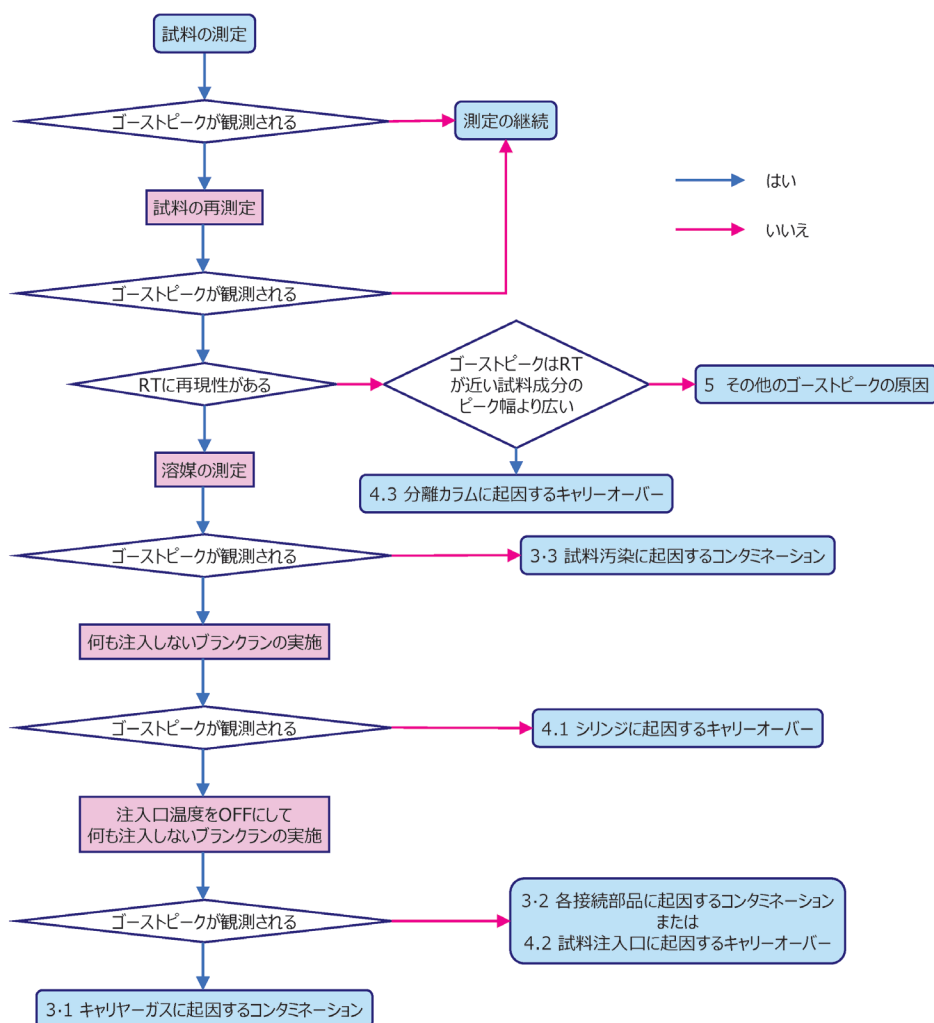


図8 ゴーストピークの原因を特定するためのワークフロー

5.1 検出器に由来するスパイクノイズ

長期に渡る装置の使用に伴い、検出器に汚染が蓄積された場合に生じる可能性がある。特に、水素炎イオン化検出器（FID）を代表とする試料成分の燃焼を伴う検出器では、ジェットと呼ばれる試料ガスの燃焼部に汚染物質が蓄積し、これが水素炎内に混入した際にスパイクノイズが生じる。ジェットのクリーニングまたは交換により解消することができる。

5.2 電気ノイズに由来するスパイクノイズ

検出器からの電気信号がデータ処理システムに送信される間に外部より電氣的なノイズの影響を受けた場合に生じる可能性がある。シールド性のある配線の使用やアース線を正しく設置することなどで多くの場合解消される。

6 ゴーストピークの原因の特定

ここまでゴーストピークの原因と対策について述べてきたが、実際の測定結果にゴーストピークが出現した際に対策を行うためには、その発生原因を特定する必要がある。そのためには、ゴーストピークが観測された試料のクロマトグラム以外にも、数回のブランクラン（試料を注入しない分析）を追加で行い、得られたクロマトグラムを併せて総合的に解釈する必要がある。図8にゴーストピークの原因を特定するための典型的なワークフローを示すので、参考にいただきたい。

7 おわりに

ゴーストピークの原因と対策について解説した。理想

的には、ゴーストピークは完全に排除されることが望ましいが、装置の清浄状態を常に維持することは容易ではない。したがって、日々の運用に際しては一定のゴーストピークを許容することが現実的と言える。この許容範囲は、分析者が対象化合物、濃度、求められる分析精度などに基づいて判断することが重要である。

文 献

- 1) 石田康行：ぶんせき（*Bunseki*），2023，304.
- 2) 代島茂樹，保母敏行，前田恒昭：“役に立つガスクロ分析”，ガスクロマトグラフィー研究懇談会編，p. 15（2019），（テコム出版事業本部）.
- 3) 中村 洋：“分析試料前処理ハンドブック”，p. 4（2003），（丸善）.
- 4) 平井昭司：“現場で役立つ ダイオキシン類分析の基礎”，日本分析化学会編，p. 4（2011），（オーム社）.
- 5) Agilent Technologies：“Vapor Volume Calculator”，〈<https://www.agilent.com/en/support/gas-chromatography/gccalculators>〉，（accessed 2024. 6. 28）.
- 6) Restek：“Solvent Expansion Calculator”，〈<https://www.restek.com/global/ja/solvent-expansion-calculator>〉，（accessed 2024. 6. 28）.
- 7) Agilent Technologies：“バックフラッシュによる GC および GC/MS 分析の向上”，〈<https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1002423>〉，（accessed 2024. 7. 22）.



穂坂 明彦（Hosaka Akihiko）

アジレント・テクノロジー株式会社（〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1）。東京都立大学大学院工学研究科工業化学専攻修士課程修了。博士（工学）。《現在の研究テーマ》工業材料の分析における GC/MS の適用範囲の拡張。《趣味》スカッシュ、草野球。

E-mail : akihiko.hosaka@agilent.com