

GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

保持指標を用いた多成分一斉分析用  
MRMメソッドの作成方法

Procedures for Creating MRM Methods for Multicomponent Simultaneous Analyses Using Retention Indices

MRM分析メソッドを作成するには、ターゲット化合物の保持時間を基に分析タイムプログラムを設定する必要があります。しかし、100成分を超える多成分一斉分析メソッドを作成する場合、すべての標準試料を分析し、保持時間を算出するには多大な労力を要します。

GCMS-TQシリーズの制御ソフトウェアGCMSsolution(Ver.4.20以降)には、メソッド作成機能Smart MRMが搭載されています。Smart MRMは自動保持時間修正機能AART(Automatic Adjustment of Retention Time)とリンクしており、n-アルカンを1回分析するだけで測定成分の保持時間を算出します。また、算出した保持時間を基に分析タイムプログラムも自動で設定します。本データシートでは、この多成分一斉分析用MRMメソッドの作成手順をご紹介します。

1. 保持指標が登録されたデータベースファイル“Smart Database”の準備

まず、ターゲット化合物のトランジションと保持指標が登録されたデータベースファイル“Smart Database”を準備します。

“Smart Pesticides Database”には、約480成分の農薬のトランジションと保持指標が予め登録されており、トランジションや保持指標を設定することなくMRM分析メソッドを作成できます。

また、お客様自身で“Smart Database”を作成することも可能です。MRM最適化ツールを用いれば、ターゲット化合物の最適なトランジションとコリジョンエネルギーを自動的に探索できるため、データベースファイルを容易に作成できます。詳細につきましてはアプリケーションデータシートNo.98を参照して下さい。

※お客様が既にMRMモードの定量用メソッドファイルをお持ちの場合は、メソッドファイルの情報を“Smart Database”にインポートすることで、既存のメソッドファイルの情報をそのまま“Smart Database”に反映することが出来ます。

化合物名 (J)	イオン1				イオン2				イオン3			
	タイプ	m/z	CE	比率	タイプ	m/z	CE	比率	タイプ	m/z	CE	比率
75% 2,4-D	T	115.1>100.1	8	100.00	Ref.1	115.1>68.0	8	104.06	Ref.2	115.1>48.0	12	40.47
DCP	T	121.1>45.0	4	100.00	Ref.1	121.1>77.0	8	48.09	Ref.2	121.1>49.0	24	11.66
75% 2,4-D	T	80.0>65.0	6	100.00	Ref.1	80.0>60.0	4	3.94	Ref.2	80.0>48.0	28	9.73
75% 2,4-D	T	137.0>102.0	14	100.00	Ref.1	137.0>75.0	26	37.61	Ref.2	137.0>51.0	26	19.35
75% 2,4-D	T	99.0>71.0	8	100.00	Ref.1	99.0>54.0	26	6.13	Ref.2	99.0>48.0	22	31.28
75% 2,4-D	T	141.0>98.0	8	100.00	Ref.1	141.0>126.0	4	13.74	Ref.2	141.0>79.0	22	25.82
75% 2,4-D	T	185.0>93.0	14	100.00	Ref.1	185.0>109.0	14	26.66	Ref.2	185.0>83.0	22	25.82
75% 2,4-D	T	149.1>71.1	8	100.00	Ref.1	149.1>102.1	6	67.94	Ref.2	149.1>84.1	4	18.52
75% 2,4-D	T	138.1>96.0	6	100.00	Ref.1	138.1>110.1	6	53.98	Ref.2	138.1>81.0	6	62.47
75% 2,4-D	T	170.9>100.0	24	100.00	Ref.1	170.9>136.0	14	101.98	Ref.2	170.9>110.0	14	10.99
EPTC	T	189.1>128.1	4	100.00	Ref.1	189.1>86.0	12	22.96	Ref.2	189.1>160.1	8	10.85

Fig. 1 Smart Pesticides Database

2. n-アルカン混合標準液の測定

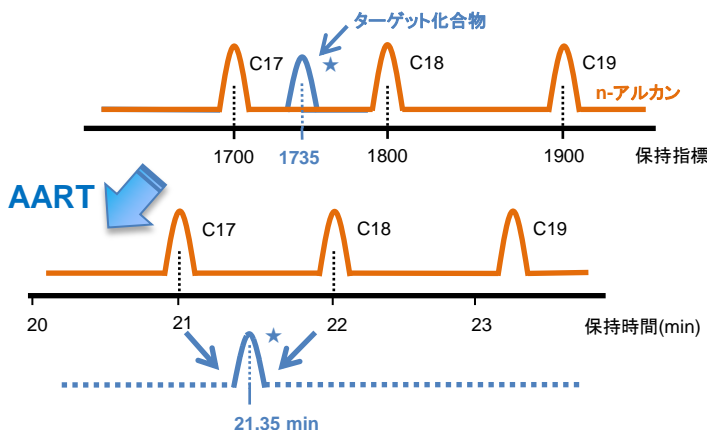
次に、Smart Databaseに登録されている保持時間を修正するためにn-アルカン混合標準液を測定します。n-アルカンの同定結果をもとに登録されているターゲット化合物の保持時間を修正します。

自動保持時間修正機能AART(Automatic Adjustment of Retention Time)について

保持指標はターゲット化合物の保持時間とn-アルカンの保持時間との相対値です。n-アルカンの保持時間が分かれば、保持指標を基にしてターゲット化合物の保持時間を修正できます。これをAART機能と呼びます。AART機能は炭素の数の異なる複数のアルカンの保持時間を利用する“多点補正”であるため、幅広い沸点の化合物の保持時間を高精度に修正できます。


AART機能を用いれば、ターゲット化合物の標準試料を分析しなくとも、ターゲット化合物の保持時間を修正できます。

※正確な保持時間が必要な場合は標準試料を分析して確認して下さい。



### 3. メソッド作成機能“Smart MRM”を用いたMRM分析メソッドの作成

手順(i) [GCMS 再解析]プログラムを起動し、n-アルカンのデータファイルを開きます。  
n-アルカンのピークが正しく同定されていることを確認します。

手順(ii)  アイコンをクリックし、Smart MRMの画面に移行します。

手順(iii) ターゲット化合物およびトランジションを選択します。

シリアル番号	タイプ	測定モード	メソッド番号	化合物名 (J)	タイプ	m/z	CE	比率	タイプ	m/z	CE	比率	タイプ	m/z	CE	比率
1	Target	MRM	1	757.0377 分解物	T	115.1>100.1	8	100.00	Ref.1	115.1>68.0	8	104.06	Ref.2	115.1>48.0	12	40.47
2	Target	MRM	1	DCBP	T	121.1>46.0	4	100.00	Ref.1	121.1>77.0	8	48.09	Ref.2	121.1>49.0	24	11.66
3	Target	MRM	1	757.0377 分解物	T	80.0>66.0	6	100.00	Ref.1	80.0>66.0	4	3.94	Ref.2	80.0>48.0	28	9.73
4	Target	MRM	1	757.0377 分解物	T	137.0>102.0	14	100.00	Ref.1	137.0>76.0	26	37.61	Ref.2	137.0>51.0	28	19.35
5	Target	MRM	1	757.0377 分解物	T	99.0>71.0	8	100.00	Ref.1	99.0>64.0	26	6.13	Ref.2			
6	Target	MRM	1	757.0377 分解物	T	141.0>96.0	8	100.00	Ref.1	141.0>126.0	4	18.74	Ref.2	141.0>79.0	22	31.28
7	Target	MRM	1	757.0377 分解物	T	185.0>93.0	14	100.00	Ref.1	185.0>109.0	14	28.66	Ref.2	185.0>63.0	22	25.82
8	Target	MRM	1	757.0377 分解物	T	149.1>71.1	8	100.00	Ref.1	149.1>102.1	6	67.94	Ref.2	149.1>84.1	4	18.52
9	Target	MRM	1	757.0377 分解物	T	138.1>98.0	6	100.00	Ref.1	138.1>116.1	6	53.98	Ref.2	138.1>91.0	6	62.47
10	Target	MRM	1	757.0377 分解物	T	170.9>100.0	24	100.00	Ref.1	170.9>136.0	14	101.98	Ref.2	170.9>110.0	14	10.98

ターゲット化合物の選択

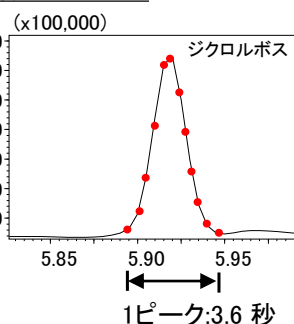
定量・同定に用いるトランジションの選択

手順(iv) MRMパラメータを設定します。



- ① 保持時間**  
化合物の保持時間は手順(i)で開いたn-アルカンのデータを基にして修正されます。
- ② 要求処理時間**  
修正された保持時間を中心として、測定する時間範囲を示しています。例えば、0.3分に設定すると、保持時間±0.3分の範囲で各化合物のデータを採取します。
- ③ ループタイム**  
1グループに設定される全化合物のイベント時間の総和です。例えば、0.3秒に設定すると、各化合物について0.3秒ごとにデータを採取します。

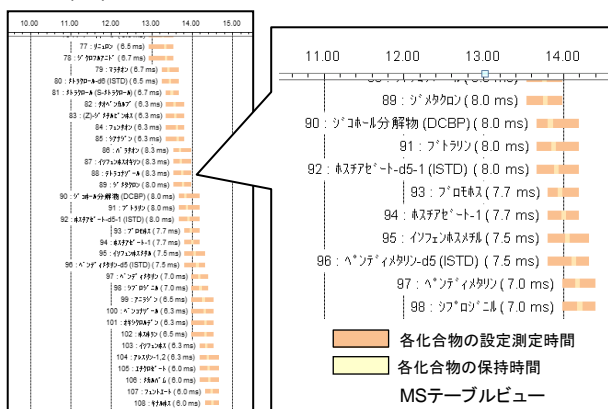
ループタイムを固定することで、再現性の良いピークを採取できます。



ループタイムはピークの再現性に影響を与えます。再現性の良いピークは10点以上のデータ採取ポイントが必要です<sup>1)</sup>。例えば、左図のように1ピークの幅を3.6秒と考えると、ループタイムを0.3秒に固定することで、再現性の良いピークを採取できます。

ループタイムを0.3秒に設定すると12点のデータ採取ポイントが得られます。

手順(v) 各化合物の測定時間範囲を確認します。



各化合物の測定時間範囲は“MSテーブルビュー”画面から確認できます。  
Smart MRMで作成したMRM分析メソッドは、成分ごとに最適な測定時間が設定されています。対象成分の溶出時間帯だけデータを採取しますので、多成分一斉分析の場合でも感度を損ねることなく、多くの成分を同時分析可能です。

Smart MRMで作成したMRM分析メソッドを用いて420成分の農薬を一斉分析しました。結果をアプリケーションデータシートNo.96に紹介します。Smart MRMにより最適なMRM分析メソッドを作成したので、420成分の一斉分析においても、良好な感度および精度が得られました。

### 4. まとめ

Smart MRMを用いることで、ターゲット化合物の標準試料を分析することなく、一斉分析用MRMメソッドを作成することができました。Smart MRMで作成したMRM分析メソッドは、対象成分の溶出時間帯だけデータを採取しますので、多成分一斉分析の場合でも感度を損ねることなく、多くの成分を同時分析可能です。

参考文献

1) J. Sep. Sci 25 (2002) 608 J. Dalluge et al

**株式会社 島津製作所**

分析計測事業部 <http://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原著者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

初版発行: 2014年 5月  
© Shimadzu Corporation, 2014