

リテンションタイムロッキング(RTL)の利点と適用例

技術概要



＜要旨＞ リテンションタイムロッキング (RTL) を用いることにより、カラム長さや検出器などといった装置構成が異なっても、リテンションタイムを高い精度で再現し、一致させることができます。異なるサイトで得られたデータやGC/FIDとGC/MSのデータ等の比較が容易となります。また、積分条件、SIM 条件、MRM 条件といったタイムイベントの変更及び検量線用の化合物テーブルのリテンションタイムの更新も必要なくなり、作業を省力化することができます。更に、RTL を使用することで、各種 RTL データベースを用いたクロマトグラム上のピークの同定の信頼性が向上します。

Key Words : リテンションタイムロッキング (RTL)、ライブラリ、香料、残留溶媒、ヘッドスペースサンブラ、FID、MSD

諸言

クロマトグラフィーにおいて、リテンションタイムは最も重要な定性情報です。そのため、異なる時間、異なる装置構成、異なるラボにおいてもリテンションタイムがずれることなく、常に一定であることが理想です。しかしながら、現実にはわずかなカラム長さの違いや検出器の違い、装置周辺の環境の違いなどが要因となり、リテンションタイムがシフトしてしまいます。

リテンションタイムロッキング (以下、RTL と表記) はガスクロマトグラフのカラムヘッド圧をコントロールすることでリテンションタイムを千分の数分というレベルで再現することができます。リテンションタイムがずれてしまうという従来の問題を解決し、いつでもどの装置を使ってもリテンションタイムを再現することが可能となったのです。

リテンションタイムが再現されることによる利点は次の通りです。

- 異なるサイトのラボでのデータ比較や共同研究者間でのデータの共有が容易になる
- GC/FID と GC/MS といった検出器部の圧力が異なる場合のデータ比較が可能となる
- カラムメンテナンス後や新品のカラムに交換する際、積分イベントや検量線の化合物テーブルのリテンションタイム、MS の SIM、MRM のセグメント切替時間を変更する必要がない
- リテンションタイムが収録されている各種データベース (RTL データベース、MRM データベース等) を使用することができ、より精度の高い同定ができる

本技術概要では RTL の具体的な適用例について紹介します。

RTL の原理

RTL を使用するためにはカラムのヘッド圧を変えた 5 回のスカウティング分析が必要になります。スカウティング分析により得られた圧力、ターゲットピークのリテンションタイム、希望のリテンションタイムを Fig.1 のようにソフトウェアに入力することで、キャリブレーションカーブを作成します。

(OpenLAB CDS ChemStation Edition の例を図示) このキャリブレーションカーブから、ずれてしまったリテンションタイムを希望のリテンションタイムになるようなカラムヘッド圧を自動的に計算し、分析メソッドに反映させることができます。

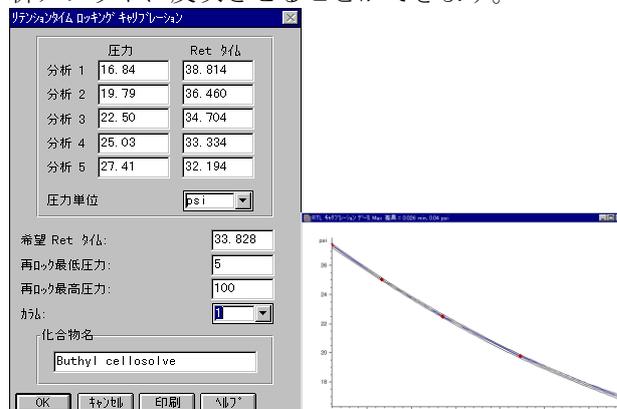


Fig.1
RTL のキャリブレーションテーブルとキャリブレーションカーブの例
(OpenLAB CDS ChemStation Edition)



カラム交換時における適用例

成分数が非常に多い香料分析ではカラムのメンテナンスや新品カラムへの交換のたびに、各成分に対応するピークの同定テーブルを更新することは容易なことではありません。Fig. 2 にメロンの香料分析に RTL を適用した結果を示しました。新品のカラムに交換し、RTL を適用しなかった分析結果 (b) はオリジナルの分析結果である (a) に比べ、ターゲットピークのリテンションタイムが約 0.5 分ずれてしまっています。しかしながら、新品のカラムに交換し RTL を適用することで、ターゲットピークのリテンションタイムとのずれがわずか 0.004 分となり (c)、高い精度でリテンションタイムが一致しています。

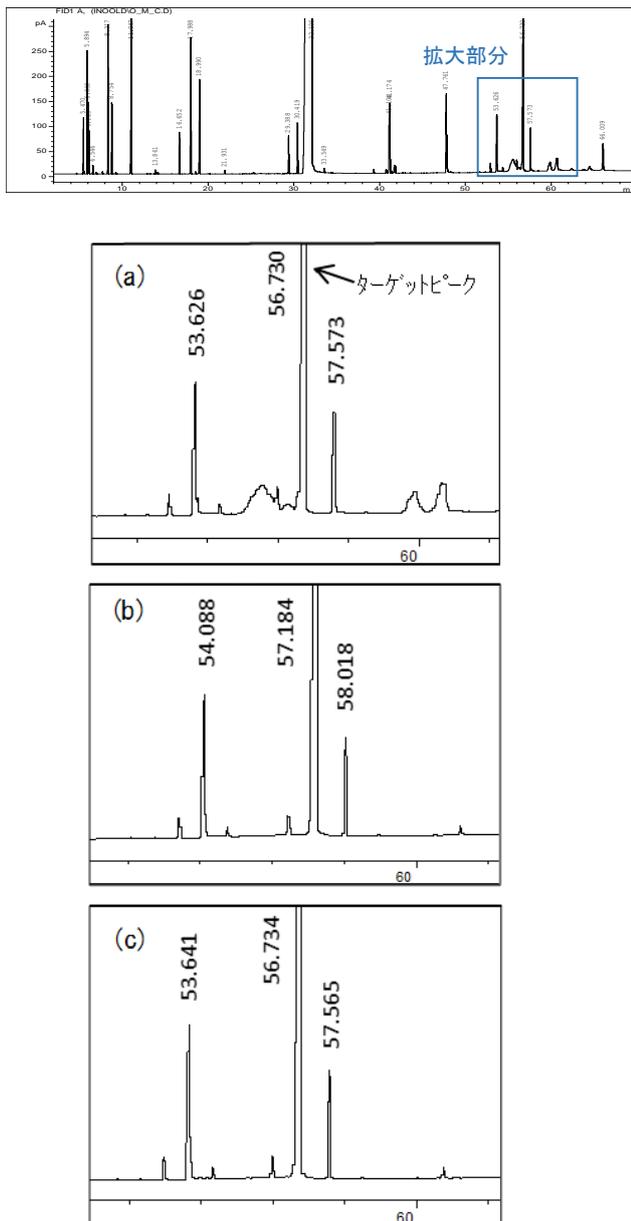


Fig. 2
RTL を用いたメロン香料の分析例
(a)オリジナル, 圧力: 26.7 psi
(b)新しいカラム (RTL なし), 圧力: 26.7 psi
(c)新しいカラム (RTL あり), 圧力: 27.7 psi
(6890GC のデータ)

検出器が異なる場合の適用例

残留溶媒の分析では多くの場合、スタティックヘッドスペース法が用いられています。ここでは、ヘッドスペースサンプリング (HSS) を用いて FID とシングル四重極型質量分析計 (MSD) でそれぞれ検出を行った結果を示します。HSS、GC、カラム、測定日がすべて異なるシステムで分析を行いました。

Fig. 3 にリテンションロック前の FID と MSD のクロマトグラムを示しました。Table1 に示すように FID と MSD ではカラムの出口圧が異なるため、ターゲットピークのリテンションタイムが 1.883 分もずれてしまっています。RTL を適用することで、ターゲットピークのリテンションタイムのずれはわずか 0.004 分と極めて小さい値で一致した結果を得ることができています。

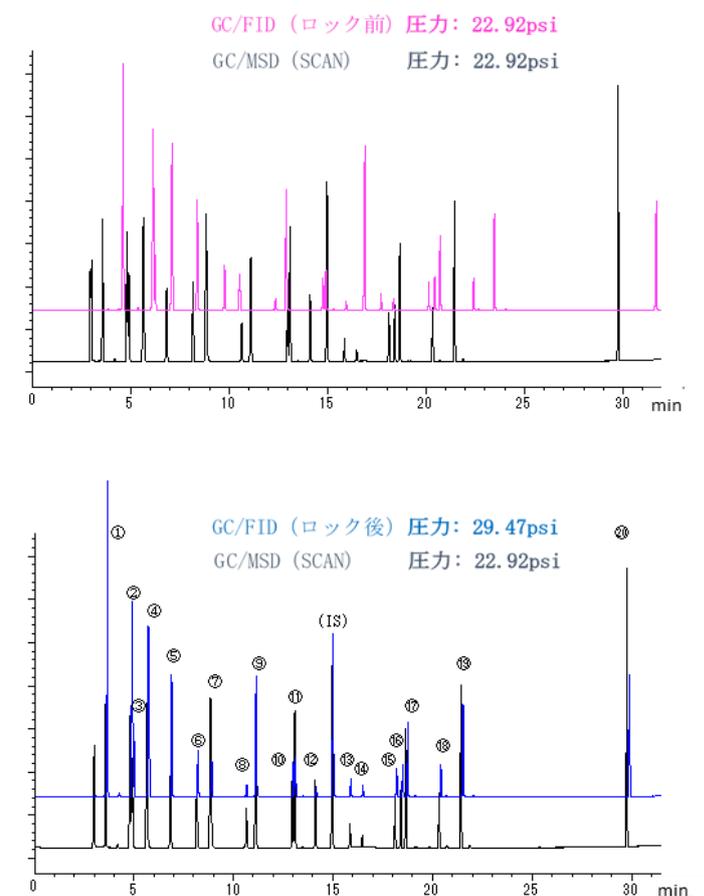


Fig. 3
リテンションロック前後の GC/FID と GC/MSD の
クロマトグラムの比較
(上段: ロック前, 下段: ロック後)
(6890GC のデータ)



Table1

リテンションロック前後の GC/FID と GC/MSD の
リテンションタイム

ピーク番号	化合物名	リテンションタイム (min)					
		RTL適用前			RTL適用後		
		MSD	FID	差	MSD	FID	差
①	ヘキサン	3.588	4.625	1.037	3.588	3.669	0.081
②	シクロヘキサン	4.821	6.136	1.315	4.821	4.901	0.080
③	1,1-ジクロロエチレン	4.934	6.259	1.325	4.934	5.010	0.076
④	メチルシクロヘキサン	5.664	7.103	1.439	5.664	5.735	0.071
⑤	アセトン	6.852	8.383	1.531	6.852	6.891	0.039
⑥	trans-1,2-ジクロロエチレン	8.174	9.783	1.609	8.174	8.204	0.030
⑦	1,1,1-トリクロロエタン + 四塩化炭素	8.862	10.542	1.680	8.862	8.897	0.035
⑧	シクロメタン	10.669	12.366	1.697	10.669	10.685	0.016
⑨	ベンゼン	11.124	12.902	1.778	11.124	11.136	0.012
⑩	cis-1,2-ジクロロエチレン	12.990	14.763	1.773	12.990	13.000	0.010
⑪	ドクロロエチレン	13.115	14.908	1.793	13.115	13.123	0.008
⑫	クロロホルム	14.153	15.938	1.785	14.153	14.158	0.005
内部標準	トルエン (RTLターゲットピーク)	14.997	16.880	1.883	14.997	15.001	0.004
⑬	1,4-ジオキサン + 1,2-ジクロロエタン	15.893	17.715	1.822	15.893	15.896	0.003
⑭	メチルブチルケテン	16.511	18.346	1.835	16.511	16.508	-0.003
⑮	エチルベンゼン	18.153	20.146	1.993	18.153	18.207	0.054
⑯	p-キレン	18.445	20.448	2.003	18.445	18.501	0.056
⑰	m-キレン	18.701	20.709	2.008	18.701	18.755	0.054
⑱	o-キレン	20.371	22.415	2.044	20.371	20.431	0.060
⑲	クロロベンゼン	21.489	23.468	1.979	21.489	21.538	0.049
⑳	テトラリン	29.809	31.669	1.860	29.809	29.902	0.093

(6890GC のデータ)

リテンションタイム更新作業の省力化

リテンションタイムがずれてしまうと、Fig. 4 に示した SIM テーブルや検量線用の化合物テーブルのリテンションタイム (MassHunter Workstation Software の例を図示) をその都度更新する必要があります。RTL を用いることで、リテンションタイムの入力が必要な各種テーブルのリテンションタイムを更新する必要がなくなり、作業を大幅に省力化することが可能になります。

The screenshot displays the MassHunter Workstation interface. The top window shows the SIM (Selected Ion Monitor) table with columns for m/z, RT, and Abundance. Below it, the Compound Table is visible, listing various compounds with their retention times (RT) and ionization modes. The bottom window shows the Sample Table with columns for Sample Name, Data File, Type, Label, Measurement Method, and Measurement Date. The Compound Table lists compounds such as 1,1-Dichloroethene, Cyclohexane, Benzene, and others, with their respective RT values and ionization modes.

Fig. 4

シングル四重極型質量分析計の SIM テーブル (上)
及び検量線用の化合物テーブル (下)
(MassHunter Workstation Software)

まとめ

リテンションタイムロッキング (RTL) により、カラム長さや検出器といった装置構成が異なっても、リテンションタイムを高い精度で再現することができます。また、MS の SIM および MRM のセグメント切替時間、検量線用の化合物テーブルのリテンションタイムを毎回変更する必要もなくなります。更に、各種データベースと RTL を組み合わせることで、標準品を分析することなく、各種クロマトグラム上のピークの同定精度を向上させることができます。

クロマトグラム上にピーク数が多い場合やマススペクトルが類似している場合は、一つ一つのピークの同定は困難で、誤同定を引き起こすリスクが高くなりますが、このような場合でも RTL は大きな威力を発揮します。RTL を用いることは作業を省力化し、結果の信頼性を高めることにつながります。

参考情報 : RTL に対応するアジレント製品
<GC>

7890, 6890, 6850

<検出器>

TCD, FID, μ ECD, NPD, FPD, PDHID, SCD, NCD

<GC/MS システム>

シングル四重極 : 5977, 5975, 5973

トリプル四重極 : 7010, 7000

Q-TOF : 7200

<データシステム>

OpenLAB CDS, ChemStation, EZChrom, MassHunter

【GC-MS-2015120S-001】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

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

www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies