

Agilent 6400 シリーズ LC/MS による DynamicMRM 法を用いた効率的な 微量分析法



< 要旨 > 三連四重極型質量分析計を用いた新規測定法である DynamicMRM 法は多成分一斉分析法に有効な手法ですが、この手法について概念及び有用性について詳細に解説しました。また、実例として DynamicMRM 法を用いて 99 農薬の一斉分析法について従来の MRM 法と比較しましたが、DynamicMRM 法を使用することで Dwell time を極端に小さくすることなく測定が可能であり、S/N 比は 10 倍以上改善されました。

Key Words: DynamicMRM、Dwell time、微量分析、多成分一斉分析

1. はじめに

現在、三連四重極型質量分析計を用いた MRM (Multiple Reaction Monitoring) 法は選択性の高さから微量分析には不可欠な方法となっています。しかし、この手法は全対象分析種のプリカーサーイオン及びプロダクトイオン(トランジション)を設定する必要があることから多成分一斉分析法で対象分析種の数が多くなった場合、同時測定が必要な分析種の数が増加することで各分析種の Dwell time が低下することで感度、再現性の低下が生じます。実際、MRM 法を用いた手法では測定対象分析種数は 100~200 程度が限界です。一方、最近開発された DynamicMRM (DMRM) 法は全ての化合物を、その保持時間に対して一定時間のみしか測定しないことから Dwell time を大幅に増加させることが可能であり、感度、再現性の向上が期待できます。そこで DMRM 法について解説しながら実例について紹介します。

2. DMRM 法の概念

DMRM 法の概念は図. 1 に示します。図. 1 に表示されたピーク①~⑤は全て取り込み速度を 600msec、測定範囲を 0.55 分に設定して DMRM 法で測定した際のクロマトグラムです。ピーク①、②はほとんど同時に溶出することから(A)では 2 トランジションのみをモニターするので Dwell time は 300msec です。その後ピークの途中でピーク③をモニターする必要性が生じることから(B)では Dwell time は 200msec、(C)、(D)と順次でピーク④、⑤をモニターする必要性から Dwell time は 150msec、120msec となります。その後、(E)からはモニターするピークの数が増加することで Dwell time も 200、300、600msec に増加します。以上の通り、DMRM 法では測定しているピーク中でも Dwell time は変化するのが特徴であり、常に取り込み速度を一定にすること

で良好なピークが歪むことなく良好な形状で測定が可能です。

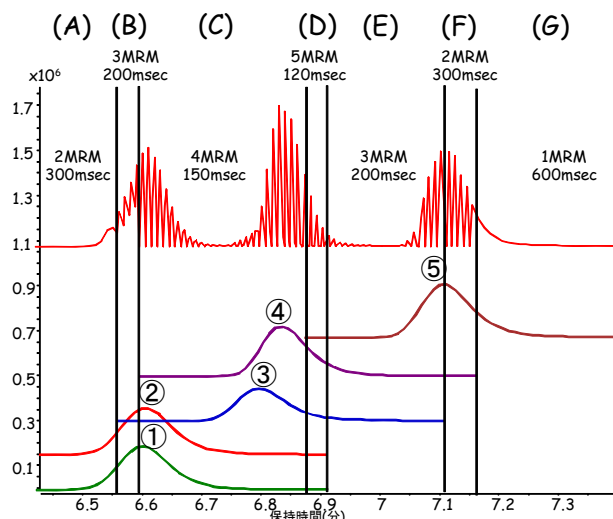


図.1 DMRM 法の概念

3. DMRM 測定の実際

図. 2 には DMRM 法の測定条件の設定画面を示しますが、通常の MRM 条件(プリカーサーイオン、プロダクトイオン、コリジョンエネルギー、フラグメンター電圧)以外に各分析種の保持時間と測定範囲を設定します。測定範囲は通常ピークのベース幅の 2 倍程度に設定します。図. 3 には DMRM 条件の詳細情報を表示する画面を示しましたが、この画面で全分析種の DMRM 条件として設定画面以外の各分析種の平均 Dwell time も確認することが可能です。また、全分析時間に対して同時測定する MRM トランジション数の変動グラフを表示することで安易に各分析種の MRM 数の変動を確認することが可能です。

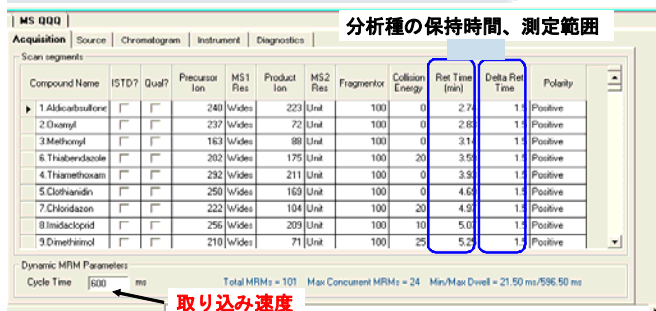


図.2 DMRM 法の設定画面

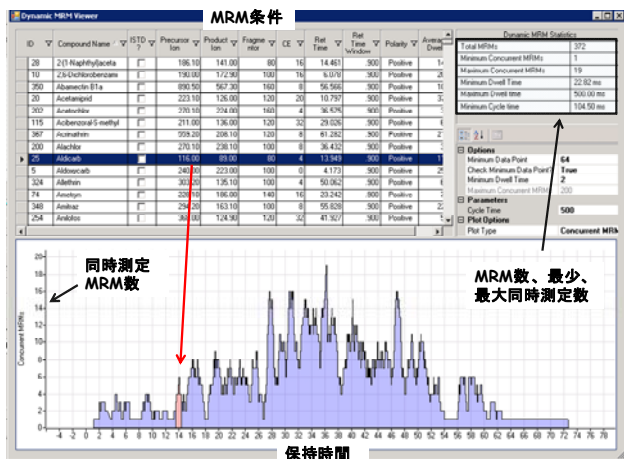


図.3 DMRM 条件の詳細表示画面

更に DMRM 法は各分析種の保持時間やピーク幅変動した場合、測定範囲内であれば図. 4 に示した DMRM 条件更新画面から測定結果ファイルを読み込むだけで安易に全分析種の保持時間と測定範囲を更新することが可能です。この機能は長期的な保持時間の変動やカラムを新品に変えた際などに有効です。

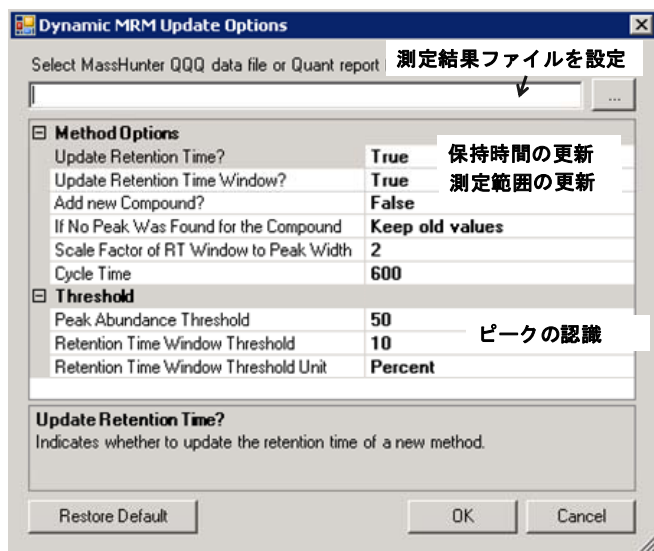


図.4 DMRM 条件の更新画面

4. DMRM 測定の実例

DMRM 法での測定例として食品中残留農薬の分析例を紹介いたします。図. 5 には 99 農薬を通常の MRM 法 (1 time segment, Dwell time: 3msec) 及び DMRM 法 (Cycle time:

600msec, Dwell time: 21~596msec) で測定したクロマトグラムを示したが、上段の MRM 法では Dwell time が 3msec でも取り込み速度が遅く明らかにピーク形状が広がっています。一方 DMRM では取り込み速度を 600msec とすることで Dwell time は 21~596msec に設定が可能でした。図. 6 には一部の農薬の MRM 法と DMRM 法での MRM クロマトグラムを示しましたが、S/N 比は 10 倍以上改善されました。

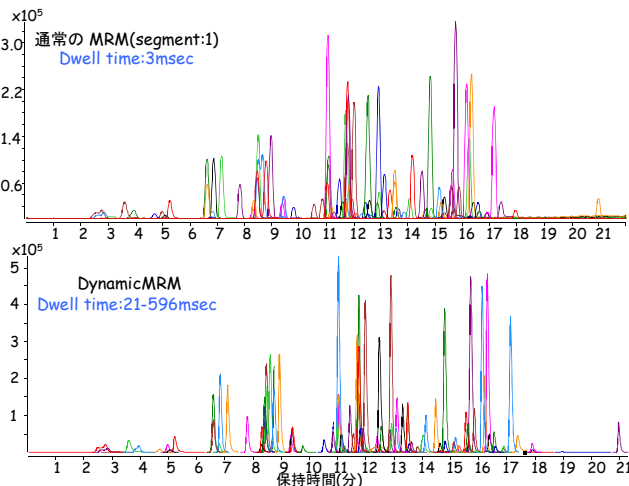


図.5 99 農薬の MRM クロマトグラム

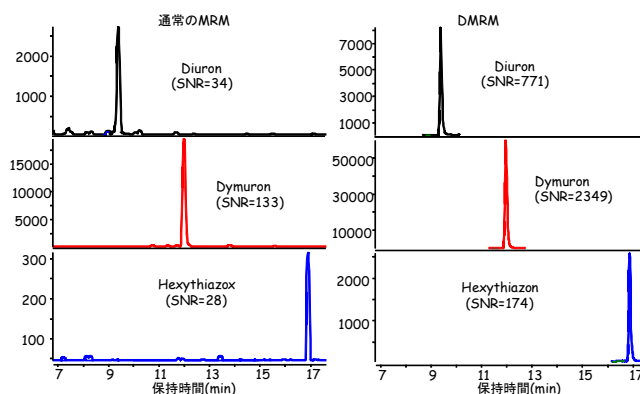


図.6 各農薬の MRM クロマトグラム及び S/N 比

4. まとめ

今回、多成分一斉分析法にお有効な Dynamic MRM 法について解説しましたが、多成分一斉分析法では Dwell time を極端に下げることなく高速に測定が可能であることから高感度かつ高速に多成分一斉分析法が可能であることが実証できました。

【LCMS-201012TK-001】

本資料に記載の情報、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