

# 最適な SIM/Scan 同時取り込みメソッドの 開発-自動 SIM/Scan セットアップおよび 高速 SIM

## 技術概要

### はじめに

Agilent 5975A および B シリーズ質量選択検出器 (MSD) では、SIM/Scan 同時のデータ取り込みが可能です。クロマトグラフ分析全体にわたってスキャン情報と SIM 情報をほぼ同時に入手できる機能は、強力なツールとなります。たとえば、殺虫剤のスクリーニングでは、極めて低い検出限界で分析する必要のある対象化合物は、SIM モードで分析を行います。SIM 対象リストに含まれていない可能性のある化合物をカバーするためのスキャン取り込みを SIM メソッドに追加できるようになったため、スキャン取り込みによる 2 回目の分析 (重複インジェクション) が不要になりました。同様に、一部の環境分析においては、特定の法律で定められたメソッド (たとえば、一部の米国 EPA メソッド) には、化合物確認の手段として特別なライブラリとの比較のためのデータを提供する対象化合物のスキャン取り込み、およびそれと同時にこれらの対象化合物の定量的な (スキャン) 取り込みが必要です。スキャン取り込みは通常、各成分のスペクトルにおいてイオンのサブセット (通常は 3 つか 4 つ) を基にしているの、SIM/Scan メソッドでは、これらのイオンの SIM 取り込みとライブラリ一致要件を満たすフルスキャンデータの採取が同時に実現できます。このアプローチの利点は、SIM/Scan 同時取り込みの SIM 部分によって得られ

る対象化合物のイオン比率が、スキャンだけのメソッドよりもより良好な統計 (より高い再現性と正確さ) を実現することです。これにより、SIM/Scan 同時取り込みのスキャン部分による高品質な成分スペクトルを提供する上に、改良された検出限界、直線性などがもたらされます。本資料には、これらの分析を行うための準備、および SIM/Scan メソッドの開発をサポートするための 5975B MSD ソフトウェアの MSD Productivity ソフトウェアパッケージ G1701DA (D.03 リビジョン) で使用できるツールについて記載します。

### SIM/Scan 同時取り込み

SIM/Scan 同時取り込みでは、装置はスキャン取り込みと SIM 取り込みの間で迅速かつ連続的に切り替わります。これは、図 1 に示した概略図に描かれています。クロマトグラフのピークの溶出を通して、設定した SIM またはスキャンパラメータに従ってスペクトルが記録されます。ピークの真下の棒グラフはスキャンまたは SIM 取り込みのモードにかかる時間は同じではなく、それらのモードの取り込みパラメータによって決まるとい、重要な概念を示しています。SIM/Scan の成功は、クロマトグラフのピーク幅と比較していずれかのモードで使用した時間を最適化することによって決まります。



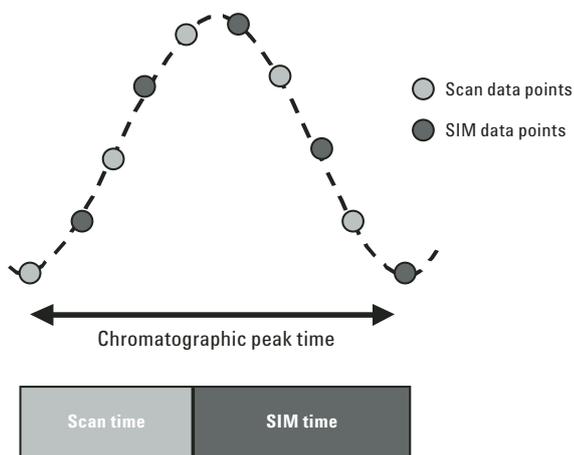


図 1. SIM/Scan データの状況

### SIM/Scan データ

図 2 には SIM/Scan データファイルが示されています。上のウィンドウ (2) にはスキャンデータ、そのすぐ下のウィンドウには SIM データが含まれています。メニューアイテムのファイル/シグナルの選択によっていずれかのシグナルを別々にロードすることができます。スキャンデータのウィンドウでは、カーソルによってスペクトル

を選択し、一番下のウィンドウに表示することができます。SIM データのウィンドウでは、カーソルが積分を行います。

### SIM/Scan の考慮すべき事柄

SIM/Scan メソッドを理解するうえで有用な 2 つのアプリケーションノートが発行されています。

1. 『GC/MS 選択イオンモニタリング取り込みと定量メソッドを開発するための新しいアプローチ』、Agilent Technologies、資料番号 5988-4188EN (英語版)
2. 『5973 inert パフォーマンスエレクトロニクス：スキャンモードおよび選択イオンモニタモードの GC/MS メソッドに関する考察』、Agilent Technologies、資料番号 5989-1574JAJP (和訳版)

これら文献の内容を踏まえた上で本資料は考察および記述されています。

ユーザが SIM を既存のスキャンメソッドに追加するあるいは Scan を SIM メソッドに追加する場合、最終的な SIM/Scan メソッドを準備し、広範な大部分の場合において SIM データからの定量的な品質データとスキャンシグナルからの定性的なデータを提供する必要があります。

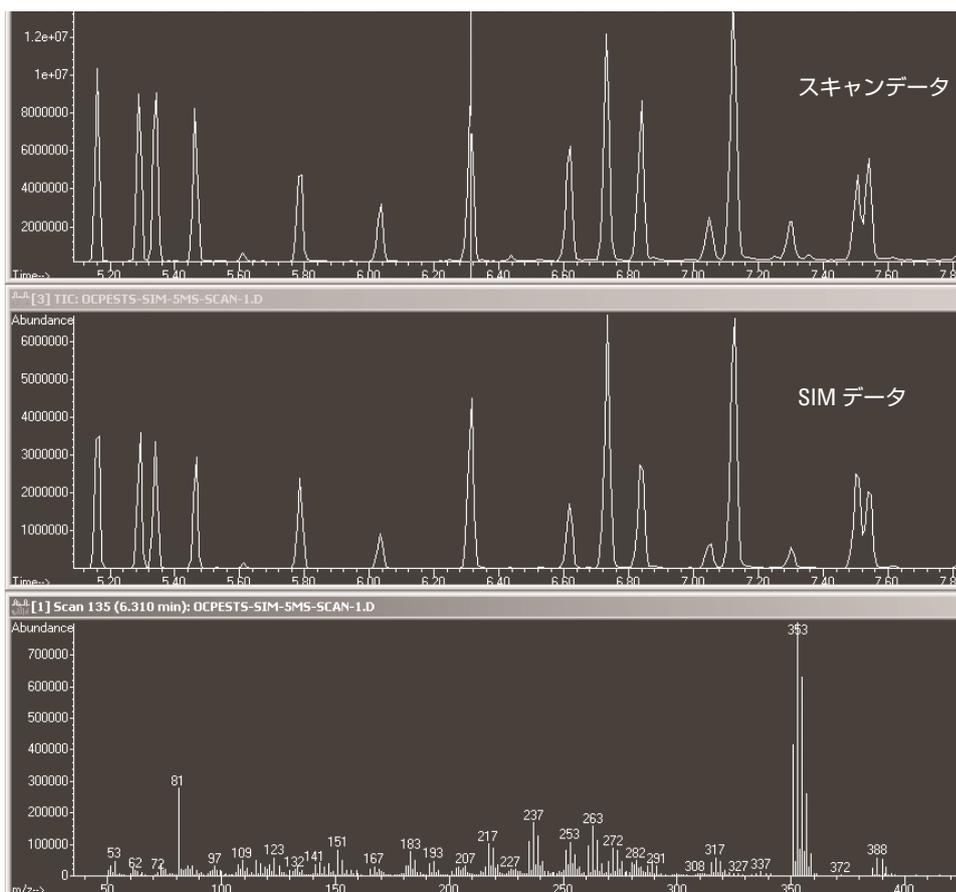


図 2. SIM/Scan データ

定量のための SIM およびスキャン取り込みの両方を使用するシナリオは、最適ではないアプローチとしてまず理解する必要があります。これは、質量分析の指針となるルールが「すべてのクロマトグラフデータを可能な限り低速でサンプリングすること」または「必要に応じてのみ迅速にサンプリングすること」だからです。ピークの「適切なサンプリング」を得る機会がたくさんあるので、最高の品質データは必ず可能な限り低い速度で得られます。したがって、「適切な」定性データ（より高い品質ライブラリとの一致）は低い速度で得られ、経験則からそのピークについては 4 つまたは 5 つのスキャンデータポイントです。SIM のルールでは通常、そのピークについて 8 ~ 12 のスキャンです。ピークを定量するために SIM イオンの面積値を使用している場合、6 ~ 12 の SIM データポイントで十分です。しかし、ピーク高さによる定量を用いる場合、8 以上のデータポイントが必要です。その状況は常に最も低い濃度の標準を調べることによってチェックされます。そのため、SIM/Scan メソッドで定量を行う場合は、8 つ程度の SIM/Scan のデータポイントをとることが推奨されます。MSD Productivity Software パッケージ G1701DA (D.03 リビジョン) には、メソッド開発をサポートする強力なツールがあります。

## SIM/Scan メソッド開発

SIM メソッド (資料番号 5988-4188EN) のセットアップの詳細説明がここにも適用できます。手短かに述べると、次の通りです。

1. リテンションタイムロッキング (RTL) を GC-MS メソッドに適用します。RTL では、化合物のリテンションタイム (RT) とメソッドに 2 つの重要な特徴があります。化合物の RT は永続的で汎用的なものになります。「永続的」とはカラムのメンテナンスまたは交換後にメソッドによって再生成できることを意味し、「汎用的」とは化合物 RT をラボ内の任意の場所、地上またはそれに関して離れた他の場所で同様の装置によって複製できることを意味しています。
2. このメソッドでは、スキャンを使用して高い濃度の標準を取り込みます。結果のデータファイルを使用して、必要な各対象化合物について SIM イオンを選択し、それらを定量データベースに追加します。
3. データ解析画面でロードされた取り込んだデータファイルを用いて、[メソッド\SIM メソッドの自動作成] を選択します。これは、図 3 で示されているパネルを表しており、前に引用した発行物 (5988-4188EN) に詳細が記載されています。SIM/Scan におけるキーパラメータは次の通りです。

- a) ピークと SIM イオングループ開始間の最小時間。  
\*\*\*  
より短い時間間隔は、多数の化合物を含む対象リストの場合に必要です。\*\*\* 指針となるルールは、最も高濃度の標準に対するピークのベースでのクロマトグラフのピーク幅を探し、開始パラメータを求めるためにそれに 1.5 をかけることです。\*\*\* \*\* 化合物が多すぎる場合、これはクロマトグラムを多数の SIM グループに分割するため、この時間を短くします。\*\*\*

- b) 1 つのピークにおけるスキャンまたは SIM サイクルの最低限の数。\*\*\*  
これはより高い濃度の標準であり、通常の分析とメソッドが SIM/Scan メソッドになるので、10 や 12 などのより大きい数を選択します。\*\*\*  
\*\*\* このパラメータによってイオンのデュエルタイムが決まります。\*\*\*

注意: 自動化された SIM 計算で使用される最小のデュエルタイムは 10ms で、装置コントロールでは最小のデュエルタイムは 1ms です。\*\*\*

図 3. 自動 SIM/Scan のセットアップ

4. レポート印刷のためにパネルが表示された後に、新しいメソッドでは別のパネルに 3 つのオプション (図 4) が用意されます。そのオプションとは、変更なし、SIM メソッドの作成、SIM/Scan メソッドの作成です。SIM/Scan メソッドオプションを選択します。

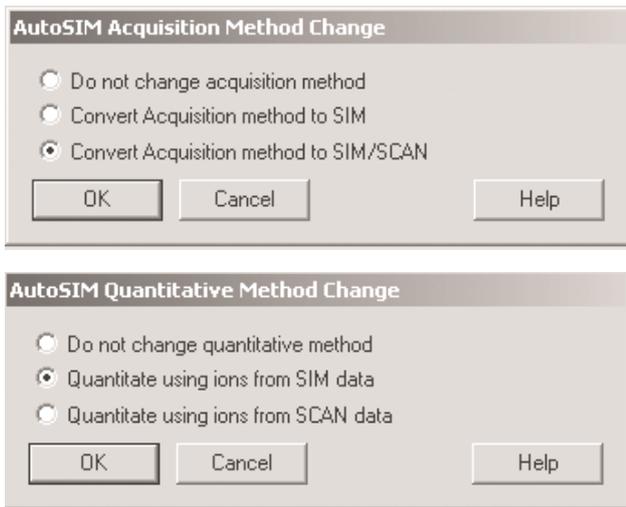


図 4. メソッド選択パラメータ

5. 次のパネルでは、データベースの定量に使用するシグナルを尋ねられます。ターゲットオプションとして常に SIM シグナルを選択する必要があります。これは、データベースで SIM データファイルを使用することにより、キャリブレーションテーブルを作成し、定量データを生成することを意味します (図 5)。

6. 最後に、別の標準を取り込み、以下をチェックします。

スキャンデータで、クロマトグラフピーク間に 4 つのサイクルがあるかどうかを確認します。そのピークの全体のスキャンが多すぎる場合、サンプルを減らします。少なすぎる場合には、サンプルを増やします。

SIM データでは、同様にクロマトグラフピークについてデータサンプリングをチェックします。SIM テーブルエディタ ([メソッド\SIM パラメータの編集]) を使用して、グループのデュエルタイムを修正するか、

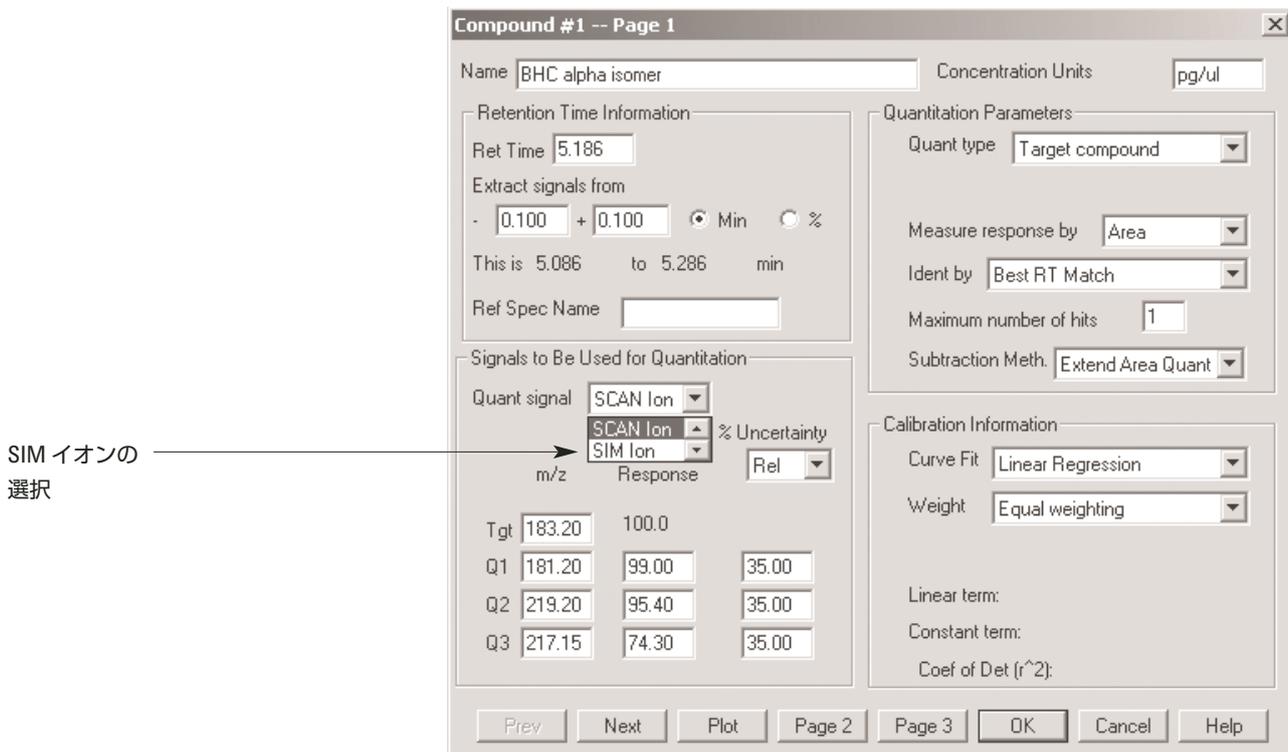


図 5. SIM/Scan の化合物定量データベース

調整します (図 6)。1 ミリ秒と同じ長さの SIM イオンのデュエルタイムは 5975B MSD (以下の「ラピッド SIM の使用」を参照) によってサポートされていますが、装置コントロールではアクセスできません。

## よくある質問

「SIM/Scan ではシグナルがなくなりますか。」

特定イオンのスキャンと SIM で抽出されたイオンシグナルを調べる場合、どちらのモードでもオーバーサンプリングしないときには面積と高さが比較できることを見つける必要があります。これは、同じイオンが両方のモードで測定中であるためです。

「SIM/Scan から何がわかりますか。」

適切に設定されていると、SIM/Scan メソッドはライブラリスpekトルとのよい一致を実現する高品質スキャンデータを生成します。スキャンピークは滑らかではなく、やや雑に見える場合がありますが、これにより、より迅速にスキャンされ、ガウス形状で表示されるそれらに関するピークの品質と強度が改善されます。SIM データでは、繰り返しインジェクションによって確かめることのできる適切なイオン比の再現性が得られます。これらは適切なメソッドの条件です。

また、準備されたサンプルの典型的な SIM だけの取り込みは、注入されたサンプル自体の性質のため、リテンションタイムの移動、ピーク形状の悪さ、シグナルの急激な低下を伴う問題などの影響を受ける場合があります。しかし、SIM/Scan には調べるためのスキャン取り込みがあり、これによって、これらの影響を生み出す前処理の問題を迅速および容易に理解することができます。スキャンデータの大まかな検査はこれらの場合に役に立つこと

があります。SIM メソッドにスキャンを追加することにより、SIM だけのメソッドに、それ以外は見えない SIM 処理に対して価値の高い品質管理を提供することができます。

「メソッドが高速スキャンと超高速 SIM にメソッドを必要とするのはどのような場合でしょうか。」

クロマトグラフのピークをオーバーサンプリングすると、スキャンと SIM の両方のモードで劣化したスペクトルデータになりますが、マイクロボアキャピラリカラムまたは水素キャリアガスなどを使用した非常に高速な分析の場合は、以下で議論されるように最速にする必要があります。

## 高速 SIM の使用

5973 および 5975 シリーズの MSD では常に SIM イオンデュエルタイムを 1 ミリ秒刻みで調整することができていました。しかし、新しい 5975B MSD ではイオンデュエルタイムを 1 ミリ秒という短さに設定することができます。「高速」クロマトグラフィでは、高速スキャンと超高速 SIM を組み合わせる必要がある場合があります。図 7 には、SIM/Scan で得られた 600 ミリ秒 (ベース幅) の比較的狭い幅のピークが示されています。スキャン周期には通常 SIM 周期よりも長い時間がかかるので、そのグループの 10 個のイオンについて 2 ミリ秒である超高速デュエルの高い柔軟性により、非常に狭いピークを定量的に調べることができます。スキャンピークがオーバーサンプリングされることをすぐに認識し、次の 2 つの可能性が存在していることを知る必要があります。1) 速度を変更しないでスキャン中のマスレンジを拡大するか、2) 係数 2 だけ速度を低下させます。SIM メソッドを同様に減速する必要があるかどうかを判断するには、最低

	Start Time (min)	Default Dwell (ms)	Group Label	Calc Cycles/Sec	Ion 1	Ion 2	Ion 3
1	1.089	25	Auto_1	6.2	152	153	188
2	2.642	25	Auto_2	6.1	151	152	222
3	3.529	20	Auto_3	3.6	185.9	219.9	221.9
4	5.057	20	Auto_4	3.6	253.9	255.9	289.8
5	6.186	25	Auto_5	6.1	323.8	393.8	395.8
6	7.031	25	Auto_6	6.1	357.8	427.7	429.8
7	8.635	25	Auto_7	6.1	427.7	495.7	497.7
8							
9							

SIM グループイオンのデュエルタイムを編集し、ピークのスキャンを増減します

SIM グループの開始時刻を編集し、ピーククリッピングを回避します

注意: SIM パラメータの編集で使用される最小のデュエルタイムは 5ms です。装置コントロールでは、最小のデュエルタイムは 1ms です。

図 6. SIM テーブルエディタ

の濃度標準を注入する必要があります。各ピークについて 6 回以上の SIM サイクルが得られる場合、面積による定量は適切になります。ピーク高さを使用するには、8 回以上の SIM サイクルのルールを適用する必要があります。この方法で、すべての MS メソッドを調整します。

### 拡張 SIM データ分析

かつての SIM 動作のわずらわしさは図 8 に示されています。この場合、ここではカラムブリードのため、対象となるイオンは上昇するベースライン上に重ねられます。図 9 には、SIM イオングループの開始時刻における SIM イオンの標準化が示されています。これを生成するには、分割されたデータファイルが次のデータファイルのディレクトリに作成されます。*dataorig.ms*。このファイルに

は、標準化されていないデータまたはオリジナルのデータが含まれており、新しい *data.ms* が書き込まれ、自動的にそのデータファイルからロードされます。この調整は、SIM データの視覚的な評価をサポートしますが、その結果に影響を与えるわけではありません。これは、新しい MSD Productivity Software パッケージ G1701DA (D.03 リビジョン) の機能の 1 つです。

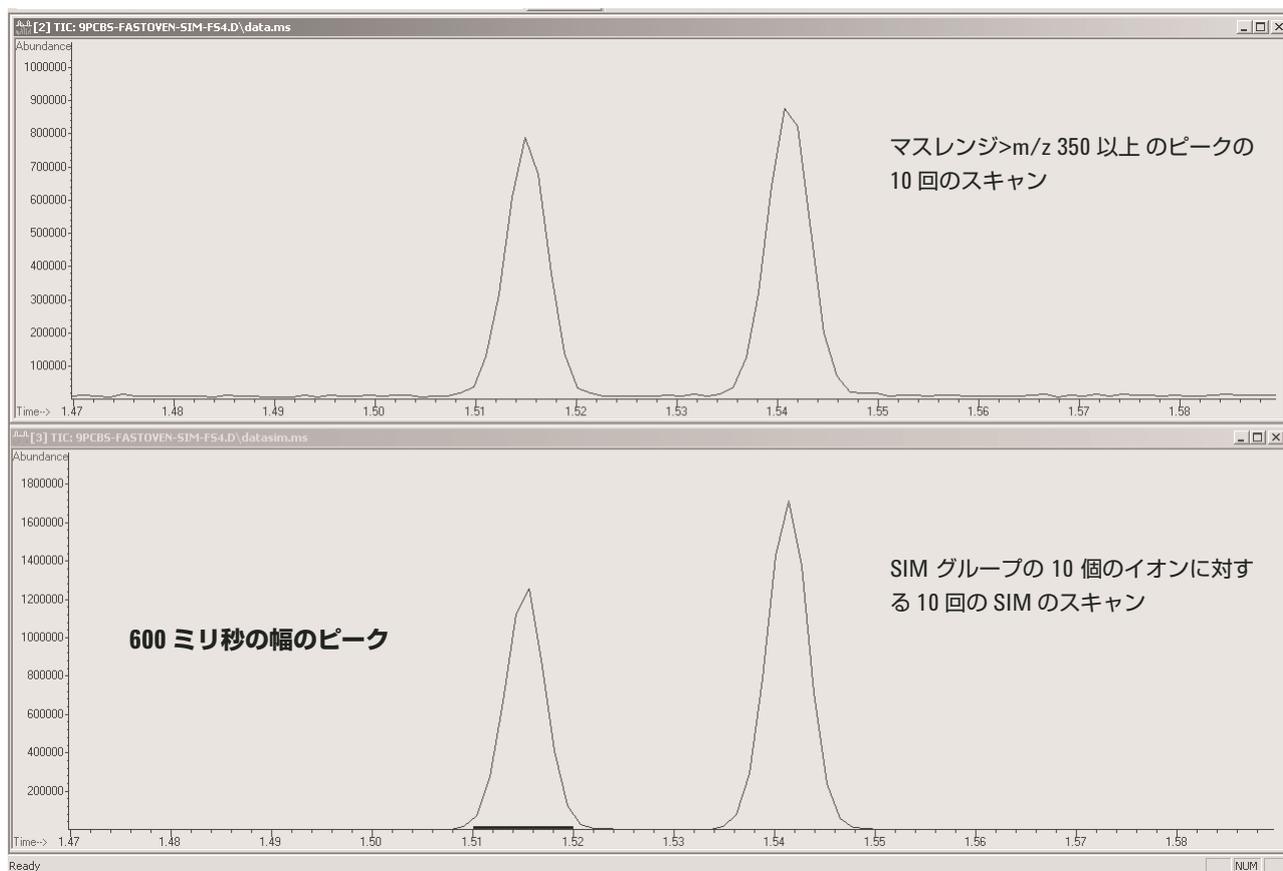


図 7. 高速 SIM およびスキャンの適用

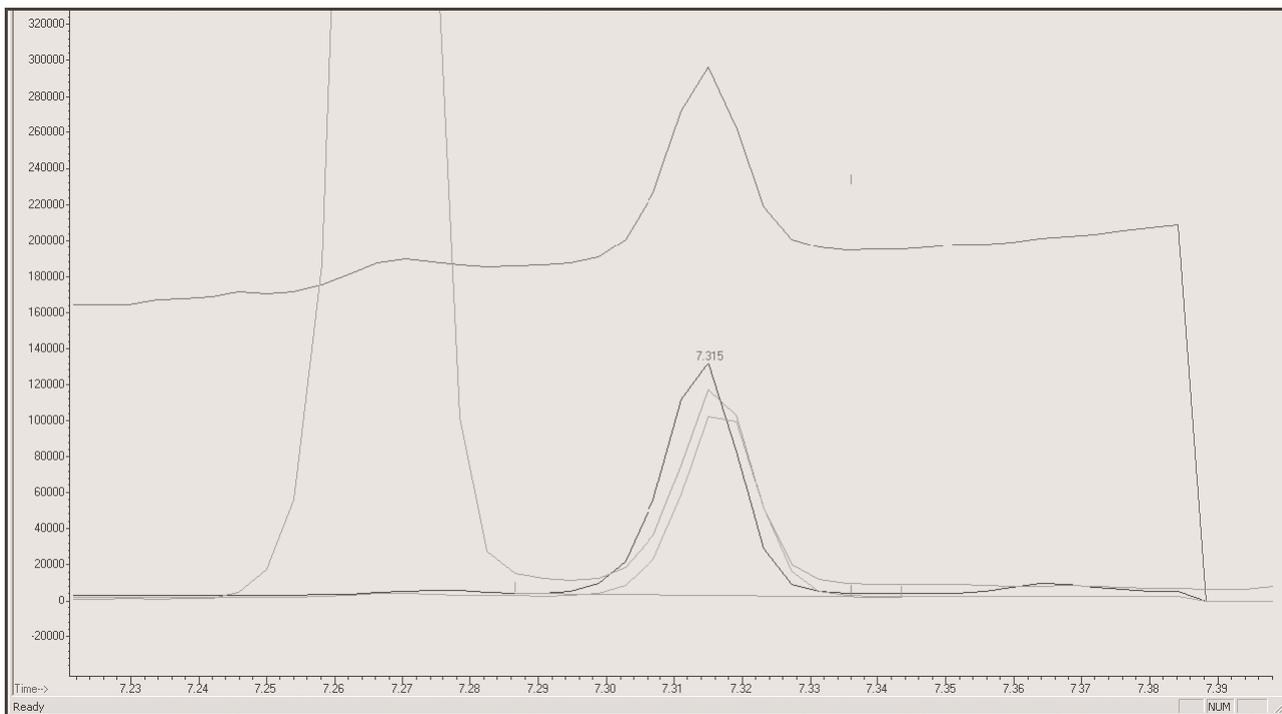


図 8. ベースライン効果による SIM イオンオフセット

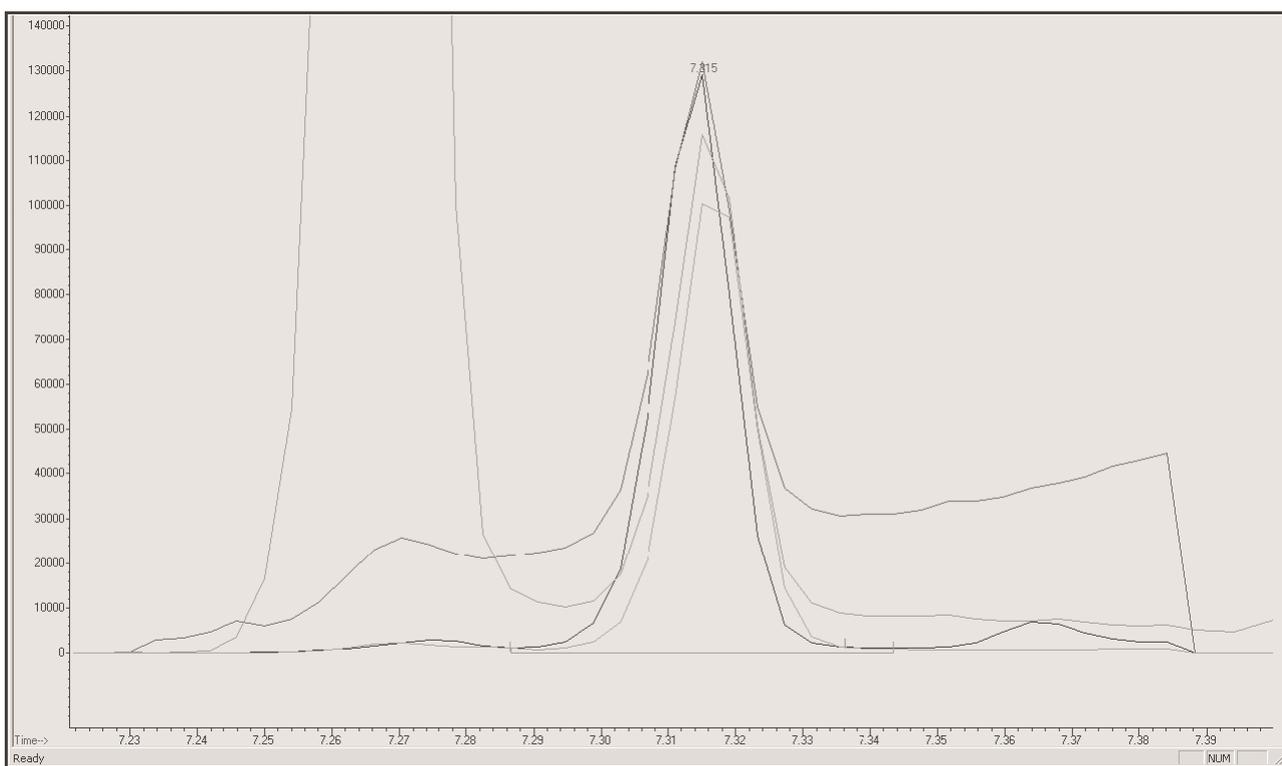


図 9. SIM イオンオフセットの調整

## 詳細情報

製品とサービスに関する詳細情報については、弊社のホームページ [www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

Agilent は本資料に誤りが発見された場合、また、本資料の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。また、本資料掲載の機器類は薬事法に基づく登録を行っていません。

アジレント・テクノロジー株式会社  
© Agilent Technologies, Inc. 2007

Printed in Japan  
September 20, 2006  
5989-5669JA.JP

