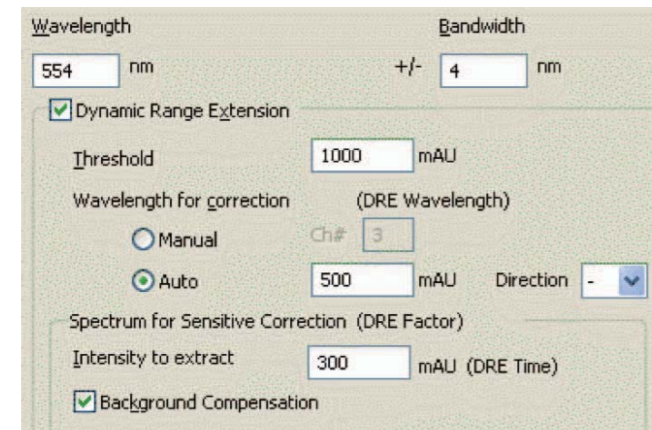


3. i-DReC功能应用要点

i-DReC功能在光电二极管阵列检测器的数据分析方法中设置。只要确定分析方法，就可应用于常规分析。

i-DReC功能应用要点如下所示：

1. 利用PDA数据分析方法的多个色谱图来设置i-DReC。



参数	内容
动态量程扩展	设置动态量程扩展功能的On/Off。
阈值	当色谱峰保留时间处的强度值超过该值时，进行校正处理。
校正波长 (手动/自动)	选择校正波长(校正处理时使用的波长)的设置方法。
Ch#	校正波长设置为“手动”时，设置多个色谱的Ch#作为用于校正的色谱。
校正波长 (自动)强度	设置校正波长自动设置时使用的强度值。
移动方向 (+/-)	校正波长自动设置时，以原波长为基点指定搜索方向(+:长波长侧、-:短波长侧)。
提取强度	设置从目标峰中提取灵敏度校正光谱时使用的强度值。
背景补偿	设置提取灵敏度校正光谱时背景补偿的有/无。

动态量程可扩展的浓度范围因光谱形状而异。校正波长附近光谱图斜率越小，校正结果越可信。

2. i-DReC的应用、校正处理的波长、用于灵敏度校正光谱图的提取时间、灵敏度系数可在峰表和化合物表中显示。

项目	内容
标定	峰值标定显示以下有关动态量程扩展处理的信息： C：进行了动态量程扩展处理的峰 E1-E4：动态量程扩展处理错误
DRE波长	用于i-DReC的校正波长
DRE系数	用于i-DReC的灵敏度系数
DRE时间	用于i-DReC的灵敏度校正光谱的提取时间。

i-DReC功能的前提是要维持光谱形状的相似性。当色谱峰分离不充分时，i-DReC功能无法使用。

3. 常规分析中的峰高及峰面积均可通过i-DReC功能进行计算。因设置方法简单，i-DReC功能也可在常规分析中无缝使用。

4. 结论

改进的光电二极管阵列检测器SPD-M30A与性能稳定的Nexera X2合璧使用，使得高浓度成分的峰面积和峰高的测定成为可能。

i-DReC功能有助于缩短样品的预处理工序和提高实验室的工作效率。

要点如下：

- 利用光谱的相似性扩展动态量程
- 一次注入可进行从低浓度到高浓度同步检测
- 一台PDA检测器即可实现动态量程扩展
- 校正计算时无需使用标准品
- 只需简单的方法设置即可适用常规分析

由于i-DReC一次注入即可适用从低浓度到高浓度成分的分析，因此，浓度差较大的成分可以实现同步检测。

期待通过有效利用i-DReC的特点进一步提高分析业务的效率，提升数据的可靠性。

北京
电话: (010) 8525-2310/2312
上海
电话: (021) 2201-3888
沈阳
电话: (024) 2383-6735
河南
电话: (0371)8663-2981/2983

乌鲁木齐
电话: (0991) 230-6271/6272
昆明
电话: (0871) 315-2987
南京
电话: (025) 8689-0278
<http://www.shimadzu.com.cn>
用户服务热线电话: 800-8100439 400-6500439

四川
电话: (028) 8619-8421/8422
广州
电话: (020) 8710-8603
西安
电话: (029) 8838-6016

深圳
电话: (0755) 8340-2852
重庆
电话: (023) 6380-6057/6058
武汉
电话: (027) 8555-7910

印刷日期: 2013.10

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知

Technical Report

光电二极管阵列检测器新分析方法i-DReC

(Intelligent Dynamic Range Extension Calculator) 的原理及概要

柳泽 年伸¹

摘要:

在高浓度样品的分析中，如使用光电二极管阵列检测器的新数据分析方法—动态量程扩展功能i-DReC (Intelligent Dynamic Range Extension Calculator)，即使检测器的信号处于饱和和浓度区域，也可以利用光谱的相似性自动求取峰面积和峰高。

当PDA检测器数据的峰值强度超过既定阈值时，i-DReC用自动位移至吸收较弱的波长所获得的色谱图求取峰面积和峰高，根据光谱数据来校正波长间的灵敏度比，计算目的波长的峰面积和峰高。

i-DReC是使动态量程得到飞跃性扩展的新分析方法。对必须稀释的传统高浓度样品也可以无需稀释地进行分析，获得准确的定量值。

关键词: PDA数据处理、动态量程扩展、Nexera X2、UHPLC

1. 动态量程扩展功能(i-DReC)的基本原理

进行高浓度样品分析时，有时色谱的峰值会超过检测器的测量上限值，从而得不到色谱峰的准确面积值。

i-DReC通过在弱吸收波长下所得色谱图峰面积 (峰高) 乘以根据在峰值周边提取的光谱计算出来的灵敏度系数，求取目标峰的面积 (峰高)。

■ 计算算法

- 1、获取目标峰保留时间的强度值，判断强度值是否超过“阈值”。
- 2、当超过“阈值”时，适用i-DReC。用于i-DReC校正的波长λ b的获取方法分为自动设置和手动设置两种。手动设置时，λ b为用户自定义参数；自动设置时，按照以下方法求取校正波长λ b。
 - 获取校正目标峰保留时间的紫外光谱图。
 - 分析该光谱图并找出吸收强度未达到饱和的对应波长，设置该波长为λ b。
- 3、目标峰从3D数据中提取波长λ b所对应色谱图，并计算目标峰峰高以及峰面积。
- 4、在目标峰保留时间之后的某个时间点 (峰顶点与峰终点之间) 提取光谱图，在此时间，波长λ a与波长λ b处吸收强度均未达到饱和。

- 5、求取该光谱图中波长λ a的强度Ia和校正波长λ b的强度Ib比 (灵敏度系数) k。

$$k = I_a / I_b$$

- 6、用在校正波长λ b提取的色谱峰面积 (峰高) 乘以灵敏度系数，计算目标峰的面积 (峰高)。

$$\text{峰面积} = (\text{校正波长的峰面积}) \times k$$

$$\text{峰高} = (\text{校正波长的峰高}) \times k$$

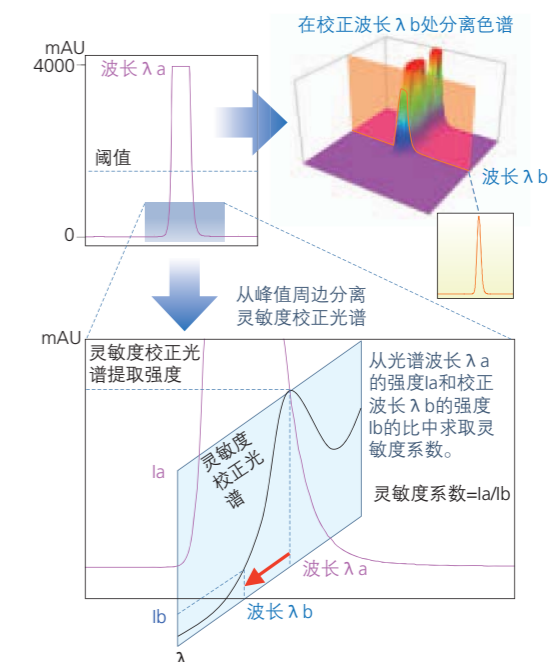


Fig. 1 i-DReC的基本原理

2. i-DReC功能的应用例

2-1. 动态量程的扩展

下面介绍使用高浓度样品制作标准曲线的事例。
准备从0.01g/L到10g/L浓度的若丹明标准样品，按照以下的条件采集数据。

分析条件	
输液泵	: LC-30ADx2
检测器	: SPD-M30A
柱温箱	: CTO-20AC
控制器	: CBM-20Alite
自动进样器	: SIL-30AC
流动相	: 10mM 甲酸铵缓冲液 45% / ACN 55%
色谱柱	: Shim-pack VP-ODS (4.6mmL. x 150mmL.d., 5.0μm)
流速	: 1mL/min
柱温箱温度	: 40°C
取样间隔	: 80msec
狭缝宽度	: 1nm
时间常数	: 80msec
波长范围	: 190nm ~ 700nm
检测池光程	: 10mm
样品注入量	: 2μL

Fig.2所示的是若丹明的光谱图。

Fig.3(a)所示的是使用在最大吸收波长554nm分离的色谱制作的标准曲线。从该图中可以看出，标准点在浓度1g/L附近（约3AU）已经偏离了直线。

Fig.3(b)是使用i-DReC自动校正功能扩展动态量程后的标准曲线。在这里，手动设置波长347nm作为校正波长，在强度值700mAU时提取灵敏度校正光谱，求取灵敏度系数，扩展动态量程。从Table1的结果中可以获得在0.01g/L至10g/L的浓度范围内无加权的相关系数R为0.9999078、1/浓度²加权时为0.9995750的线性。

Fig.3(c)所示的是使用1/浓度²加权标准曲线反估算出的浓度误差%。在所有浓度范围内误差均小于5%。这样，若丹明即使标准点在高浓度下大大偏离直线，也可以通过i-DReC将动态量程扩展至10倍左右。

Table 1 若丹明的标准曲线信息

#	浓度[g/L]	平均面积[μAUsec] (n=2)	
		校正前	校正后
1	0.01	267,847	267,847
2	0.02	544,266	544,266
3	0.08	2,089,341	2,089,341
4	0.1	2,622,781	2,622,781
5	0.2	5,255,999	5,255,999
6	0.5	12,072,748	12,282,271
7	0.8	18,539,104	19,887,814
8	1	21,823,608	24,644,792
9	2	33,708,885	49,250,552
10	5	53,883,445	126,813,723
11	8	65,182,276	198,990,013
12	10	71,500,307	245,336,353

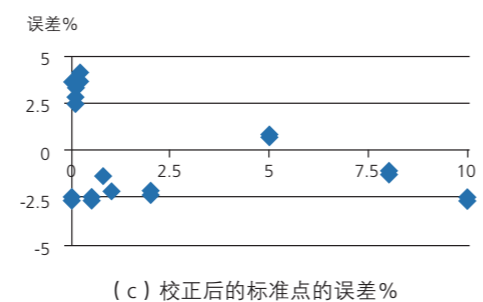
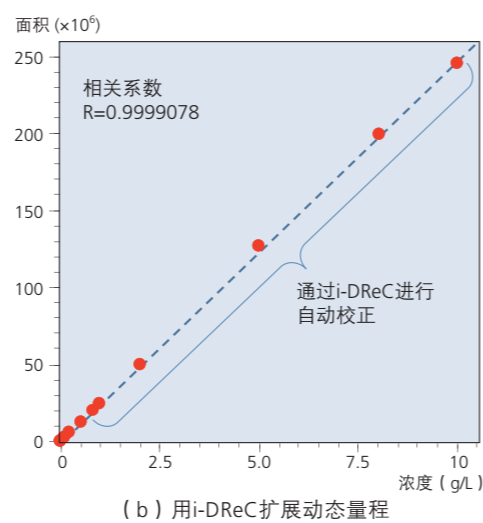
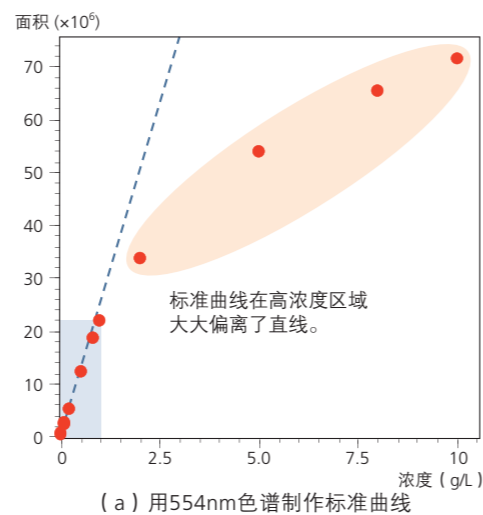
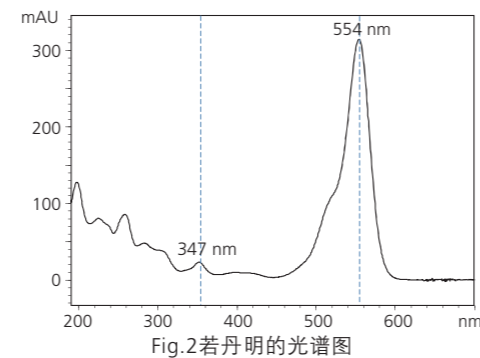


Fig.3 若丹明的标准曲线

2-2. 混合成分的定量分析

下面所示的是对药品中所含的有效成分和杂质同时定量的事例。

Fig.4所示的是将药品在使用SPD-M30A高灵敏度检测器从0.01g/L至1g/L的浓度范围内进行测量，从波长250nm处提取的色谱中求取主要成分的面积制作的标准曲线图。

分析条件	
输液泵	: LC-30ADx2
检测器	: SPD-M30A
柱温箱	: CTO-20AC
控制器	: CBM-20Alite
色谱柱	: Shim-pack XR-ODS II (150mmL. x 3.0mm i.d., 2.2μm)
流动相A	: 5% MeCN + 0.05% TFA
流动相B	: 95% MeCN + 0.05% TFA
时间程序	: 2%(0-1.2min) → 2-98%(1.2-8.9min) → 98%(8.9-10.8min) → 98-2%(10.8-11.1min) → STOP(14 min)
流速	: 1 mL/min
柱温箱温度	: 40°C
取样间隔	: 160msec
狭缝宽度	: 8nm
时间常数	: 160msec
波长范围	: 190nm ~ 700nm
检测池光程	: 85mm
样品注入量	: 1μL

从Fig.4 (a) 中可以判断，正常条件下0.5g/L（相当于约9AU）浓度时的标准点大大偏离直线。通过i-DReC设置280nm为校正波长，在强度值为200mAU时提取灵敏度校正光谱，求取灵敏度系数，扩展动态量程，可以获得0.01g/L至1g/L浓度范围内1/浓度²加权的相关系数R=0.9996726的线性。

如Fig.4 (b) 所示，使用1/浓度²的加权标准曲线反估算出的浓度误差在4%以内。

Table2所示的是在该分析条件下，对浓度1g/L的样品进行6次分析后测量的主要成分与其他峰面积比%以及n=6时的面积重现性结果。Fig.5是测量该样品色谱的一个例子。

由于主要成分①的峰值在250nm波长时超出检测器能够测量的吸光度，因此，用i-DReC校正面积值。其他峰值在检测器的线性范围内（峰值②约600mAU），因此，在不校正的条件下求取面积。

Table 2 药品混合成分的定量分析结果 (n=6)

峰值	保留时间 [min]	平均面积 [μAUsec]	面积 %RSD	面积比%
① Main	4.634	31,123,746	0.06	--
②	5.448	925,522	0.12	2.974
③	3.900	64,161	0.08	0.206
④	4.910	32,810	0.15	0.105
⑤	5.091	15,103	0.16	0.049
⑥	4.487	9,487	0.26	0.030
⑦	4.226	7,981	0.28	0.026
⑧	4.975	7,981	0.44	0.026
Imp1	4.056	2,001	0.27	0.006
Imp2	4.331	2,440	0.85	0.008
Imp3	4.376	1,663	0.65	0.005

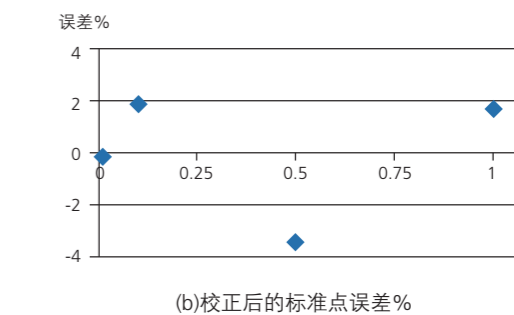
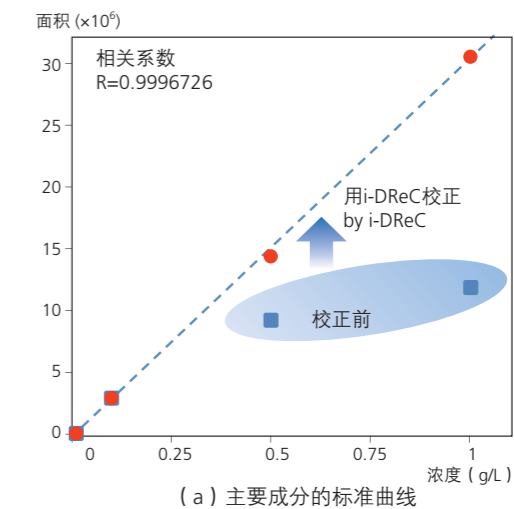


Fig.4 线性确认

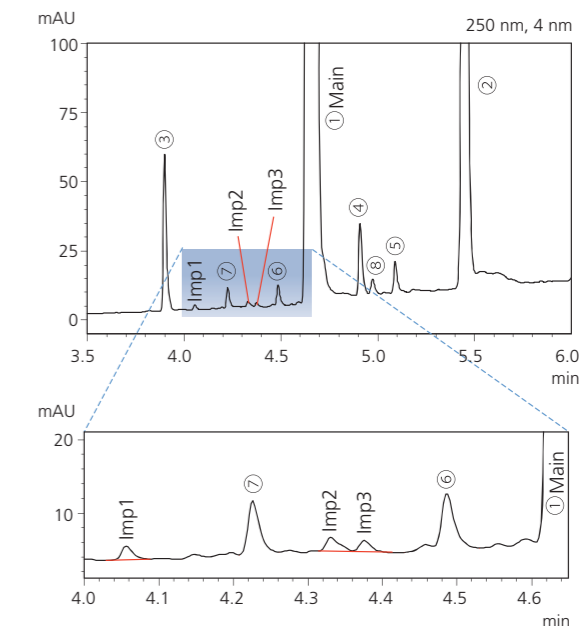


Fig.5 药品混合成分色谱

如Table的定量结果所示，用i-DReC校正后的主要成分面积%RSD的重现性为0.06%。与主要成分的面积比为0.005%的杂质imp3面积%RSD获得了<1%的重现性。