ApplicationNOTE

Waters

ACQUITY UPLC™/MSによる トリアリルメタンインク色素の分析(2)：インクの光安定性

Application Note No. 720001422J

概要

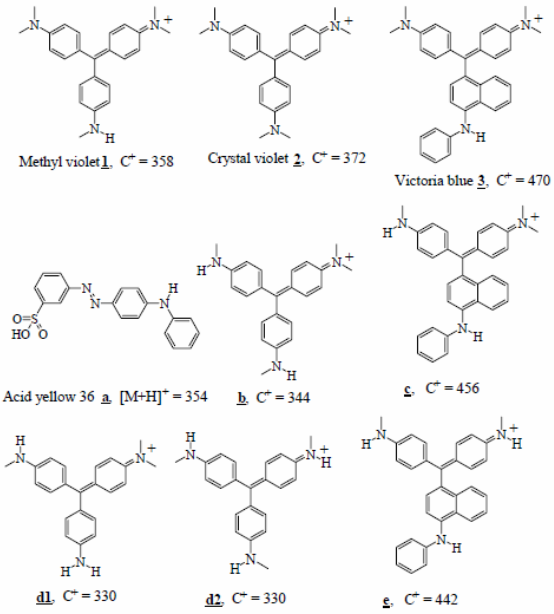
ボールペンインクにはさまざまな色がありますが正式な書類への署名には黒色のインクが好まれて使われます。その理由は優れた光安定性と関連があります。色素化合物が光によって分解されて行くと署名が色あせて法的に見て価値のないものとなることもあるからです。
露光試験は色素の光安定性を測定するための一般的な方法です。分解した色素由来成分をLC分析することによって混合物中の色素の分解度合いを測定することができますが、HPLCで一般的に20分かかる分析条件がUPLC™では分析時間1分に短縮されています。
このアプリケーションノートではACQUITY UPLC™/UVシステムとZQシングル四重極MSを用いた、光分解された色素抽出物とトリアリルアミン色素化合物(1-3)標準品の分析について紹介します。この分析手法は製品開発、ロット間差の管理や競合品の解析のための色素の純度や組成に関する分析にも応用が期待されます。

サンプルの準備

トリアリルメタン色素(1-3)は抽出溶媒(1.25%酢酸水溶液/アセトニトリル=60/40)に溶解し、10μg/mLに調整しました。紙は20lb XEROX 多目的用4200を使用し、ボールペンによって1cm幅に30本の線を描きました。光分解試験として、線を描いた紙に3-24時間UVランプを照射し(次ページの写真参照)、光照射していないサンプルと照射した光分解サンプルのインク部分を各々切り取り、0.5-1.5mLの溶媒とともにバイアルに入れました。これらのバイアルを1時間ゆっくり回転させ、紙からインク痕が見えなくなるまで抽出しました。

Acquity™ Ultra Performance LC

構造式



分析条件

装置

Waters ACQUITY UPLC™条件

カラム	ACQUITY UPLC BEH C18 2.1x50mm
カラム温度	50℃
流速	1.0mL/分
注入量	2-5μL
移動相A	95% 10mM酢酸アンモニウム 5% アセトニトリル
移動相B	5% 10mM酢酸アンモニウム 95% アセトニトリル
グラジエント	25%B-80%B(1分) グラジエント曲線5
TUVサンプリングレート	20ポイント/秒

Waters ZQ™2000条件

ES (POSITIVE)	
Capillary (kV)	3.2
Cone (V)	40
Extractor (V)	2
RF Lens (V)	0.5
Source Temp (℃)	140
Desolvation Temp (℃)	450
Cone Gas Flow (L/Hr)	50
Desolvation Gas Flow (L/Hr)	800
LM Resolution	15
HM Resolution	15
Ion Energy	0.3
Multiplier	500
Scan Range	150-500 Da
Scan Time	0.1sec
Inter-scan Delay	0.05sec

ソフトウエア Waters Empower™

図1. 色素標準化合物と抽出サンプルのUVクロマトグラム

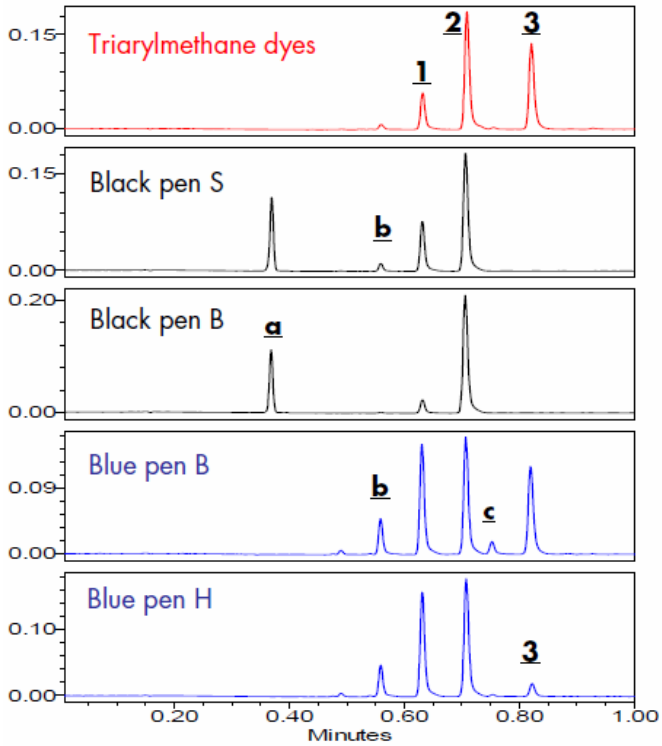
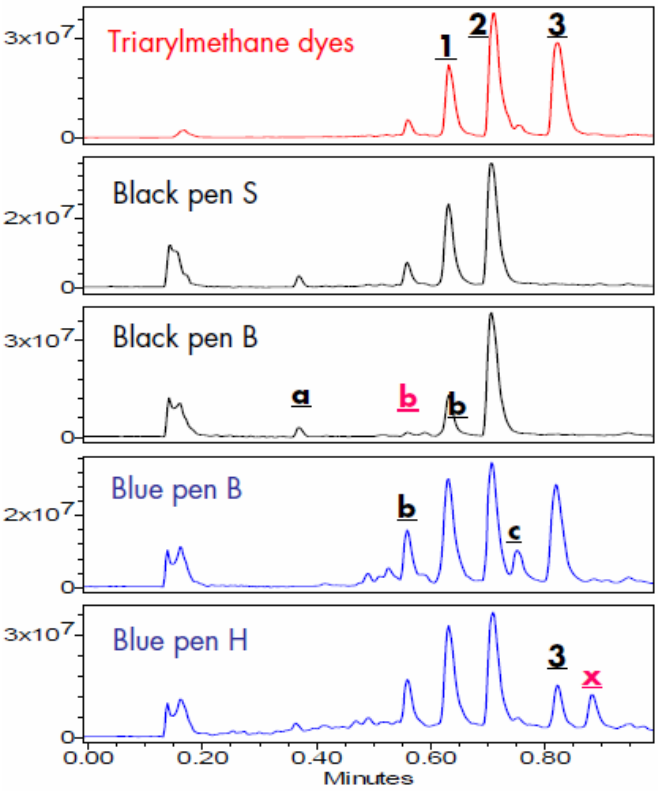
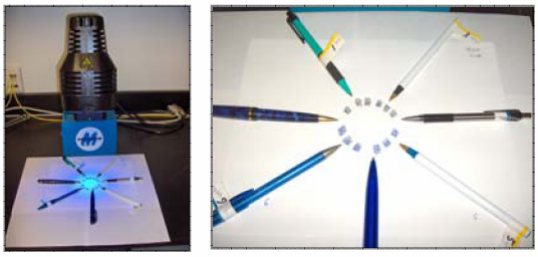


図2. 色素標準化合物と抽出サンプルのTICクロマトグラム





写真：光分解試験のセットアップ

図1はトリアリルメタン色素(1-3)混合品と光照射していないサンプルからの抽出液のUVクロマトグラムです。下記の5種類のトリアリルメタン色素成分が検出されています。

0.63分; Methyl Violet(1)
0.71分; Crystal Violet(2)
0.82分; Victoria Blue(3)
0.56分; 不純物(b)
0.75分; 不純物(c)

黒ボールペンSからは4本のピークが検出され、それらのリテンションタイムは1と2の他に0.37分の(a)と0.56分の(b)と一致しました。
黒ボールペンBからは3本のピークが検出され、それらのリテンションタイムは1と2と0.37分の(a)のものと一致しました。
青ボールペンBとHからは5本のピークが検出され1,2,3の他に(b)と(c)のリテンションタイムと一致しました。この2つの青ボールペンは同じ色素5成分を含んでいますが、その量には違いが見られました。

図2は色素標準化合物と光照射していない抽出サンプルのポジティブESIによるTICクロマトグラムです。UV検出では見られないピークがいくつか検出されました。黒ボールペンBからもbが検出され、青ボールペンHからはリテンションタイム0.88分のピークXが検出されました。

図3. 光分解サンプル抽出物のUVクロマトグラム

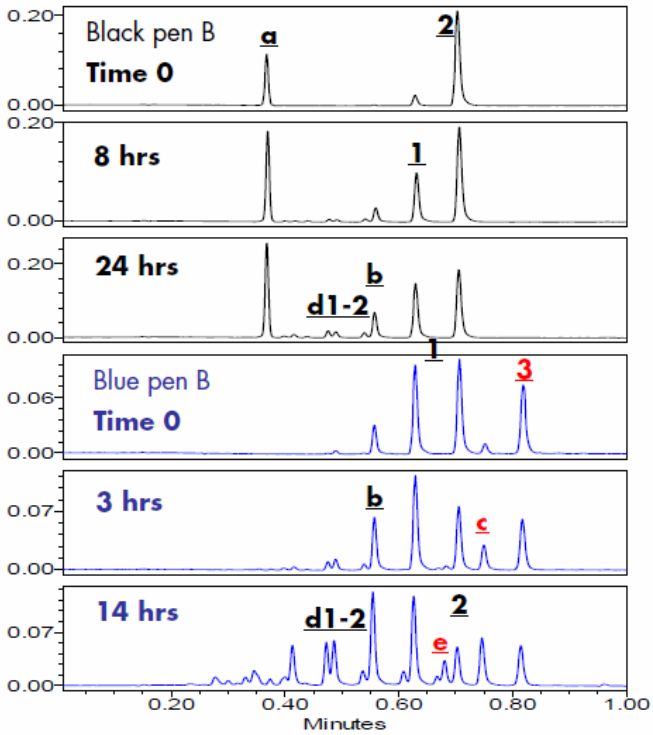


図3は黒ボールペンBと青ボールペンBの光照射していない抽出サンプルと光分解試験を行ったサンプルのUVクロマトグラムです。ピーク2と3が減少して行くに連れて、ピークd1-2、b、1、eが増加していることがわかります。

図4. 光分解サンプル抽出物のTICクロマトグラム

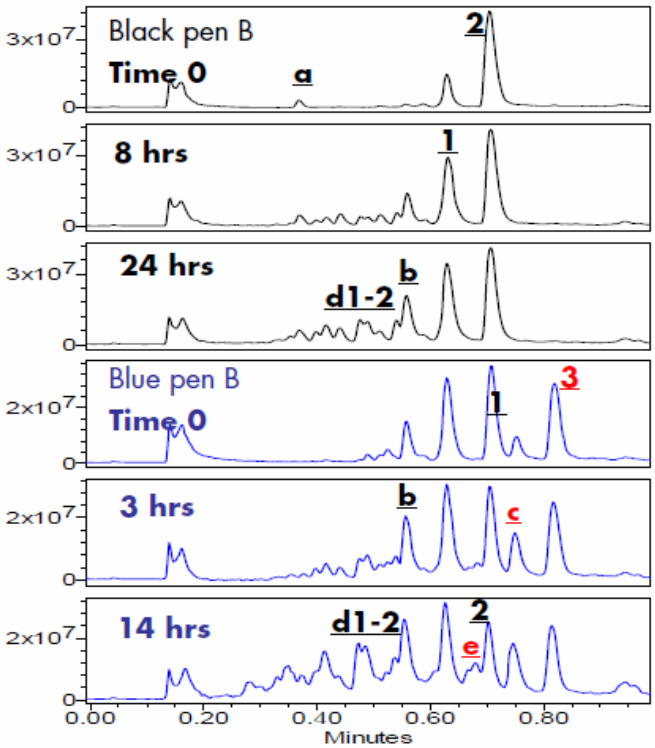


図4は黒ボールペンBと青ボールペンBの光照射していない抽出サンプルと光分解試験を行ったサンプルのTICクロマトグラムです。
光分解によって増加するピークe(0.68分)とd1-2(0.49分と0.47分)に対して、m/z442、330、330のイオンが検出されました。(図5参照) これらピークは化合物eと異性体d1とd2であると推定されます。

青ボールペンインクへの14時間のUVランプ照射により、より多くの分解物が見られることから、黒ボールペンで書かれたものの方が安定であることが推察されます。

図5. TICクロマトグラムより抽出したMSスペクトル

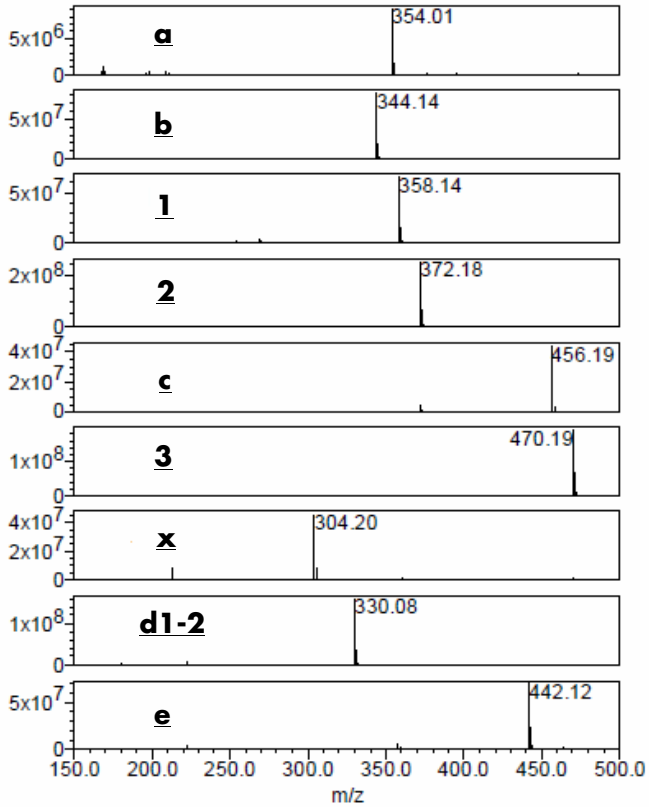


図5はTICクロマトグラムから抽出したMSスペクトルです。
ピーク1のイオン(358amu)、ピーク2のイオン(372amu)、ピーク3のイオン(456amu)からMethyl Violet、Crystal Violet、Victoria Blue が確認されました。0.37分(a)、0.56分(b)、0.75分(c)のマススペクトルには354amu、344amu、456amuがそれぞれ検出され、化合物a、b、cであることが推定されました。

光分解反応の解析結果から、次の脱メチル化反応過程が推定されました。

2→1→b→d1-2
3→c→e

まとめ

ACQUITY UPLC™を用いた高感度で高速な分離により、構造が類似したトリアリルメタンインク色素類を1分間で分析することができました。またZQシングル四重極MS検出器によってこれらの化合物を同定し、不純物の推定と光分解反応の追跡を行うことができました。
この簡便で迅速な分析手法は筆記サンプルの鑑定やより安定なインク製品の開発への応用が期待されます。

Waters

日本ウォーターズ株式会社　www.waters.co.jp
東京本社　〒140-0001 東京都品川区北品川 1-3-12 第 5 小池ビル
TEL 03-3471-7191　FAX 03-3471-7118
大阪支社　〒532-0011 大阪市淀川区西中島 5-14-10 カトキチ新大阪ビル 11F
TEL 06-6304-8888　FAX 06-6300-1734
ショールーム　東京　大阪
テクニカルセンター　東京　大阪　名古屋　福岡　静岡

LLOYD'S REGISTER QUALITY ASSURANCE ISO9001
UKAS QUALITY MANAGEMENT 001
VIT