ApplicationNOTE

Waters

ACQUITY UPLC™/ELSD/MSによる ポリエーテルアミンの分析

Application Note No. 720001751J

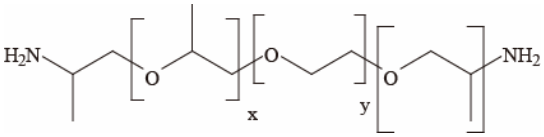
概要

ポリエーテルアミンにはエポキシコーティング、接着剤、シーリング剤、インク、有機顔料、燃料、潤滑油添加剤、除草剤や殺虫剤といった幅広い需要があります。ポリエーテルアミンの生産は、一級アミン形成のための多価アルコールのアミノ化を基にしています。製品はアミノ基と水酸基を末端に持つ様々な鎖長の混合物になります。従来のHPLCによる分析では、十分な分離能が得られず、長い分析時間がかかりました。そのため経験と高度な技術レベルが必要な分析のひとつでした。

このアプリケーションノートでは、Waters ACQUITY UPLC™とELSD(蒸発光散乱検出器)、ZQ2000(シングル四重極型質量分析計)をEmpowerソフトウエアで制御するシステムを用いた、平均分子量220-1000のポリエーテルアミンの分析について説明します。

Acquity™ Ultra Performance LC

構造式



ポリエーテルアミンの一般的な構造

分析条件

装置

Waters ACQUITY UPLC™/ELSD

ソフトウエア:	Empower
カラム:	Waters ACQUITYUPLCBEH C_{18} 2.1×100 mm , 1.7 μm
カラム温度:	50℃
移動相:	A)0.05 % TFA/水 B)0.05 % TFA/アセトニトリル
グラジェント:	4%Bから50%Bまで10分
流速 :	0.5 mL/min.
注入量:	2 μl

ELSD条件

ゲイン:	500
ネブライザー:	Cooler
N2ガス圧:	40psi
データ速度:	20pts/s
ドリフトチューブ:	57℃
時定数:	0.1

Mass Spectrometer

Waters ZQ™ 2000

イオン化 :	ESIポジティブ
キャピラリ電圧:	3.2kV
コーン電圧:	35V
エクストラクター:	2V
RFレンズ:	0.5V
マルチプライヤ:	500
イオンソース:	120℃
脱溶媒温度:	400℃
コーンガス:	50L/hr
脱溶媒ガス:	750L/hr
LM 分解能:	15
HM分解能:	15.5
イオンエネルギー:	0.3
スキャン範囲:	100-1200Da
スキャン時間:	0.23s
インタースキャンディレイ:	0.1s

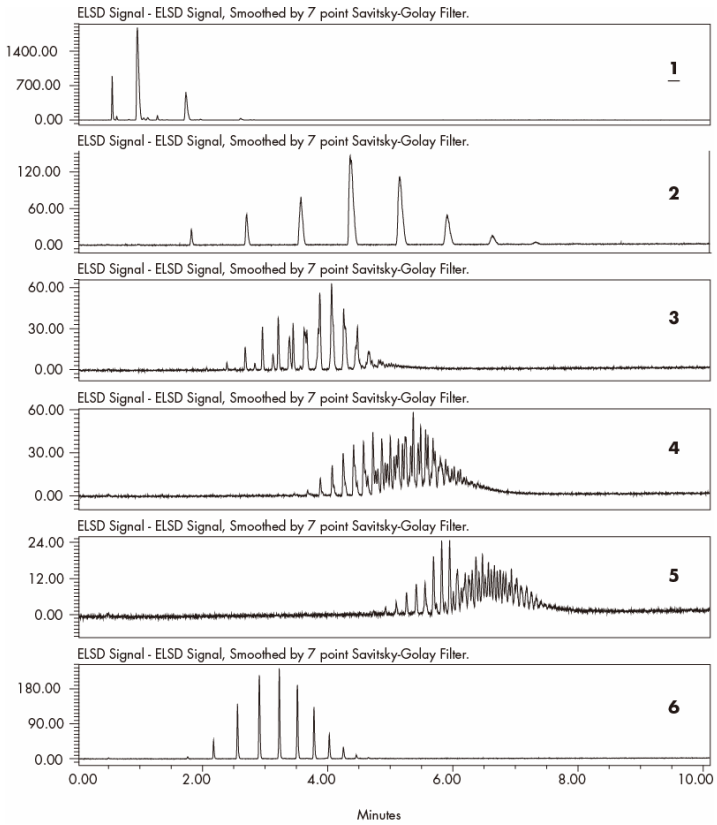
低ボリュームマイクロTを使用し、流路をELSD80%、ZQ20%に分けました。

表1. サンプルIDと濃度

ID	ポリエーテルアミン	MW	mg/mL
1	NH_2-(PO/EO/PO)-NH_2	220	2.5
2	NH_2-(PO)-NH_2	400	2.4
3	NH_2-(PO/EO/PO)-NH_2	600	1.6
4	NH_2-(PO/EO/PO)-NH_2	900	2.9
5	CH_3-(EO/PO)-NH_2	1000	1.6
6	PEG	400	1.4

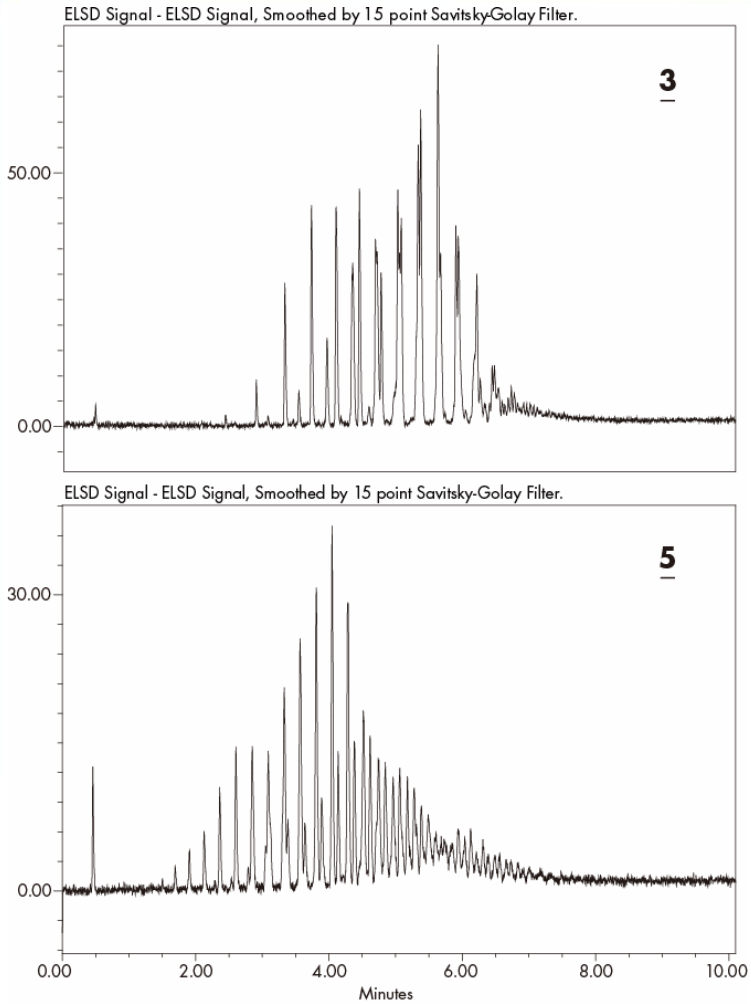
表1は今回分析した市販のポリエーテルアミンサンプル5種類(1-5)のポリマー構造と平均分子量です。ポリエチレングリコール(PEG)6はデータの比較のために分析しました。EOはエチレンオキサイド、POはプロピレンオキサイドを表しています。すべてのポリマーは水に溶解し分析に用いました。

図1. サンプル1-6のELSDクロマトグラム



左図2はポリエーテルアミン1-5とPEG6のELSDクロマトグラムです。10分間のリニアグラジエント条件を使用しています。各サンプルのピークはきちんと分離され、ピーク形状も対称性があります。ピークの保持時間は各成分の疎水性の差に関係しています。このようなクロマトグラムのパターンは製品の同定手法の1つとして用いられます。

図2. サンプル3と5のELSDクロマトグラム



ポリエーテルアミン3と5をさらに分離させるために、傾斜のゆるいグラジエント条件を用いたときのELSDクロマトグラムを図2に示します。
サンプル3では、移動相Bを4%から35%まで10分間でリニアグラジエント分析しています。サンプル5では、移動相Bを20%から40%まで10分間でリニアグラジエント分析しています。
このクロマトグラムから、サンプル3と5には複数のシリーズのポリマーが含まれていることが推察されます。

図3. サンプル3の重ね書きTICクロマトグラム(8回注入)

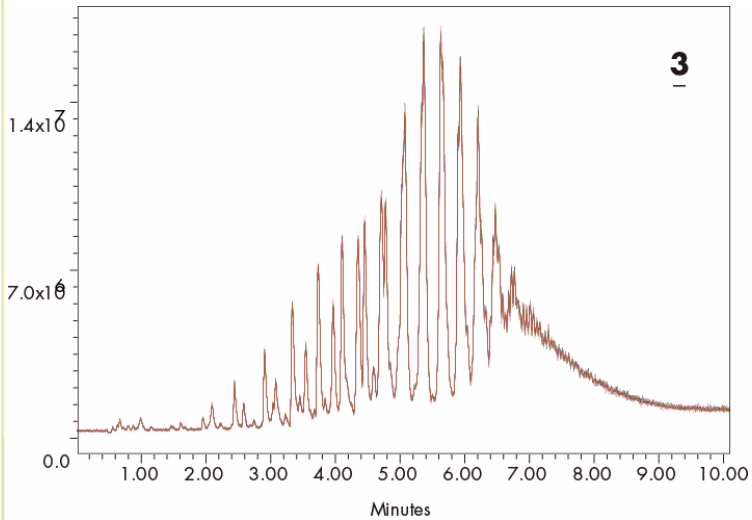


図3はサンプル3のESI(ポジティブ検出)でのTICクロマトグラムです。8回注入したものを重ね書きしています。とても再現性の良いデータとなっています。MS検出器ではELSDでは得ることのできない分子量情報も得ることができます。

図4. サンプル3に含まれるピークのマススペクトル

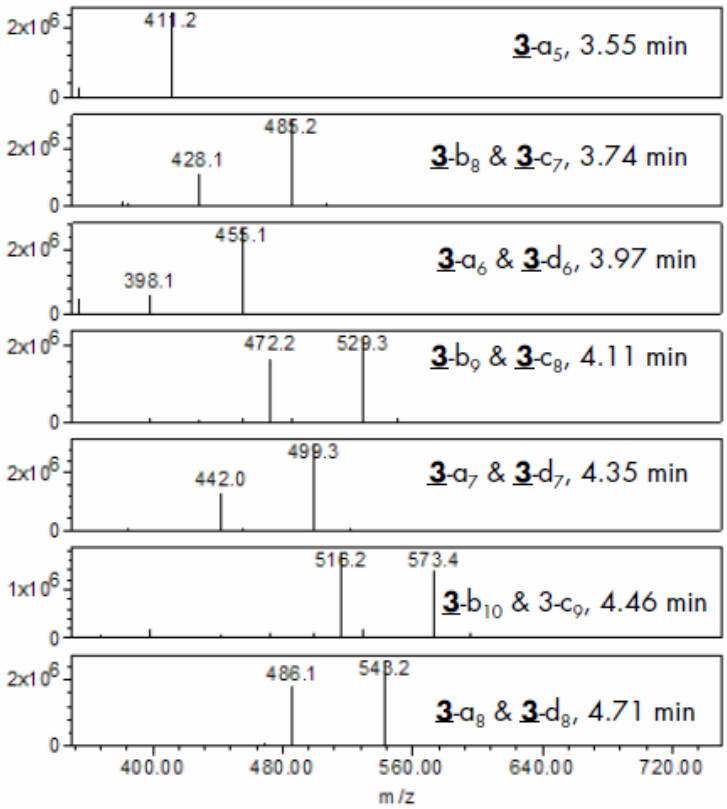


図4はサンプル3のピークのマススペクトルです。44Da（エチレンオキサイド）の差で、4つのシリーズのポリマーが検出されています。サンプル3はトリブロックポリエーテルアミン（PO/EO/PO）なので、その構造は次のように推定されます。

3-ax=$NH_2CH(CH_3)CH_2$-$(OCH_2CH_2)x$-$[OCH_2CH(CH_3)]_2NH_2$;
x=5; m/z=411, x=6; m/z=455, x=7; m/z=499, x=8; m/z=543

3-bx=$NH_2CH(CH_3)CH_2$-$(OCH_2CH_2)x$-$OCH_2CH(CH_3)NH_2$;
x=8; m/z=485, x=9; m/z=529, x=10; m/z=573

3-cx=$HOCH_2CH_2$-$(OCH_2CH_2)x$-$OCH_2CH(CH_3)NH_2$;
x=7; m/z=428, x=8; m/z=472, x=9; m/z=516

3-dx=$HOCH(CH_3)CH_2$-$[-OCH_2CH_2)x$-$OCH_2CH(CH_3)NH_2$;
x=6; m/z=398, x=7; m/z=442, x=8; m/z=486

分子量2000以上のポリエーテルアミンの分析には、ACUITY UPLC™ と飛行時間型質量分析計（TOF）LCT Premier XEによる構造解析が有用です。

まとめ

Waters ACQUITY UPLC™/ELSD/ZQ2000システムはポリエーテルアミンの迅速な識別と同定のための優れたツールです。ELSDとMSのマルチ検出システムによって、ELSDによるポリマーのクロマトグラムのパターン識別とMSによるポリマーの化学構造情報を同時に得ることができます。この手法はポリエーテルアミンを含む製品の品質管理やトラブルシューティングだけでなく、製品開発時の反応モニタリングシステムとしても有効です。

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