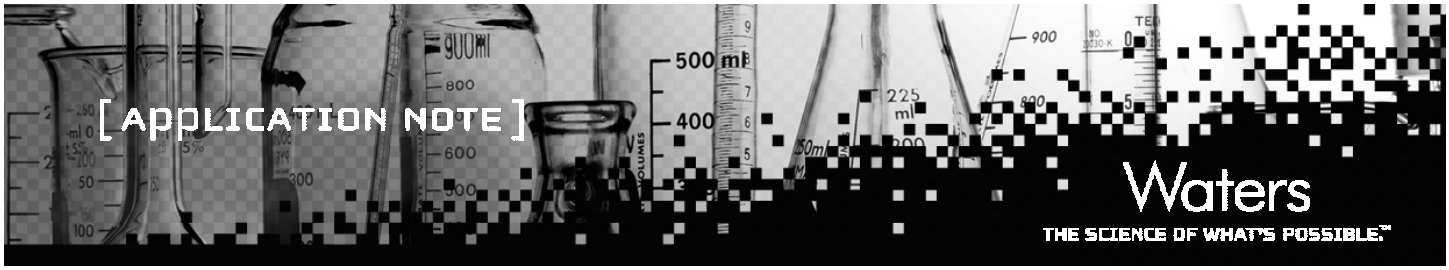
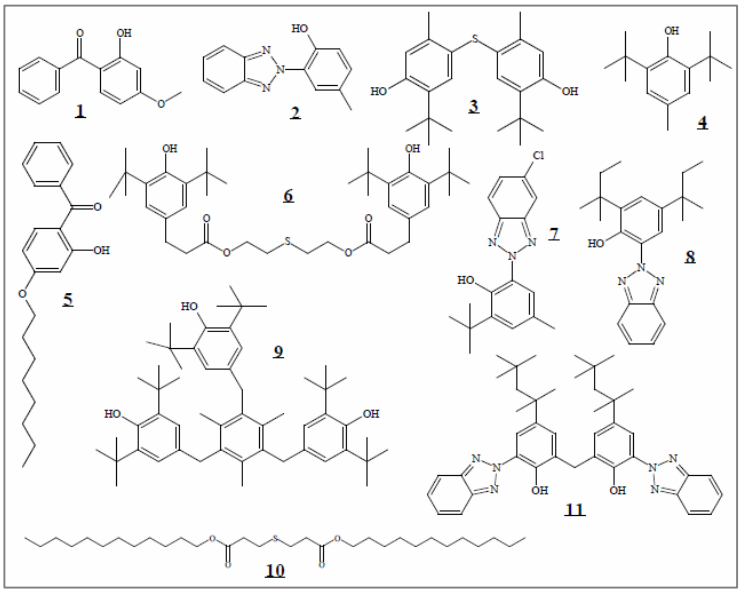


No. 720002378J

ACQUITY UPLC®/SQDシングル四重極型MS検出器による高分子添加剤の高速分析

概要

典型的な高分子添加剤には、光安定剤・熱安定剤・UV吸収剤・抗酸化剤・フィラー・可塑剤・バイオサイド・着色剤・離型剤などがあります。これらはポリマー樹脂の製造工程において使用され、製品の品質を改善するために利用されます。したがって品質管理の一部として添加剤の分析法はとても重要であるといえます[1)-5)]。近年の研究では、いくつかの添加剤に発ガン性やエストロゲン作用が認められたという報告があります[6)-8)]。食品や医薬品の包装、環境に暴露される製品に用いられる添加剤に関しては正確で信頼性の高い分析法が必要です。
これら高分子添加剤のHPLC分析法は従来20分から40分を要していました[9)-13)]。このアプリケーションノートでは、Waters ACQUITY UPLC®/シングル四重極MS検出器SQDを用いて添加剤11化合物を分析した結果について説明します。ACQUITY UPLC®テクノロジーによって分析時間の短縮化・高感度化が可能になり、シングル四重極MS検出器を用いることによって未知化合物に関しても同定につながる情報を得ることができます。このソリューションは品質管理とトラブルシューティングを目的として分析を行うラボにおいて特に有用であると考えられます。



分析条件

LC条件
装置　：ACQUITY UPLC®
カラム　：ACQUITY BEH C18 1.7μm 2.1x 50 mm
カラム温度　：60 ℃
移動相A　：水
移動相B　：メタノール
流速　：0.8 mL/min
注入量　：2μL
グラジエント条件　：50%B→100%B(2分)→100%B(3分)

MS条件
装置　：ACQUITY SQD シングル四重極MS検出器
イオン化　：大気圧化学イオン化法(APCI)
ポジティブ&ネガティブ
コロナ電圧　：5μA
コーン電圧　：+30V、+50V　-30V、-70V
エクストタクター　：+3V　-3V
プローブ温度：500℃
脱溶媒ガス　：700L/hr
コーンガス　：20L/hr
ソース温度　：150℃
取り込み範囲：m/z 100-780
ソフトウエア　：MassLynx 4.1

1.Lowlite 20[131-57-7]
2.Tinuvin P[2440-22-4]
3.Lowinox TBM6[96-69-5]
4.BHT[128-37-0]
5.Chimassorb 81[1843-05-6]
6.Irganox 1035[41484-35-9]
7.Tinuvin 326[3896-11-5]
8.Tinuvin 328[25973-55-1]
9.Irganox 1330[1709-70-2]
10.Irganox PS800[123-28-4]
11.Lowlite 36[103597-45-1]

1-3,5,6はアセトニトリルに溶解、4,7-9はアセトニトリル/DMSO(50/50)に溶解、10はアセトンに溶解、11はトルエンに溶解し原液を作成しました。これらをアセトニトリルで希釈し、20ppmの試料を調整しました。

ACQUITY UPLC® /SQDシステム

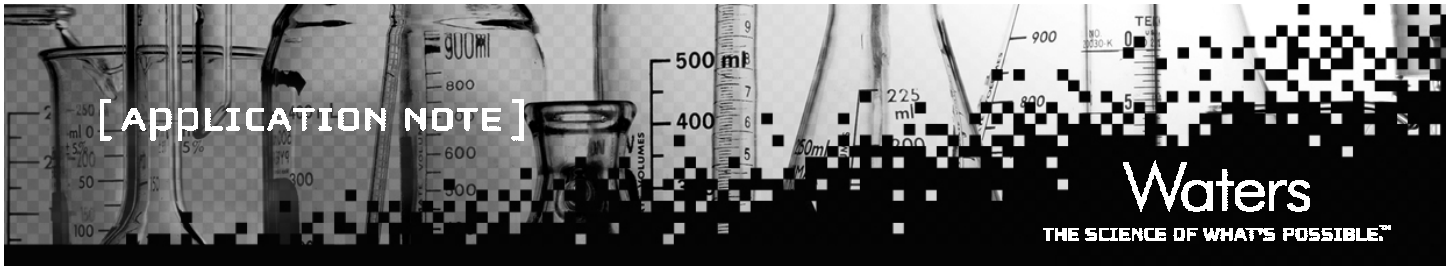


図1. 添加剤のTICクロマトグラム；APCIフルスキャンモード

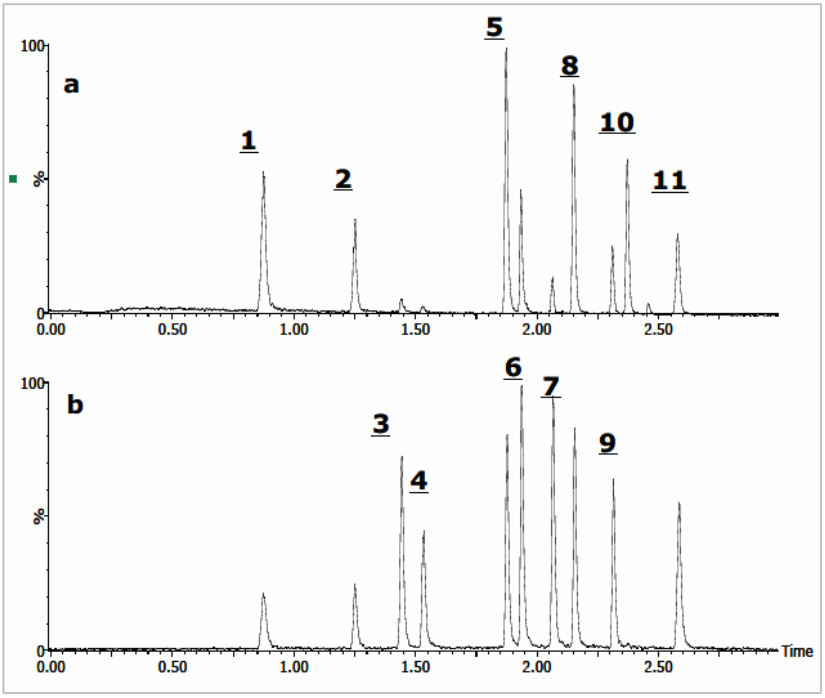


図1に添加剤11化合物のTICクロマトグラムを示します。測定時間3分以内に全11成分が分離・検出できています。ACQUITY UPLC®/SQDとACQUITY BEHカラム2.1x50mmを使用しています。シングル四重極MS検出器は高速スキャン(10,000amu/sec)と高速ポジティブ・ネガティブ切り替え(20msec)が可能なので、ACQUITY UPLC®によって分離された幅の狭いシャープなピークを十分なデータポイント数で捉えることができます。添加剤**1,2,5,8,11**はポジティブ検出で、**3,4,6,7,9**はネガティブ検出でより感度良く検出されています。化合物**10**はポジティブ検出のみで観測されています。
移動相条件として水/アセトニトリル系と水/メタノール系を検討し、いずれの場合にも11化合物を分離できましたが、より高いMS検出感度が得られるメタノール系の移動相条件を選びました。水/メタノール系は水/アセトニトリル系に比べてカラム圧力が高くなりますが、耐圧性の高いACQUITY UPLC®システムではこの条件を無理なく採用することができます。

表1. 添加剤の溶出時間とm/z

ID	Ret. Time (minute)	Compound	$[M+H]^+$	$[M-H]^-$
1	0.89	Lowilite 20	229.1	
2	1.26	Tinuvin P	226.1	
3	1.44	Lowinox TBM6		357.2
4	1.53	BHT		219.2
5	1.88	Chimassorb 81	327.2	
6	1.94	Irganox 1035		641.4
7	2.07	Tinuvin 326		314.1
8	2.16	Tinuvin 328	352.2	
9	2.31	Irganox 1330		773.6
10	2.38	Irganox PS 800	515.4	
11	2.59	Lowilite 36	659.4	

表1には添加剤の溶出時間とMS検出で観測される$[M+H]^+$と$[M-H]^-$をまとめました。今回使用したAPCI条件下では顕著なフラグメンテーションは起こらず、容易にこれらの分子量に関係する情報を得ることができました。

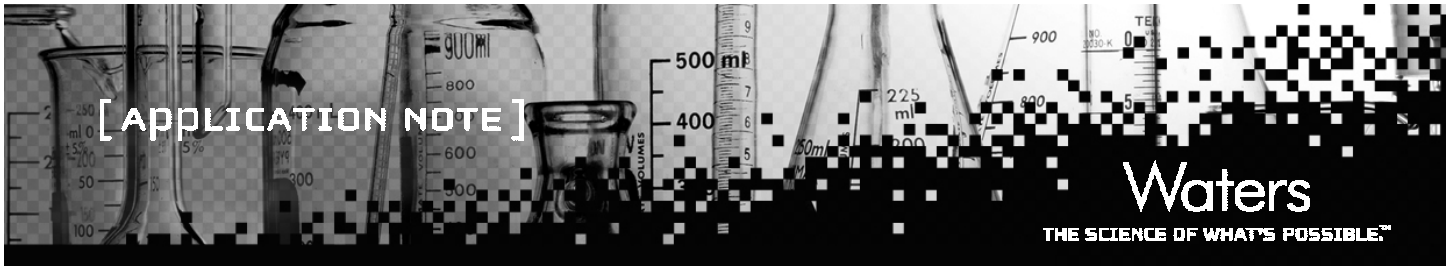


図2. 添加剤のポジティブ検出ーマススペクトル

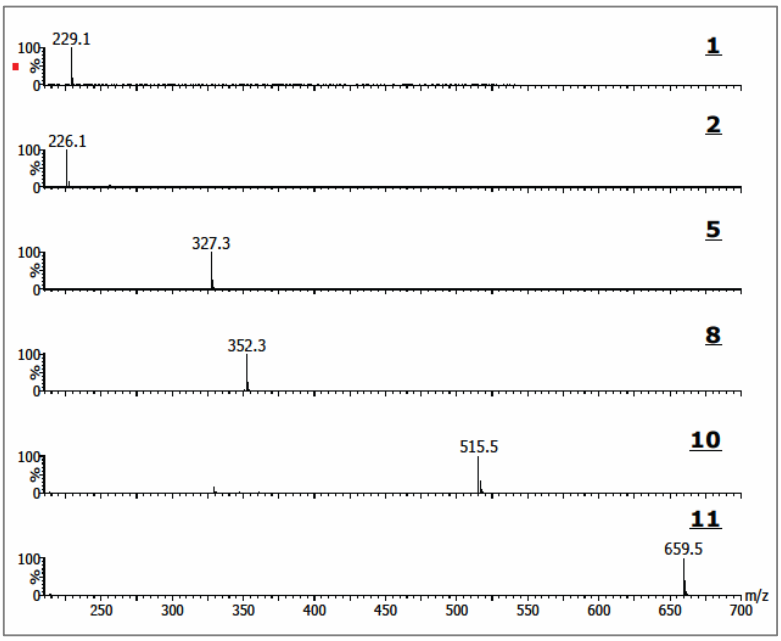


図2に添加剤のポジティブモードにおけるマススペクトルを示します。低コーン電圧条件において$[M+H]^+$が強く観測されています。

図3. 添加剤のネガティブ検出ーマススペクトル

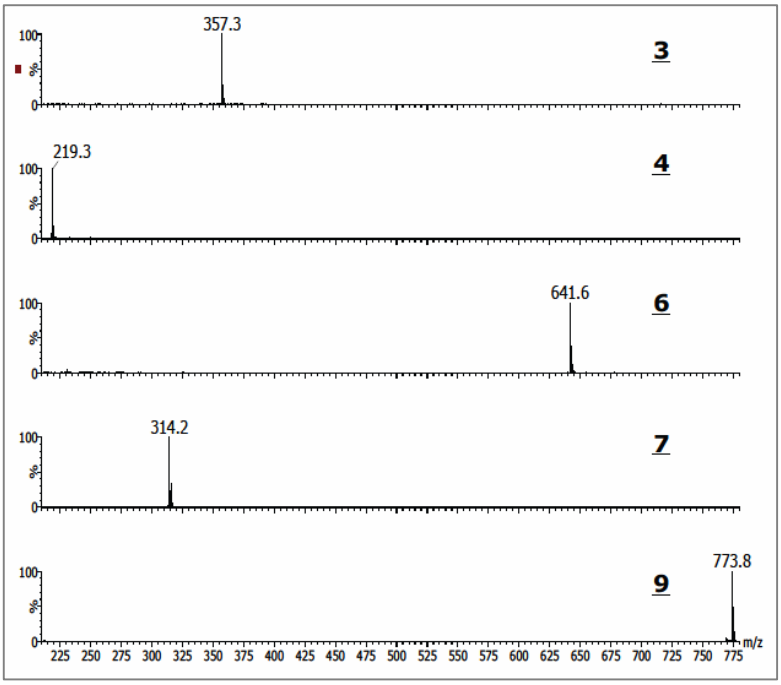


図3にはネガティブモードにおけるマススペクトルを示します。

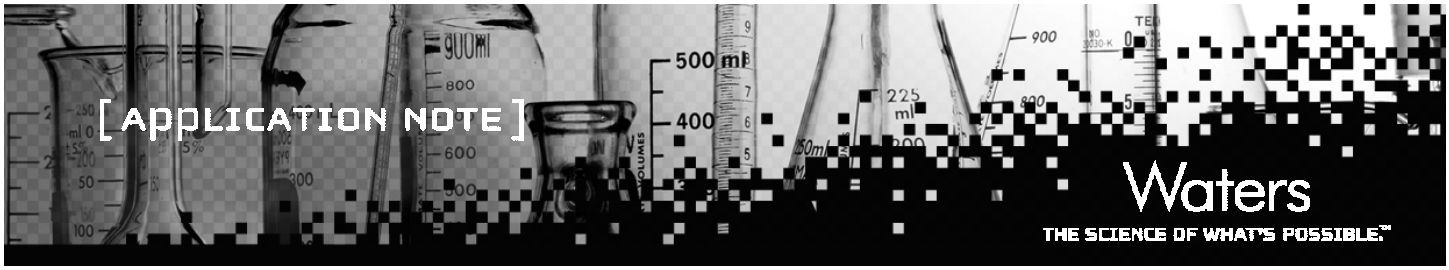
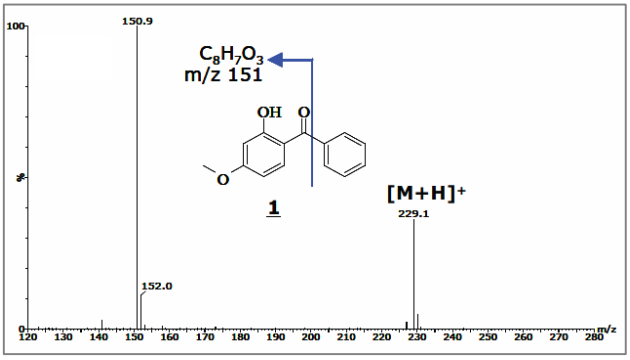
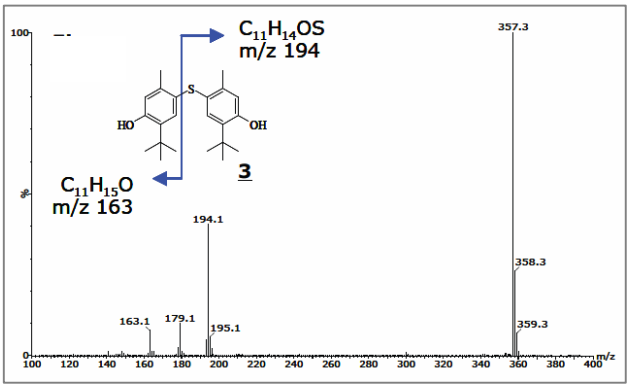
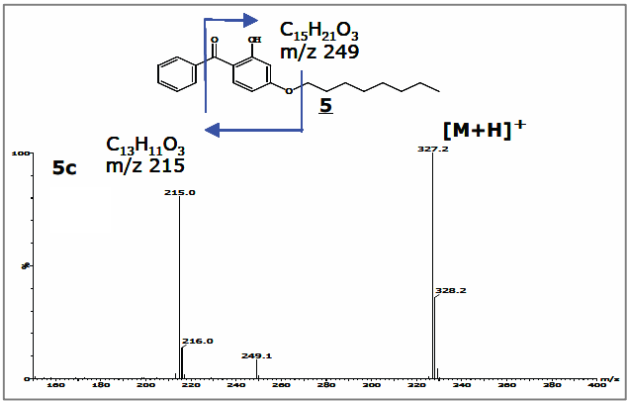


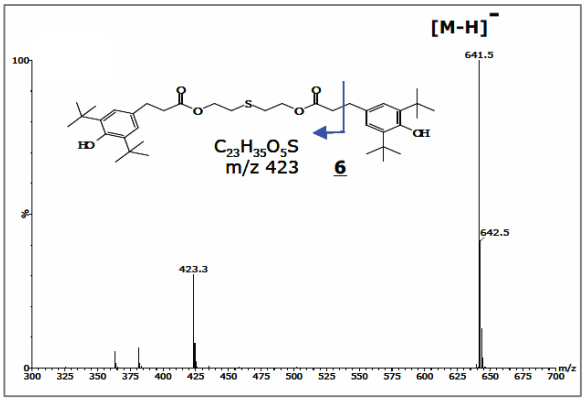
図4. 1,5,10のマススペクトル(コーン電圧50V)と3,6のマススペクトル(コーン電圧-70V)

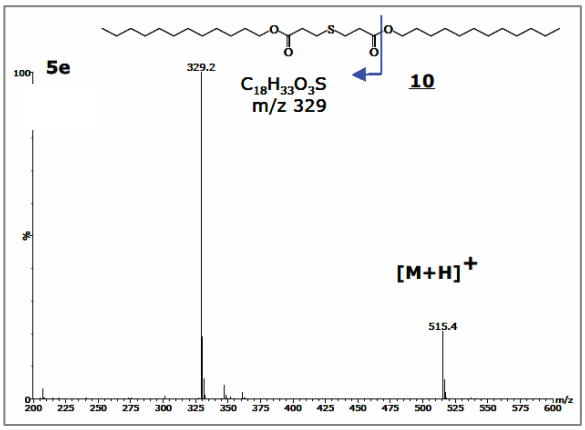






APCI法では、コーン電圧を高くすることによってフラグメンテーションを起こすことが可能です。図4にはコーン電圧を50V(ポジティブ)、-70(ネガティブ)に変更し、測定したマススペクトルを示します。これらの情報は構造の確認に役立ちます。





参考文献

1. C Block, et al., Polymer Degradation and Stability. 91: 3163-3173, 2006.
2. S T Hsiao, et al., J. Chin. Chem. Soc. 48: 1017-1027, 2001.
3. P J Lee, et al., ACQUITY UPLC with PDA and ELS Detection: Polymer Additives, Waters Corporation, Application Note No. 720001881EN, 2006.
4. P J Lee, et al., ACQUITY UPLC/PDA: UV Filter Agents and Preservatives, Waters Corporation, Application Note No.720001770EN, 2006.
5. K YU, et al., LCGC. 18: 162-178, 2000.
6. K Bentayeb, et al., Anal Bioanal Chem. 388: 1031-1038, 2007.
7. H Y Shen, Talanta. 66: 734-730, 2005.
8. K Kato, Anal Chem.77: 2985-2991, 2005.
9. L Coulier, et al, J. Chromatogr A. 1062 : 227-238, 2005.
10. D Munteanu, et al, Chromatographia. 23: 7-14, 1987.
11. M Ashraf-khorassani, et al, J Chromatogr A. 995: 227-232, 2003.
12. J M Plankeele, et al, The Utility of Evaporative Light Scattering Technique in Polymer Additive Detection, Waters Corporation, Application Note No. 72000959EN, 2004.
13. S Bullock, LC-GC, The Application Notebook, 51: February, 2006.

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™
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