コンパクト四重極型質量分析計及びPDA検出器を用いた合成高分子用添加剤スペクトルデータベースによる同定法の確立

江崎達哉・○一木満貴子・山田光一郎・新堂幸子
日本ウォーターズ株式会社

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

INTRODUCTION

近年、高分子材料分野における製品開発や品質保証の観点から、材料中の添加剤など微量物質の品質への影響を把握することが課題となっている。これらの化合物を正確に同定するためにフォトダイオードアレイ(PDA)検出器を使用したUVスペクトルのマッチングなどが利用されているが、基本構造が類似している化合物では正確に識別できない場合がある。その際に有用なのは質量分析計を用いたMSスペクトルによる同定であるが、LC用光学検出器と比較して複雑なチューニング、煩雑な解析操作が要求されることが多い。ウォーターズでは、複雑なチューニング、イオン化条件の最適化及び煩雑な解析操作を必要としない四重極型質量分析計(ACQUITY QDa)を開発した。今回、この光学検出器と同等のサイズおよび容易な操作性で分子量関連情報を取得することが可能なコンパクト四重極型質量分析計と、PDA検出器を併せて使用することで化合物同定能が向上、さらにUV吸収を持たない化合物の検出、より高感度な検出が容易となったので報告する。本報告では、高分子用添加剤の分析におけるデータベースを用いたピーク同定の有効性について紹介する。

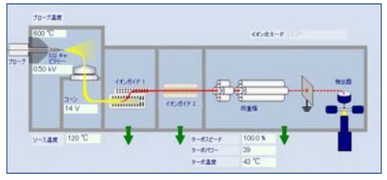


Figure 1. ACQUITY QDa検出器内部構造概略図

METHODS

1.LC/MS

LC部にはWaters社製 ACQUITY H-Classを用い、分離条件検討にはACQUITY UPLCカラムを用いた。カラムについてはC18、C8、Phenylなど種々の官能基について検討を実施、最も各成分の分離が良好であったPhenylカラムを採用した。最終的なLC条件を以下に示した。

-LC条件-

- カラム： ACQUITY UPLC BEH Phenyl 1.7um、2.1x100mm
- カラム温度：50℃
- 移動相 A： 100mM 重炭酸アンモニウム水溶液（2.5% NH_4OH 含有）
  B： アセトニトリル
  C： 水
- グラジエント

時間	%A	%B	%C	%D	曲線
0.00	3.0	45.0	52.0	0.0	
15.00	3.0	94.0	3.0	0.0	6
18.00	3.0	45.0	52.0	0.0	1

- 流速： 0.6mL/min.
- PDA検出器：取り込み波長範囲；200~400nm（抽出波長；220nm）
- 分析時間： 18分（カラム平衡化含むサイクルタイム）

MS部にはACQUITY QDa検出器を使用した。ACQUITY QDa検出器は光学検出器と同等のサイズとコンパクトでありながら質量分析計としての機能を十分有しており、さらに一般的な質量分析計で要求される複雑なチューニングやイオン化条件の最適化などを実施せずに分子量関連情報が取得できる「クロマトグラファーのためのMS検出器」である。測定条件を以下に、検出器内部概略図をFig.1に示した。

-MS条件-

- 脱溶媒ガス温度 ：600℃

ファンクション	極性	キャピラリ電圧 (kV)	コーン電圧 (V)	マス範囲 (Da)
MS スキャン	ポジティブ	1.5	15	200-1,220
MS スキャン	ネガティブ	0.8	15	200-800

2. 合成高分子用添加剤の分離検討及びスペクトルデータベースの構築

Table.1に記載した添加剤32成分について分離条件の検討を行った。
最終条件にて得られたUV及びMSスペクトルをソフトウェア内に登録、合成高分子用添加剤データベースを構築した。

Table 1. 合成高分子用添加剤標準品一覧

	成分名	Rt(min)	UV	検出m/Z	検出イオン		成分名	Rt(min)	UV	検出m/Z	検出イオン
1	SanolLS744	1.7		262.2	M+H	18	Tinuvin120	8.7		439.3	M+H
2	TinuvinP	2.4		224.1	M-H	19	Tinuvin234	8.8		448.3	M+H
3	Irganox1222	2.5		357.2	M+H	20	Irganox1035	9.2		660.5	M+NH4
4	Tinuvin292_1	3.7	x	370.3	M+H	21	Tinuvin1577FF	9.4		426.3	M+H
5	SanolLS770	4.2	x	481.5	M+H	22	Tinuvin928	9.7		442.3	M+H
6	SanolLS440	4.8		436.4	M+H	23	Irganox259	9.8		656.6	M+NH_4
7	Irganox245	5.0		604.5	M+NH_4	24	Tinuvin144	10.7		685.7	M+H
8	IrganoxMD1024	5.4		570.5	M+NH_4	25	Irganox3114	11.1		801.6	M+NH_4
9	Irganox1098	6.0		637.6	M+H	26	SanolLS2626	11.2		722.7	M+H
10	Tinuvin329	6.4		324.2	M+H	27	Irganox565	12.5		589.5	M+H
11	Irganox1081	6.7		357.2	M-H	28	Irgafos168_Oxi	12.7		663.6	M+H
12	Tinuvin292_2	6.8	x	509.4	M+H	29	Irganox1076	12.7		529.5	M-H
13	Tinuvin326	7.0		314.0	M-H	30	Irganox1330	12.9		792.7	M+NH_4
14	Tinuvin510	7.2		340.2	M+H	31	Irganox1010	13.3		1195.1	M+NH_4
15	Tinuvin320	7.4		324.2	M+H	32	Irgafos168	13.5		647.6	M+H
16	Tinuvin327	8.4		356.2	M-H	33	Tinuvin152	13.9		757.8	M+H
17	Tinuvin328	8.5		352.2	M+H	34	Tinuvin123	14.7	x	737.8	M+H

3. サンプルの抽出

今回の検討では、超臨界流体抽出(SFE)システムを用い、ポリプロピレン製の汎用袋をサンプルとして処理した。得られた抽出液をサンプルとし、添加剤の同定まで実施した。SFEシステムでは時間のかかるソックスレー抽出やオリゴマー残留のある再沈法と比較し、抽出時間は30分と短時間であり、オリゴマーなどは選択的に除去可能であった。

抽出条件

- モディファイア ：メタノール (20%)
- 流速 ：10mL/min.
- 温度 ：60℃
- ABPR圧力 ：200Bar
- 抽出時間 ：30分
- メイクアップ溶媒 ：アセトン (1.5mL/min.)

4. スペクトルデータベースによるサンプル中の添加剤の同定

3.で得られた抽出試料について、確立した条件にて分析、Empowerソフトウェア内に構築したスペクトルデータベースによる同定を実施した。

RESULTS

1. 合成高分子用添加剤の分離

Fig.2に最終条件で得られたUV及びMSクロマトグラムを示した。分析時間15分でUV吸収を有さない化合物を含む添加剤32成分の一斉スクリーニング分析法確立した。本条件では全成分を完全分離し、検出することが可能であった。

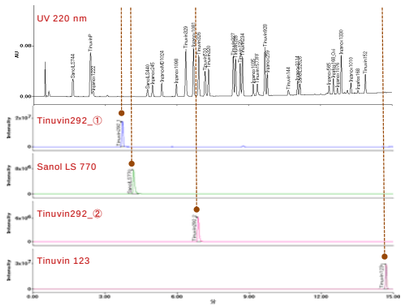


Figure 2. 添加剤混合標準品32成分の分離

また、Empowerソフトウェアでの解析ではUVデータを解析することでピークの保持時間と併せて質量情報を表示させることができる。さらに、【質量分析ウィンドウ】画面では各ピークのUV/MSスペクトルも表示可能である(Fig.3)。スペクトルはピーク頂点だけでなく、ピークの開始、終了付近の情報も表示(ピーク純度表示)させることができるため、共溶出の有無確認も可能である。これらの機能は分離条件検討時のピークアサインには非常に有効である。

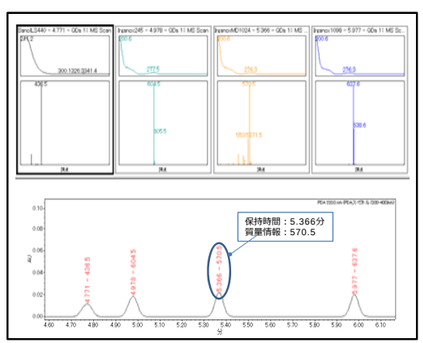
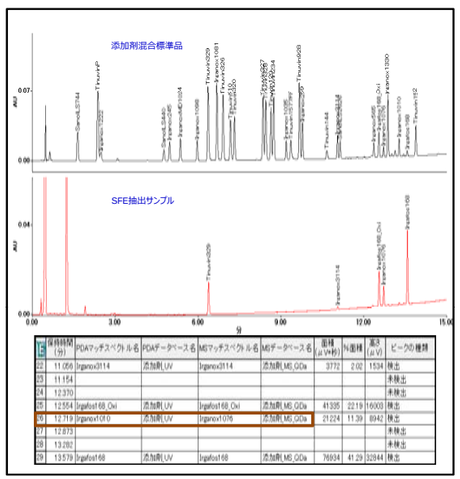


Figure 3. Empowerソフトウェア：【質量分析ウィンドウ】

2. スペクトルデータベースによるサンプル中の添加剤の同定

添加剤混合標準品とSFE抽出サンプルのUVクロマトグラム及びスペクトルデータベース検索結果テーブルをFig.4に示した。スペクトルデータベース検索では、UVクロマトグラムから得られたピークを解析することでUV、MS両方のスペクトルデータベース検索を実行することが可能である。今回の結果では構造が類似している添加剤について、UVスペクトルデータベース検索では異なる添加剤を検索結果として表示する誤同定がおきたが、MSスペクトルデータベースをさらに考慮することで、質量情報が反映され、正確な成分名を検索結果として得ることができた。



ID	保持時間 (分)	PDAマッチスペクトル名	PDAデータベース名	MSマッチスペクトル名	MSデータベース名	面積 (μV*分)	N面積	高さ (μV)	ピークの種類
22	11.056	Irganox3114	添加剤UV	Irganox3114	添加剤_MS_QDa	3772	2.02	1534	検出
23	11.154								未検出
24	12.370								未検出
25	12.554	Irgafos168_Oxi	添加剤UV	Irgafos168_Oxi	添加剤_MS_QDa	41335	22.19	16003	検出
26	12.719	Irganox1076	添加剤UV	Irganox1076	添加剤_MS_QDa	21224	11.39	8942	検出
27	12.873								未検出
28	13.280								未検出
29	13.579	Irgafos168	添加剤UV	Irgafos168	添加剤_MS_QDa	76934	41.29	32944	検出

Figure 4. SFE抽出サンプルのUVクロマトグラム及びUV/MSスペクトルデータベース検索結果

CONCLUSION

今回、コンパクト四重極型質量分析計：ACQUITY QDa検出器を用い、添加剤32成分に関して分離・検出条件を確立、UV/MSスペクトルデータベースを構築し、実際の製品抽出物に適用した。その結果としてUVスペクトルでの化合物同定の有効性を確認できたが、MSスペクトル同定結果もあわせて反映されることで、より信頼性の高いスクリーニングが可能となった。煩雑なチューニングやキャリブレーションなどが不要なQDa検出器と容易な操作で質量情報を確認できるEmpowerソフトウェアを使用することで多成分の分離条件確立の効率化も図ることができた。

本システムを使用した化合物のスペクトルデータベースによる化合物同定は今回報告した高分子材料分野以外にも、製薬、食品、環境等様々な分野への適用が可能であると考える。

TO DOWNLOAD A COPY OF THIS POSTER, VISIT WWW.WATERS.COM/POSTERS

©2015 Waters Corporation MKT16177