

シングル四重極 LC/MS によるポリマー添加剤の一斉分析 ～NIST MS Search カスタムライブラリの作成とライブラリサーチ～



Authors

林 慶子
内藤 厚子
澤田 浩和

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

ポリマー添加剤は、ポリマー樹脂の加工や製品の安定化のために不可欠です。複数のポリマー添加剤を複合的に用いて、製品の機能性を向上させます。そのためポリマー製品の特性解析を行う際には複数のポリマー添加剤を同時に分離・検出し定性できる測定手法が望まれます。

添加剤などの定性分析にはライブラリサーチが有効です。あらかじめ既知の標準試料の分析結果をもとにマススペクトルライブラリを作成しておき、実試料分析時にライブラリサーチを行うことで、未知試料に既知化合物が存在したかを簡単に調べることが可能になります。

本アプリケーションノートではポリマーの添加剤として用いられている化合物類を HPLC で分離し、シングル四重極 LC/MS で検出しました。標準試料から得られたマススペクトルから、NIST MS カスタムライブラリを作成しました。

実試料としてポリプロピレンフィルムの THF 浸出液を測定し、作成したライブラリからライブラリサーチを行いました。

Key words： ポリマー添加剤、マススペクトルライブラリ、シングル四重極 LC/MS

システム

システム

1260 Agilent Infinity II HPLCシステム
1260 Infinity II クォータナリポンプ (G7111B)
1260 Infinity II マルチサンプラ (G7167A)
1290 Infinity II カラムコンパートメント(G7116A)
1260 Infinity II ダイオードアレイ検出器 (G7115A)
Agilent InfinityLab LC/MSD (G6125CW)
OpenLAB CDS 2.3, NIST 17 MS Search 2.3

分析条件

化合物

表1. 一斉分析に供した化合物と組成

| 化合物名 | 組成 | Mass |
|-----------------|-------------|------|
| Octabenzone | C21H26O3 | 326 |
| Drometrizole | C13H11N3O | 225 |
| Bumethizole | C17H18ClN3O | 315 |
| Octrizole | C20H25N3O | 323 |
| Tinuvin 328 | C22H29N3O | 351 |
| Tinuvin 120 | C29H42O3 | 438 |
| Sumisorb TM-061 | C22H44N4O | 380 |
| Irganox 1330 | C54H78O3 | 775 |
| Irganox 3114 | C48H69N3O6 | 784 |
| Irganox 1010 | C73H108O12 | 1177 |
| Irganox 1076 | C35H62O3 | 530 |
| Irgafos 168 | C42H63O3P | 646 |
| Biscotrizole | C41H50N6O2 | 658 |
| Tinuvin234 | C30H29N3O | 447 |
| Sanol LS770 | C28H52N2O4 | 480 |
| Santanox | C22H30O2S | 358 |
| Sanol LS 2626 | C45H71NO6 | 722 |
| LA-57 | C44H78N4O8 | 791 |
| IrganoxMD1024 | C34H52N2O4 | 552 |
| Irganox 1098 | C40H64N2O4 | 636 |
| Cyanox 1790 | C42H57N3O6 | 699 |
| AO23 | C56H94O4S3 | 927 |
| AO80 | C43H64O10 | 740 |
| Seenox 412S | C65H124O8S4 | 1161 |
| PEP-36 | C35H54O6P2 | 632 |
| ANTAGE MB | C7H6N2S | 150 |

試料調製

標準試料

各 10 mg/LになるようTHFで溶解し、一斉分析用混合試料としました。Sumisorb 200及び300は100 mg/L標準試料を作成しました。

実試料

PPフィルムを細断しTHFに浸漬した抽出液を試料としました。

測定条件

表2. HPLCパラメータ

| HPLC | |
|--------|---|
| 移動相A | 100 mM 重炭酸アンモニウム + 0.25% NH ₄ aq |
| 移動相B | 超純水 |
| 移動相C | メタノール |
| 移動相D | THF |
| 流速 | 0.4 mL/min |
| グラジエント | グラジエントテーブル参照 |
| 注入量 | 3 µL |
| カラム | Poroshell HPH-C8, 3.0 x 150 mm, 2.7 µm |
| カラム温度 | 40°C |
| UV | 210/4 nm, 254/4 nm (reference off) |
| ランタイム | 25分 (ポストラン: 5分) |

表3. MSパラメータ

| min | 移動相A | 移動相B | 移動相C | 移動相D |
|-----|------|------|------|------|
| 0 | 10 | 40 | 30 | 20 |
| 0.5 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| 15 | 10 | 0 | 30 | 60 |

表4.グラジエントテーブル

| MSD | |
|---------|---------|
| イオン源 | ESI |
| ガス温度 | 350°C |
| ガス流速 | 6 L/min |
| ネブライザ圧 | 50 psi |
| キャピラリ電圧 | 2500 V |

結果

一斉分析クロマトグラムとカスタムライブラリ作成

表5に、各化合物に振り当てた通し番号、化合物名、観測されたイオン及びビオン種を示します。図1に10 mg/L混合試料による一斉分析のクロマトグラムを示しました。クロマトグラムピーク上に、溶出時間及び表5にある各化合物番号を示します。

この分析から得られたマススペクトルをNIST MSライブラリサーチプログラムに転送し、カスタムライブラリを作成しました。OpenLAB 2.3ソフトウェアにおけるIrganox 1010のマススペクトルを図2に示しました。マススペクトル画面を右クリックすることにより、NIST MSサーチ2.3へのメニューが出現し、ライブラリへの登録・編集やライブラリサーチを行うことができます。

NIST MSサーチ2.3でカスタムライブラリを作成したときの画面例を図3に示しました。作成したカスタムライブラリを使用して実試料から既知化合物を検索するときのライブラリ検索設定を図4に示しました。

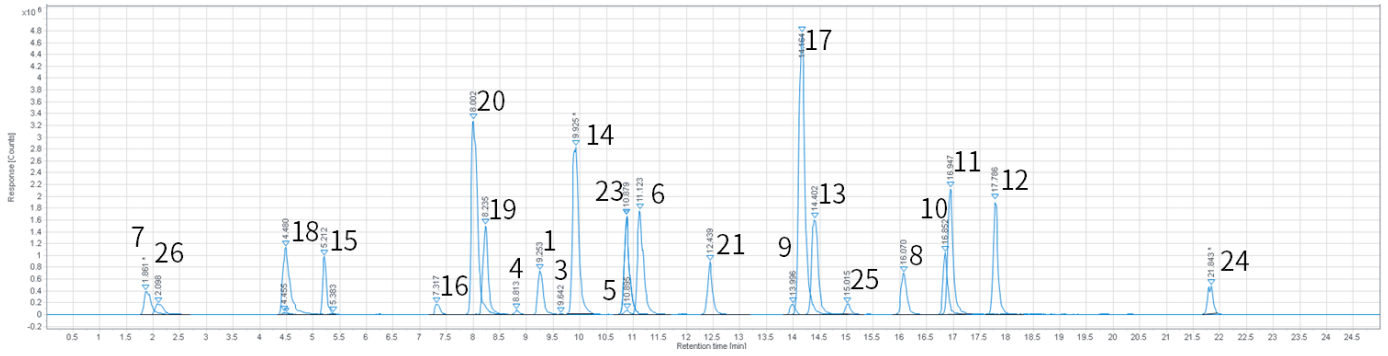


図1. ポリマー添加剤一斉分析のクロマトグラム(10 mg/L, TIC)

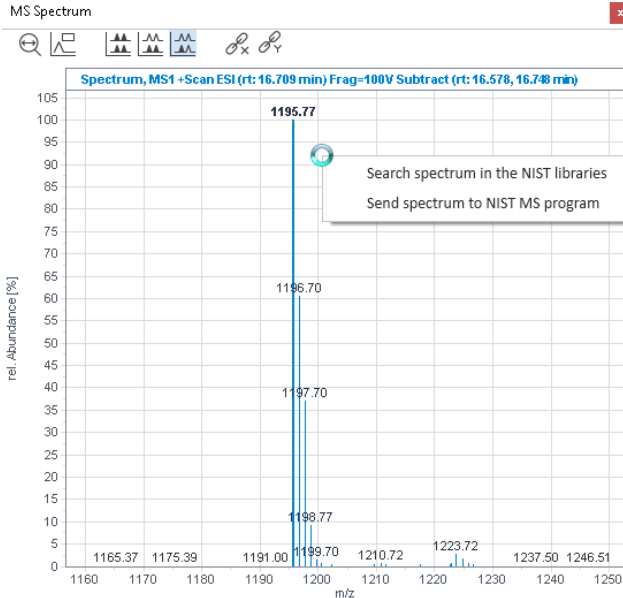


図2. Irganox 1010のマススペクトルとNISTライブラリ関連メニュー

Processing Method

- Identification
 - Calibration
 - Spectra
 - Automatically search TIC peaks
 - MS Library: C:\NIST\DEMO\MSS\SEARCH\polymer-additives
 - Maximum number of hits returned: 5
 - Minimum spectrum match score: 500
- System Suitability
 - Properties
 - Column
- MS Library Search
 - Properties
- Reports
 - Injection Report
- Tools
 - Custom Calculation
 - Post Processing Plugins

図4. ライブラリサーチ設定画面 (解析メソッド内)

表5. 本分析で観測されたイオンとイオン種

| | 化合物名 | m/z | イオン種 |
|----|-----------------|------|-----------------------------------|
| 1 | Octabenzene | 327 | [M+H] ⁺ |
| 2 | Drometrizole | 226 | [M+H] ⁺ |
| 3 | Bumethizole | 316 | [M+H] ⁺ |
| 4 | Octrizole | 324 | [M+H] ⁺ |
| 5 | Tinuvin 328 | 352 | [M+H] ⁺ |
| 6 | Tinuvin 120 | 439 | [M+H] ⁺ |
| 7 | Sumisorb TM-061 | 381 | [M+H] ⁺ |
| 8 | Irganox 1330 | 793 | [M+NH ₄] ⁺ |
| 9 | Irganox 3114 | 802 | [M+NH ₄] ⁺ |
| 10 | Irganox 1010 | 1195 | [M+NH ₄] ⁺ |
| 11 | Irganox 1076 | 549 | [M+NH ₄] ⁺ |
| 12 | Irgafos 168 | 648 | [M+H] ⁺ |
| 13 | Biscotrizole | 659 | [M+H] ⁺ |
| 14 | Tinuvin234 | 448 | [M+H] ⁺ |
| 15 | Sanol LS770 | 482 | [M+H] ⁺ |
| 16 | Santanox | 359 | [M+H] ⁺ |
| 17 | Sanol LS 2626 | 723 | [M+H] ⁺ |
| 18 | LA-57 | 396 | [M+2H] ²⁺ |
| 19 | IrganoxMD1024 | 571 | [M+NH ₄] ⁺ |
| 20 | Irganox 1098 | 638 | [M+H] ⁺ |
| 21 | Cyanox 1790 | 718 | [M+NH ₄] ⁺ |
| 22 | AO23 | 944 | [M+NH ₄] ⁺ |
| 23 | AO80 | 758 | [M+NH ₄] ⁺ |
| 24 | Seenox 412S | 1179 | [M+NH ₄] ⁺ |
| 25 | PEP-36 | 633 | [M+H] ⁺ |
| 26 | ANTAGE MB | 151 | [M+H] ⁺ |

NIST MS Search 2.3 - [Librarian]

File Search View Tools Options Window Help

Search m/z

| # | Src. | Name |
|----|------|-------------------|
| 1 | L | MS1 +Scan ESI (t: |
| 2 | po | Sumisorb 200 |
| 3 | po | Sanol LS770 |
| 4 | po | Irganox 1330 |
| 5 | po | Sumisorb 300 |
| 6 | po | AO23 |
| 7 | po | PEP-36 |
| 8 | po | Sumisorb 340 |
| 9 | po | Irganox 3114 |
| 10 | po | Irganox 1330 |
| 11 | po | AO 80 |
| 12 | po | Sanol LS 2626 |
| 13 | po | Cyanox 1790 |
| 14 | po | Adekastab LA31 |
| 15 | po | Irgafos 168 |
| 16 | po | Irganox 1098 |
| 17 | po | IrganoxMD1024 |
| 18 | po | Irganox 1076 |
| 19 | po | Sanol LS770 |
| 20 | po | Tinuvin234 |
| 21 | po | Sumisorb 400 |
| 22 | po | LA57 |
| 23 | po | Sumisorb TM-061 |
| 24 | po | Sumilizer WXR |
| 25 | po | Sumisorb 350 |
| 26 | po | Sumisorb 130 |
| 27 | po | Sumisorb 300 |
| 28 | po | Sumisorb 200 |
| 29 | po | ANTAGE MB |
| 30 | po | Irganox 1010 |

Plot: 449

Formula: C₃₀H₂₉N₃O

Name: Tinuvin234

Exact Mass: 447.231062

10 largest peaks: 449, 999, 450, 358, 451, 55, 494, 21, 495, 8, 662, 5, 918, 4, 448, 3, 919, 3, 487, 2

Synonyms: no synonyms.

For Help, press F1

図3. MS カスタムライブラリ画面例

実試料の分析とライブラリ検索

次に実試料を分析し、そのクロマトグラムを図5に示しました。クロマトグラムの解析と同時にライブラリサーチを行うメソッドを設定し、得られたマススペクトルにカスタムライブラリを適用するとIrganox 1010及びIrgafos 168がヒットしました。ライブラリサーチ結果画面を図6に、レポートの一部を図7に示しました。

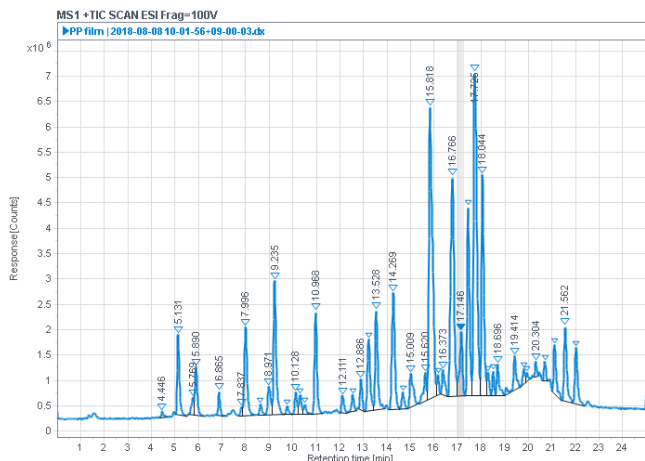


図5. 実試料のクロマトグラム(TIC)

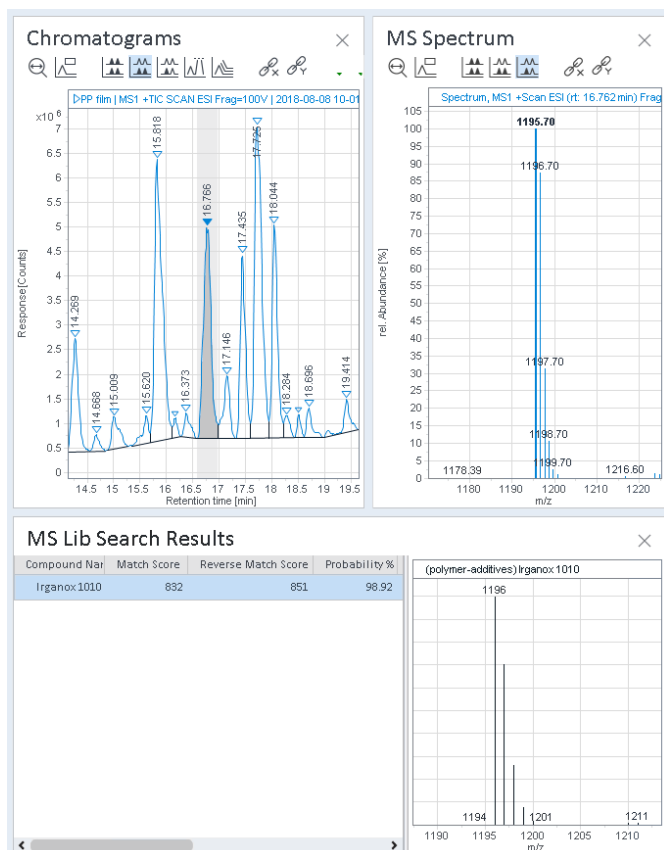


図6. ライブラリサーチ結果(Irganox 1010)

(左上: クロマトグラム、右上: マススペクトル、左下: ライブラリサーチ結果、右下: ライブラリのマススペクトル)

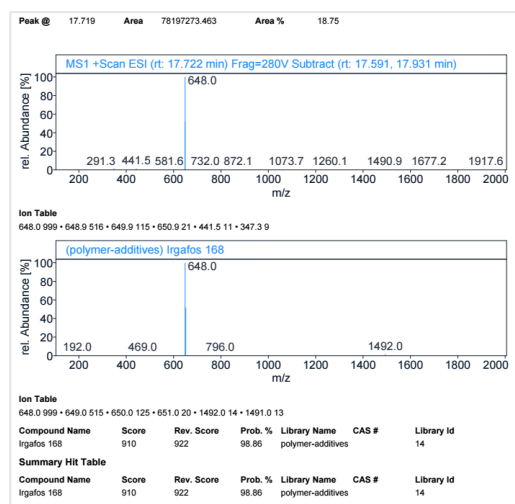


図7. ライブラリサーチの結果レポート(Irgafos168)

まとめ

ポリマー添加剤の一斉分析分析条件を構築しました。26種類の添加剤を分析し、得られたマススペクトルからNIST MSサーチソフトウェアを用いてカスタムライブラリを作成しました。

実試料の解析時にライブラリサーチを行うことで、標準試料のマススペクトルとの一致度を客観的に評価することができ、既知化合物の存在の有無を簡単に確認することが可能でした。

Information

NIST 17 Libraries and Softwareは以下のリンクからダウンロード（無料）可能です。

<https://chemdata.nist.gov/dokuwiki/doku.php?id=chemdata:nist17>

OpenLab 2.3はNIST17に対応しています。詳しくはお問い合わせください。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2018

Printed in Japan, October 30, 2018

LC-MS-201810HK-001