

製品管理に活用可能な LC Q TOF MS 分析 ～ 合成ポリマー系洗剤を一例として～

キーワード：LCMS、Q-TOF、洗剤、界面活性剤、合成ポリマー

はじめに

市販の洗剤に使用されている界面活性剤にはポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどの合成ポリマーを親水基に持つものがあります。合成ポリマー部分の化学構造(中心分子量、分子量分布、分散度)は製品の物性に大きな影響を与えます。したがって、品質管理上、異物混入などの異常に迅速に対応するには、製品が正常な状態であることを常に把握しておくことがとても重要になります。しかしながら、製品中の界面活性剤は複雑な混合物であり、その全化学構造を把握するのは非常に難しく、微量成分においてはその難易度は各段に高くなります。

本テクニカルシートでは、当研究所森之宮センターの LC-Q-TOFMS システムと解析ソフトウェアを用いた製品管理方法についてご紹介します。

分析装置 (図 1) および条件

試料は市販の衣料用洗剤 H (ORIST テクニカルシート No. 19-07 と同一) (0.1 μ L) をメタノール (1 mL) に溶解して調製しました。

液体クロマトグラフは Agilent 1260 Infinity II シリーズを用いました。カラムは Agilent Infinity Lab Poroshell 120 EC-C18 (3.0 x 150 mm, 2.7 μ m) を使用しました。カラム温度は 30 $^{\circ}$ C としました。移動相は溶離液 A: 水 (0.1% ギ酸)、溶離液 B: アセトニトリルとし、グラジエント条件は溶離液 B60% (0 min) から 90% (10 min) の直線グラジエント後、10 分保持しました。流速は 0.4 mL/min とし、試料



図 1 装置の外観

はオートサンプラーを用いて 1 μ L を注入しました。質量分析装置は LC-QTOF 6530 を用いました。イオン化は Agilent Jet Stream イオン源を用いました。解析は Agilent Mass Profiler Pro などのソフトを用いました。

旧製品との分析比較

ORIST テクニカルシート No. 19-07 より、衣料用洗剤 H は POE を含むことが分かっています。その ESI マススペクトルは図 2 のように複雑です。ピーク間の電荷質量差 (22) を読むことで、エチレンオキシド (EO) のユニットを持っている界面活性剤が二価イオンで観測されていることがわかります。

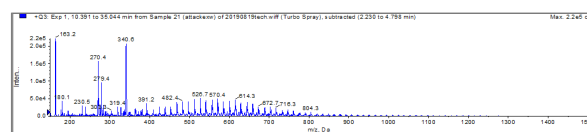


図 2 洗剤 H の ESI マススペクトル (API2000)

同じ洗剤 H を LC-QTOF システムで測定しました。TIC クロマトグラム (図 3 黒い実線) からは非常に多くの化合物が含まれていることがわかります。

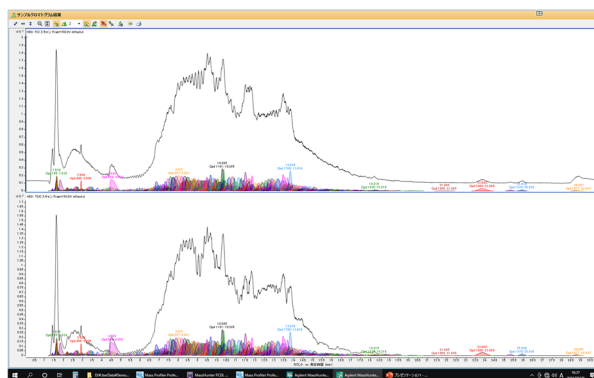


図 3 洗剤 H の TIC クロマトグラム (黒い実線) と抽出された化合物(カラーで示されるピーク)

公益財団法人 JKA 2020年度
機械設備拡充補助事業



通常マスペクトル解析では付加イオンや価数の違いの判別を手作業で行い化合物を探します。本装置にはこれを自動化するソフトウェアを搭載しており、付加イオンと価数を自動判別して一つの物質として統合します。この衣料用洗剤からは 2660 個の化合物ピークが抽出されました (図 3 カラーで示されるピーク)。

製品解析 1 : 溶離時間 vs 質量

先ほどの抽出ステップで確認されたピークの解析を行いました。溶離時間に対して質量をプロットすると、点が列をなしているようなチャートが得られました。この点群は、それぞれが同一システムの界面活性剤であることを示しています。より詳細に解析すると、洗剤 H はエチレンオキシドのユニットを含みますので、点群の横へのスライドはアルキル基などの違い、斜めは EO 鎖長の違いであると予測できます。このように、製品中の化合物の分布を可視化することができますので、異物が混入された製品を分析した場合には、その異常に基づく異なる点群やスポットが観測されることとなります。

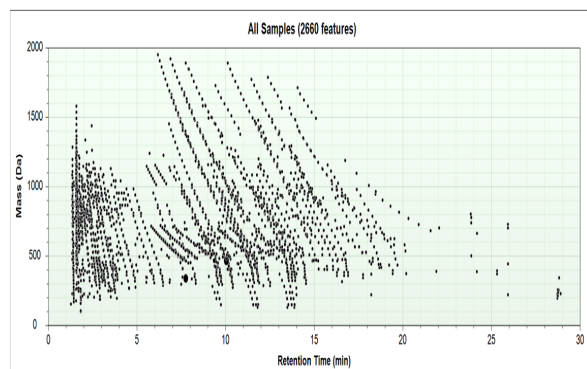


図 4 洗剤 H 成分の溶離時間 vs 質量プロット

製品解析 2 : Kendrick Mass Defect

Kendrick Mass Defect (KMD) プロット解析法は近年合成ポリマーの末端構造解析によく使われるようになってきている方法です。KMD プロット解析法は物質間の極わずかな質量差を利用するため、精密質量の測定が必要です。Agilent LC-QTOF システムは Agilent Jet Stream イオン源と TOF 検出器を備えているので、超低濃度の界面活性剤サンプルを質量精度 2 ppm 以内で測定することができます。

KMD プロット解析法では任意のポリマーの繰り返しユニットを設定することで指定したユニットを含むポリマーかどうかを判別することができます。KMD プロット解析において、横一列に並ぶ成分は

指定した繰り返し単位を含みます。また、縦軸に示される Mass Defect によるグループ分けは末端構造の違いを表しています。例えば、図 5 では EO ユニット ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} = 44$) の繰り返し単位を設定しているため、青丸で囲った成分が EO の繰り返し単位を持つグループとなります。縦軸である Mass Defect 軸の違いは EO 以外の部分の違いを示しています。一方で、赤丸の部分では点群が斜めに並んでいます。これは、このグループの繰り返し単位が EO ではないということを示しています。

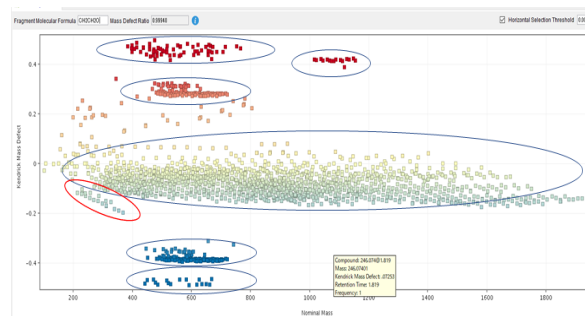


図 5 洗剤 H 成分の KMD 解析: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ($m/z = 44$) の繰り返し単位を指定

この点群の繰り返し単位を明らかとするために、アルキル基ユニット繰り返し単位 ($\text{CH}_2 = 14$) で再解析しました (図 6)。そうすると、さきほどの点群が真横に並びました。すなわち、このグループはアルキル基の繰り返し単位を有していることが分かりました。

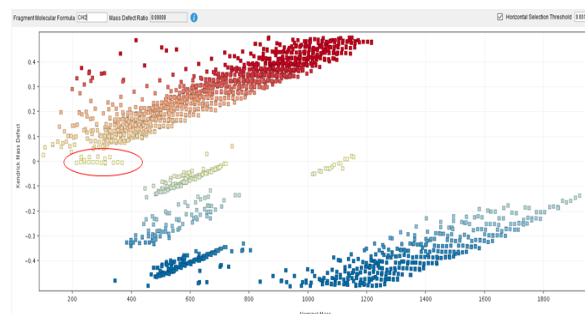


図 6 洗剤 H 成分の KMD 解析: CH_2 ($m/z = 14$) の繰り返し単位を指定

まずはご相談ください

合成ポリマーの解析は複雑で経験が必要です。このような理由で、異常品や異物混入品のみならず正常な製品ですら成分把握は難しいものとなっています。本テクニカルシートで紹介した装置はこれを簡便にする機能を備えています。