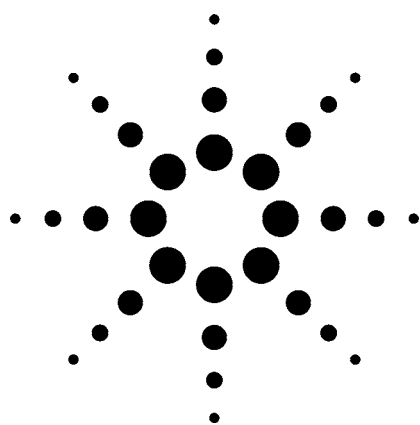


Agilent 6140 高通量液相色谱/质谱强化对二甲氨基苯甲酸辛酯中杂质的鉴定



应用

化学分析

作者

Michael Zumwalt
Agilent Technologies, Inc.
9780 S Meridian Blvd.
Englewood, Colorado 80112-5910
USA

Michael Woodman
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808-1610
USA

摘要

Agilent 6140 型单四极杆 LC/MS 高通量质谱仪用于对二甲氨基苯甲酸辛酯(OD-PABA)中所含杂质的分析。 Agilent 1200 系列快速分离液相色谱(RRLC)系统用于化合物中杂质的色谱分离, 色谱柱为直径 2.1 mm、填料粒径 1.8 μm 的 C-18 柱。LC/MS 接口采用 G1948B 电喷雾离子化源(ESI)的正离子模式。大多数化合物在 5400 amu/sec 的标准扫描速度下进行分析, 但有一个杂质只能在 10,000 amu/sec 的扫描速度下才能被明确检测到, 超快扫描速度是 6140 系统的独特性能。该杂质被鉴定为对二甲苯甲酸, 是对二甲氨基苯甲酸辛酯(OD-PABA)的一种已知的降解产物。

引言

对氨基苯甲酸(PABA)传统上用作防晒配方中的紫外线过滤成分。由于其使用增大了患皮肤癌的风险, 目前更广泛使用其衍生物对二甲氨基苯甲酸辛酯。然而, 因为 PABA 可能作为 OD-PABA 的降解产物而生成, 监测其在 OD-PABA 标准物中的潜在含量变得尤为重要。作为一种商品, OD-PABA 的纯度无论是从安全还是经济的角度讲对产商都是非常重要的。本文研究了 Agilent 6140 单四级杆质谱仪用于检测杂质的性能, 杂质的含量高于紫外检测下 OD-PABA 吸光度的 0.1% 吸收水平。

本文分析的化合物对二甲氨基苯甲酸辛酯(OD-PABA)的结构示于图 1。

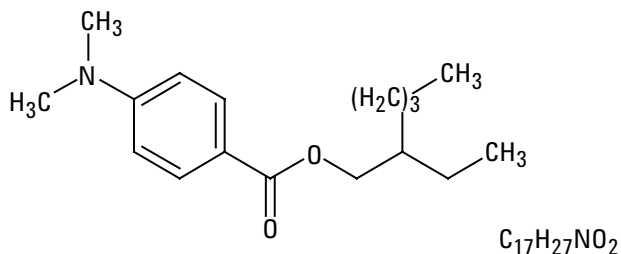


图 1. 对二甲氨基苯甲酸辛酯(OD-PABA)



Agilent Technologies

实验部分

样品制备

获得的 OD-PABA 为 1 mg/mL 的甲醇溶液。此浓度下用于 LC/MS 分析的进样体积为 5 μ L。

LC/MS 方法

LC 条件

Agilent 1200 系列二元泵 SL, 孔板自动进样器, 柱温箱

色谱柱: Agilent ZORBAX SB-C18, 3 x 30 mm,
1.8 μ m (p/n 824975-302)

柱温: 45 $^{\circ}$ C

流动相: A = 0.1% 甲酸水溶液;
B = 0.1% 甲酸乙腈溶液

流速: 1.0 mL/min

进样体积: 5 μ L

梯度: 时间(min) %B
0 25
7 75

停止时间: 7 min

后运行时间: 2 min

UV 条件

检测波长: 320 nm; 带宽(Bw) 5 nm; 参比波长: off

MS 条件

模式: ESI 正离子模式, 使用 Agilent G1948B 离子源

雾化器: 60 psig

干燥气流速: 12 L/min

干燥气温度: 350 $^{\circ}$ C

V_{cap} : 3000 V

质谱扫描范围: m/z 100–450

扫描周期(sec/cycle): 0.09 标准快速扫描模式; 0.04 超快速扫描模式

表 1. OD-PABA 色谱图 (图 2) 中三个主要色谱峰的积分结果

色谱峰 #	保留时间(min)	峰面积	峰高	峰面积 %
1	0.707	76.4	44.1	0.4
2	5.184	176.6	50	0.925
3	6.005	18847.7	2911.3	98.676



图 2. 在 320 nm 紫外检测波长下的 OD-PABA 色谱图

结果与讨论

图2表明在紫外检测下OD-PABA的保留时间为6.005 min。各色谱峰面积的积分结果列于表1中。

在标准快速扫描模式(5,400 amu/sec)下的最高数据采集速度是0.09 sec/cycle, 相应的总离子流色谱图(TIC)示于图3A。超快速扫描模式(10,000 amu/sec)只能在Agilent 6140质谱仪上实现, 其相应的扫描周期为0.04 sec/cycle。相应于超快速扫描模式下的总离子流色谱图示于图3B。

虽然标准快速扫描适于检测紫外色谱图中保留时间为5.184 min和6.005 min的色谱峰, 并且还能多检测到几个峰(在图3A的总离子流色谱图中保留时间分别为4.379、4.478、4.594和5.616 min), 但紫外色谱图中保留时间为0.707 min的色谱峰在图3B所示的超快速扫描模式下更容易被检出。原因是在0.707 min处较

早洗脱出来的色谱峰具有相对较窄的峰宽, 所以扫描速度必须加快以满足在如此窄的时间间隔内进行信号检测的要求。

应当指出, 虽然超快速扫描模式下更快的扫描速度使总离子流色谱图能采集到更多的数据点, 但多次扫描间采集信号量的差异加大, 因为采集信号所用的时间减少了。每个周期收集的离子越少, 一个周期与下一个周期间信号的差异越大。结果, 图3B与图3A相比, 其基线信号波动更大。

图4是两种模式下总离子流色谱图在保留时间为0.707 min(质谱图中为0.732 min)色谱峰附近的叠加放大图。由于在Agilent 6140单四级杆质谱仪的超快速扫描模式下采集了更多的数据点, 杂质峰更容易被检出。

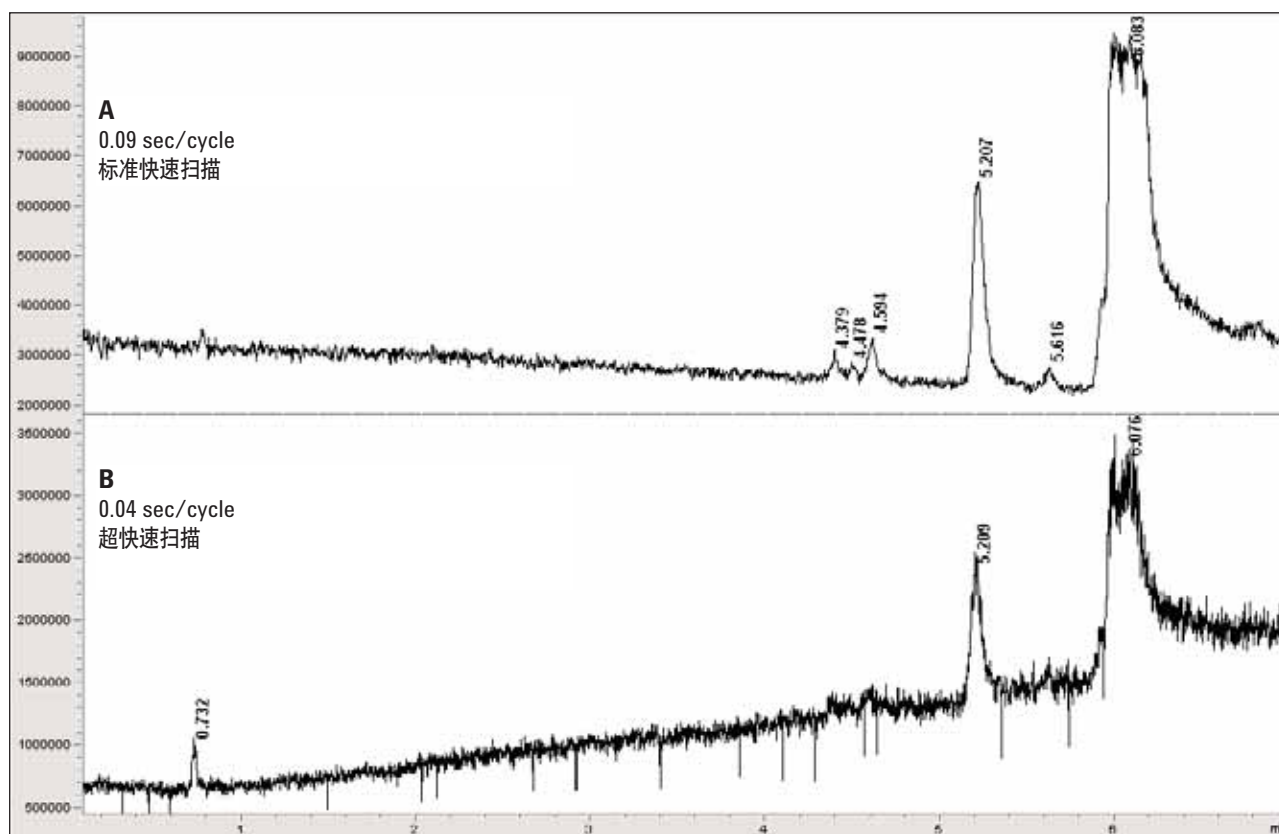


图3. 最高采集速度下的总离子流色谱图(TICs), A: 标准快速扫描模式; B: 超快速扫描模式

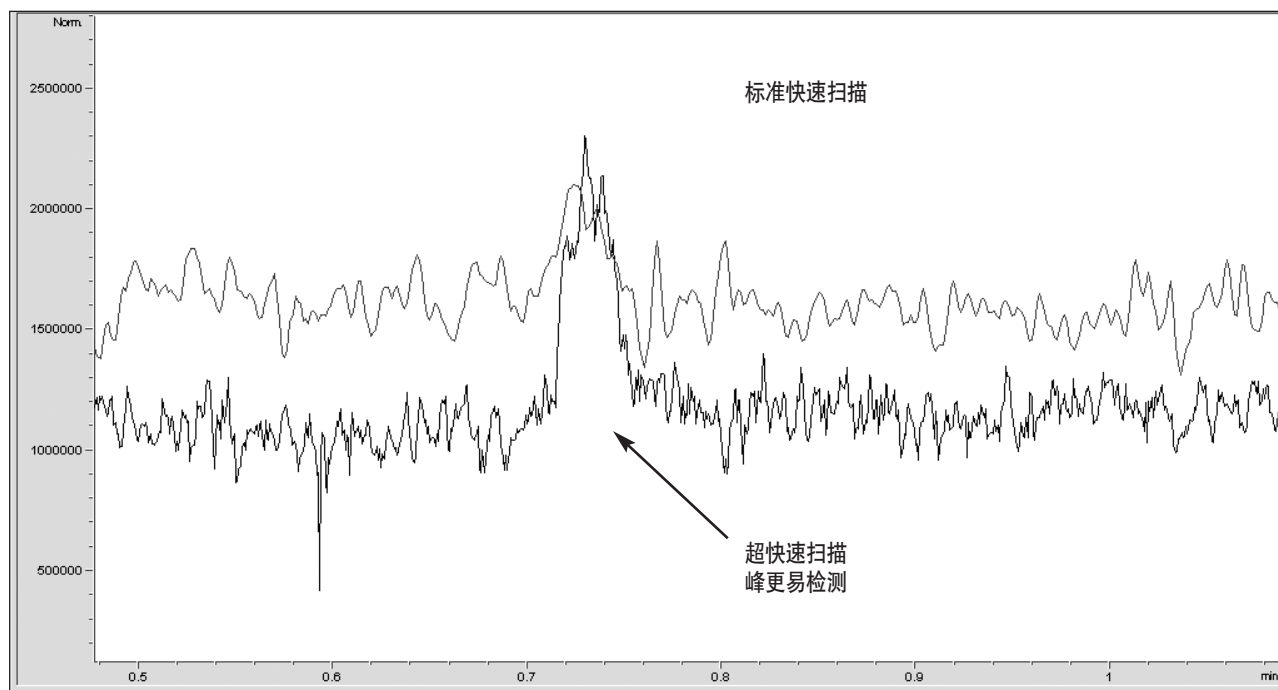


图4. 两种模式下总离子流色谱图在紫外色谱图（图2）中保留时间为0.707 min附近的叠加放大图。色谱峰在超快速扫描模式下更容易检测

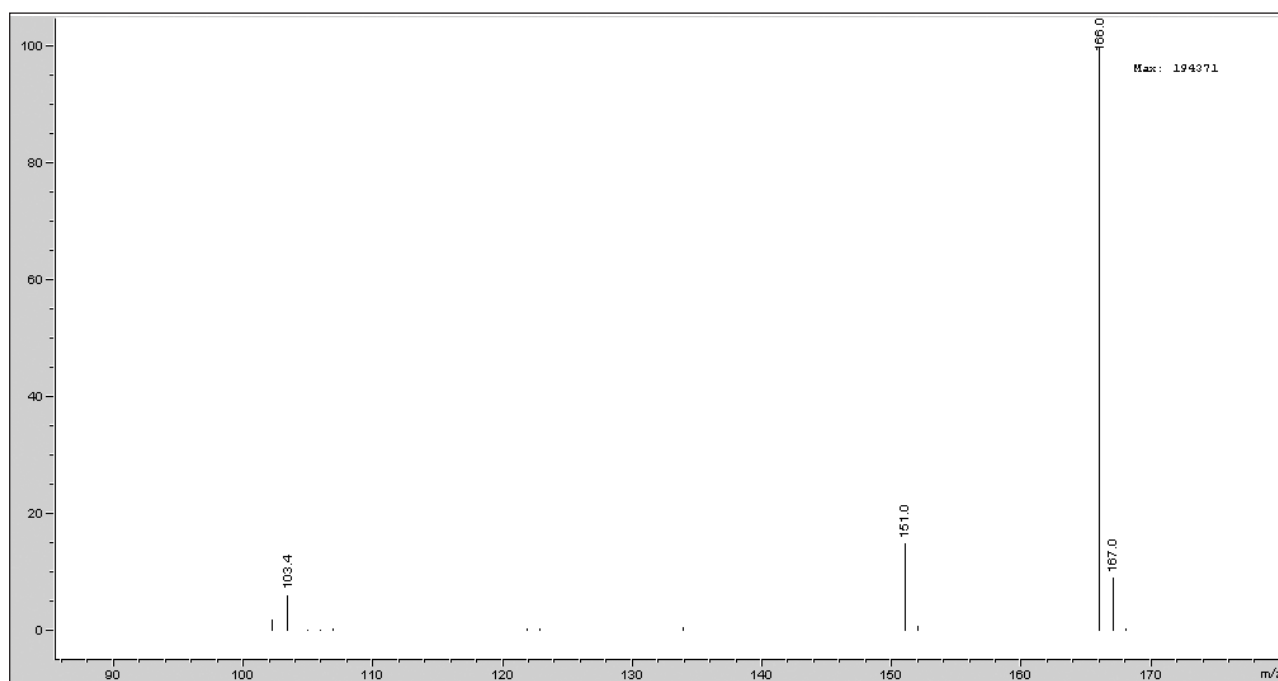


图5. 超快速扫描模式总离子流色谱图中0.732 min（紫外色谱图中为0.707 min）色谱峰的背景扣除质谱图

根据表 1 中的积分结果，紫外色谱图中 0.707 min 处的色谱峰面积占总峰面积的 0.4%，因该认为是一种需要进一步研究的杂质。该峰扣除背景的质谱图来自超快速扫描模式下采集的数据并示于图 5。

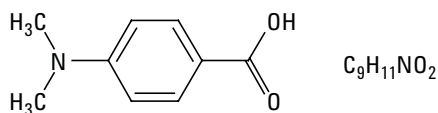


图 6. 对二甲氨基苯甲酸结构，在 ESI 正离子模式下产生质荷比为 166.0 的质子化离子 [M + H]⁺

图 5 谱图中显示 m/z 166.0 峰无疑占据主导地位。与此离子相对应的可能的化学结构示于图 6，即对二甲氨基苯甲酸，此为 OD-PABA 的一种已知的降解产物。

结论

在质谱中采用较高的采集速度可以增强检测杂质的能力。本文研究表明超快速扫描模式(10,000 amu/sec)在 OD-PABA 标准物分析中能检测到色谱峰相对较窄且洗脱较早(0.707 min)的杂质。该峰在紫外色谱图中明显超过 0.1% 峰面积阈值，易于在 Agilent 6140 单四级杆质谱仪的超快速扫描模式下检测。经分析此峰扣除背景后的质谱图，明确检测出 m/z 166 离子，确认该杂质成分为对二甲氨基苯甲酸，此为化合物 OD-PABA 的一种已知的降解产物。

更多信息

如需了解本公司产品和服务的更多信息，请访问本公司网站：www.agilent.com/chem/cn。

欲了解本应用相关细节，请联系本公司 Michael Zumwalt

安捷伦对本材料中的错误与设备、性能或本品的使用有关的意外伤害或由此造成的损坏不负任何责任。

本文中的信息，说明和指标，如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技有限公司。2007

2007 年 7 月中国印刷
5989-6953CHCN



Agilent Technologies