

# 30E02-pm08

誘導体化 LC-MS による温度応答性クロマトグラフィー分析の高感度化

○西尾 忠<sup>1</sup>, 松浦 みなみ<sup>1</sup>, 金澤 秀子<sup>1</sup>, 岡野 光夫<sup>2</sup> (<sup>1</sup>慶應大薬, <sup>2</sup>東女医大 先端生命医研)

**【目的】**我々は、温度応答性ポリマーである PNIPAAm を HPLC カラム充填剤に固定化し、水系移動相で物質の分離分析を可能とする温度応答性クロマトグラフィーの開発研究を行っている。本法はカラム温度を変化させることで分析対象物の保持時間を制御可能であり、これまで種々の生理活性物質等の分析に応用してきた。しかし、本法を用いた複雑なマトリックス中の微量成分の精密分析に関する検討が十分なされておらず、今回、誘導体化-LC-MS を組み合わせた高感度検出・測定法の開発を試みた。また、LC-MS 分析では化合物のイオン化促進のため、移動相に有機溶剤や揮発性塩の添加を行うが、これが PNIPAAm カラムの温度応答性に与える影響についても調べた。

**【方法】**片末端にカルボキシル基を有する PNIPAAm をラジカル重合法により合成しアミノプロピルシリカゲルに修飾した。これをセミマイクロカラム (2.1 mm i.d. x 100 mm) に充填して温度応答性カラムとした。LC-MS 分析では三連四重極型質量分析計を正イオン検出 ESI モードで使用した。モデル化合物として、テストステロン (T)、デヒドロエピアンドロステロン (DHEA) を選択した。誘導体化試薬にはイソニコチン酸アジド (INA) を用いた。

**【結果】**種々の MeOH 濃度における PNIPAAm の温度応答性を調べた。MeOH 量が増加するほど、相転移温度の低下が見られ、50%を超えると温度応答性はほぼ消失した。20% MeOH 濃度 (相転移温度 24.5°C) 水溶液を移動相にする LC-MS 分析では、T, DHEA の INA 誘導体はいずれもプロトン化分子  $[M+H]^+$  を基準ピークイオンとして強く与えた。現在、誘導体化前後による感度の比較、実試料分析に向けた検討を行っている。