

利用四极杆飞行时间质谱仪 LCMS-9030 分析食品容器中添加剂

合田 隆大

对用户的好处

- ◆ 通过使用本系统，可简便地定性高分子材料中包含的各种添加剂。
- ◆ 即使是复杂的样品，也可利用高分辨率实现高精度定量。
- ◆ 在 高分子材料的评估和功能性高分子开发 / 改良发挥着重要作用。

前言

塑料和橡胶等高分子材料中含有抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂等添加剂。在 高分子材料的开发及制造过程中，通过加入合适种类及合适量的添加剂，可大幅提高性能和耐久性，因此掌握高分子材料中所含添加剂信息非常重要。

在应用报告 No.C079 当中，介绍了使用三重四极杆 (TQ) 高效液相色谱质谱仪 (LCMS) 定量高分子添加剂的事例。本应用报告当中，将介绍使用四极杆飞行时间型 (QTOF) LC-MS，即 LCMS-9030，对食品容器内所含高分子添加剂进行定性及定量分析。

食品用容器的分析

对 5 种食品容器内所含高分子添加剂进行了分析。在切碎的 0.1g 食品容器 (包装、薄膜) 加入 1 mL THF，进行 1 分钟超声波处理，加入 1 ml 甲醇，使用 0.2 μm 过滤器过滤上清液后，使用甲醇进行稀释，作为测定用试样。

图 1 所示为使用 LabSolutions Insight Explore™ 的化合物检测功能采集食品 A 薄膜谱峰的结果。

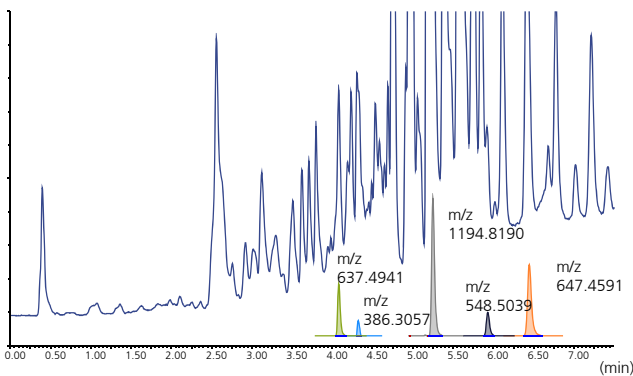


图 1 使用 Insight Explore 采集食品 A 薄膜谱峰的结果

在 m/z 637.4941、386.3057、1194.8190、548.5039、647.4591 的 EIC 上检测出谱峰。这些 m/z 分别相当于源自 Irganox® 1098、CYANOX 425、Irganox® 1010、Irganox® 1076 及 Irgafos 168 的离子的 m/z。

这里以 m/z 637.4941 的 EIC 上的谱峰 (谱峰 X) 结构推测结果为例，如图 2 所示。结构式为 C₄₀H₆₄N₂O₄

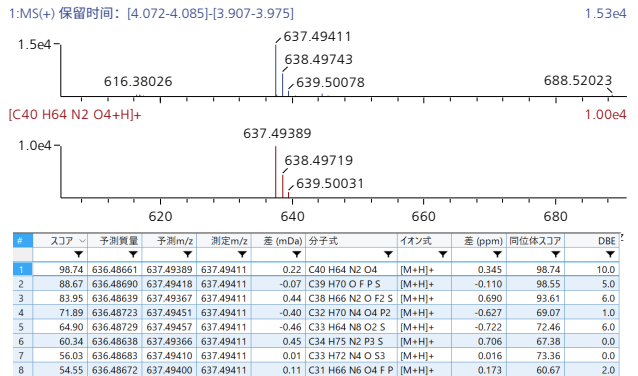


图 2 谱峰 X 的结构推测结果 (上: 测定光谱、中: 理论光谱、下: 结构式候补)

表 1 测定条件

[UHPLC 条件]	
色谱柱	: Kinetex™ 2.6u XB-C18 (75 mm × 2.1 mm I.D., 2.6 μm)
流动相 A	: 10 mmol/L 甲酸铵的水溶液
流动相 B	: 甲醇
流速	: 0.5 mL/min
时间程序	: 35% (0 min) - 100% (4-7.5 min) -35% (7.51-10 min)
柱温	: 40 °C
进样量	: 2 μL
[MS 条件]	
离子源	: ESI 正 / ESI 负
模式	: Scan, MS/MS
雾化气流量	: 2.0 L/min
干燥气流量	: 10.0 L/min
加热气流量	: 10.0 L/min
DL 温度	: 250 °C
BH 温度	: 400 °C
接口温度	: 300 °C


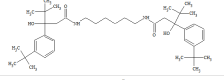

化合物的探索

为确认此谱峰的结构式及化合物名称，使用 Advanced Chemistry Development 公司的 ACD/MS Structure ID Suite 进行了分析。使用此软件可根据精密质量及结构式信息，从 PubChem 的离线数据库（注册约 1 亿件）列出化合物，同时计算片段预测中所得产物离子与已测定 MS/MS 光谱中观察到的产物离子的一致度（归属率），由此为化合物排名。

在数据库中搜索结构式 $C_{40}H_{64}N_2O_4$ 后，共得到 71 种化合物候选。

对数据库搜索后列出的候选化合物进行排名，结果如图 3 所示。PubChem CID 90004 的化合物呈现出最高的归属率。使用 PubChem 进行在线搜索，结果发现此化合物为 Irganox® 1098 (图 4)。

Pubchem ID 90004 : Irganox® 1098

#ID	Structure	PUBCHEM_COMPOUND_CID	Formula	d(MS)
24		90004	$C_{40}H_{64}N_2O_4$	0.756
12		68436197	$C_{40}H_{64}N_2O_4$	0.755
47		118513749	$C_{40}H_{64}N_2O_4$	0.755

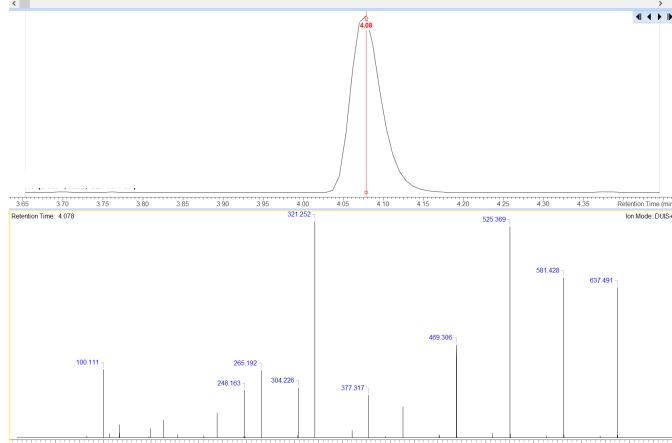


图 3 利用 ACD/MS Structure ID Suite 进行的数据库搜索和归属率排名结果

为妥善定性，测定了添加剂标准品。确认 Irganox®1098 的保留时间后发现，与谱峰 X 的保留时间一致。此外，比较 Irganox® 1098 和谱峰 X 的 MS/MS 光谱后发现，得出几乎相同的光谱（图 5）。根据以上结果，确认谱峰 X 为 Irganox® 1098。

如上所述，使用 LCMS-9030 和 LabSolutions Insight Explore 及 ACD/MS Structure ID Suite，通过① LCMS 及 LC-MS/MS 测定，②利用 Insight Explore 进行谱峰采集，③推测目标谱峰结构，④利用离线数据库搜索结构式，⑤根据片段归属率缩小候选化合物，⑥利用在线数据库搜索结构式、化合物，⑦利用标准品进行确认分析等步骤，可搜索目标谱峰的结构式及化合物名称。

PubChem CID: 90004

结构: 

寻找类似结构

化学安全性: 实验室化学安全性汇总 (LCSS) 表

分子式: $C_{40}H_{64}N_2O_4$

2.4 同义词

- 23128-74-7 抗氧化剂 1098
- N,N'-(1,6-二基己烷)双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺)
- 3,3'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-N,N'-六亚甲基二丙酰胺
- EINECS 245-442-7
- Irganox 1098
- UNII-918T54D300
- n,n'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)
- N,N'-1,6-二基己烷双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺]
- 苯丙酰胺, N,N'-1,6-己二基双(3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-

图 4 利用在线数据库进行的化合物搜索结果

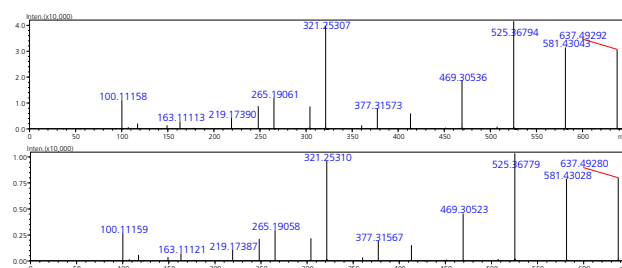


图 5 Irganox® 1098 标准品 (上) 和谱峰 X (下) 的 MS/MS 光谱

食品容器中高分子添加剂的定量分析

为定量分析食品容器内所含高分子添加剂，采集了 MS/MS 色谱图。

图 6 所示为各成分的校准曲线，表 2 所示为各化合物的校准曲线范围及相关系数 (R^2)。

按照前述方法抽取食品容器试样，使用甲醇稀释至 10 倍~1000 倍。经定量计算，发现稀释 1000 倍的各试样 Irgafos 168 的浓度为 1.85~40 ppb，各包装及薄膜中的浓度为 37~800 mg/g。表 3 所示为各化合物的定量结果（包括 Irgafos 168），图 7 所示为食品 A 薄膜的代表性 MS/MS 色谱图。

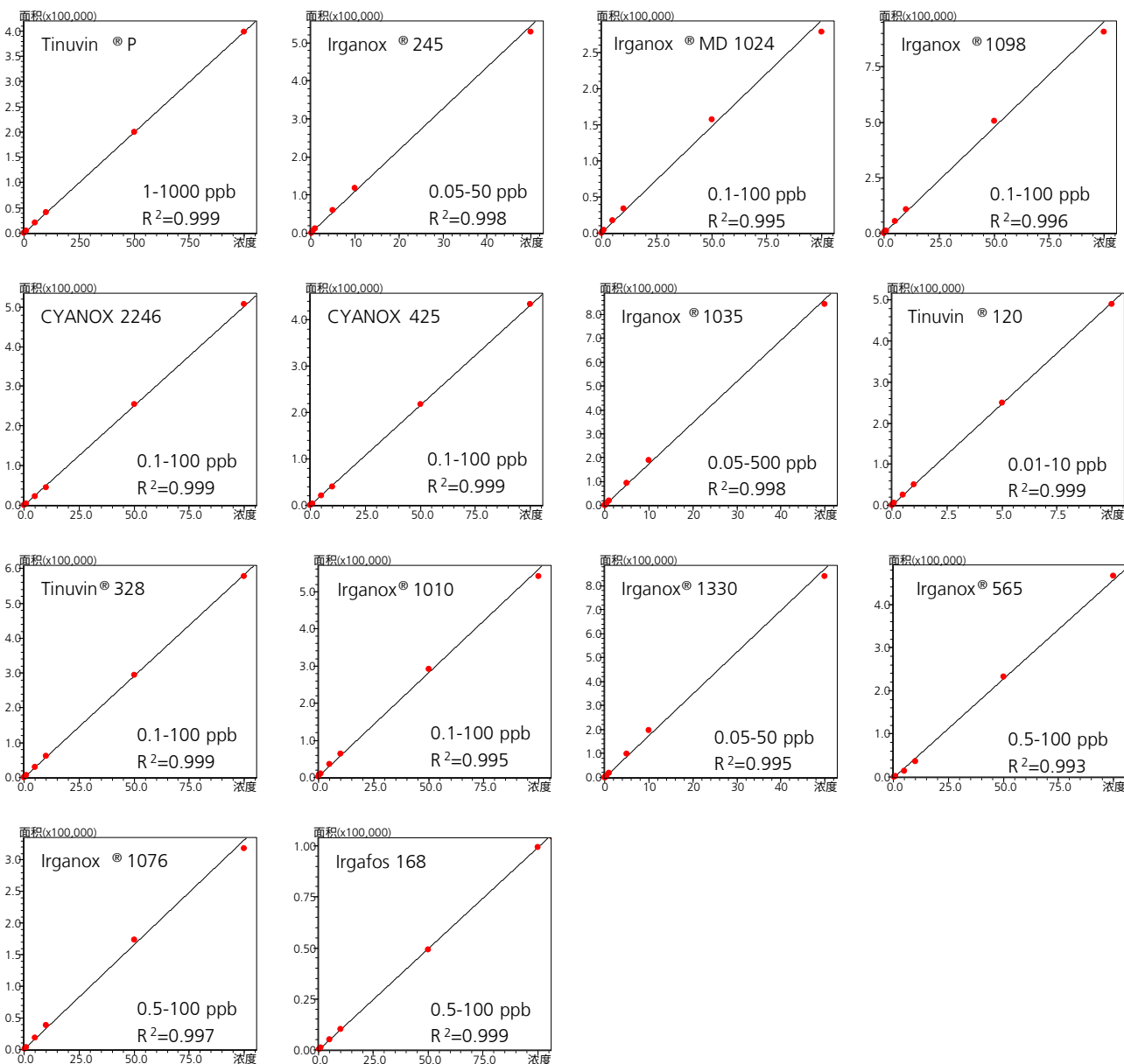


图 6 14 种高分子添加剂成分的校准曲线

表 2 14 种高分子添加剂成分的校准曲线范围及相关系数

化合物名称	电离法	前体离子	监控离子	校准曲线范围 (ppb)	相关系数 (R2)
Tinuvin® P	ESI 正	226.0975	120.0556	1-1000	0.999
Irganox® 245	ESI 正	604.3844	177.1279	0.05-50	0.998
Irganox® MD 1024	ESI 正	570.4265	181.0972	0.1-100	0.995
Irganox® 1098	ESI 正	637.4939	321.2537	0.1-100	0.996
CYANOX 2246	ESI 负	339.2330	163.1128	0.1-100	0.999
CYANOX 425	ESI 负	367.2643	367.2643	0.1-100	0.999
Irganox® 1035	ESI 正	660.4292	249.1485	0.05-50	0.998
Tinuvin® 120	ESI 正	439.3207	233.1531	0.01-10	0.999
Tinuvin® 328	ESI 正	352.2383	282.1601	0.1-100	0.999
Irganox® 1010	ESI 正	1194.8179	1194.8179	0.1-100	0.995
Irganox® 1330	ESI 正	792.6289	219.1743	0.05-50	0.995
Irganox® 565	ESI 正	589.3968	250.1009	0.5-100	0.993
Irganox® 1076	ESI 正	548.5037	475.4146	0.5-100	0.997
Irgafos 168	ESI 正	647.4588	647.4588	0.5-100	0.999

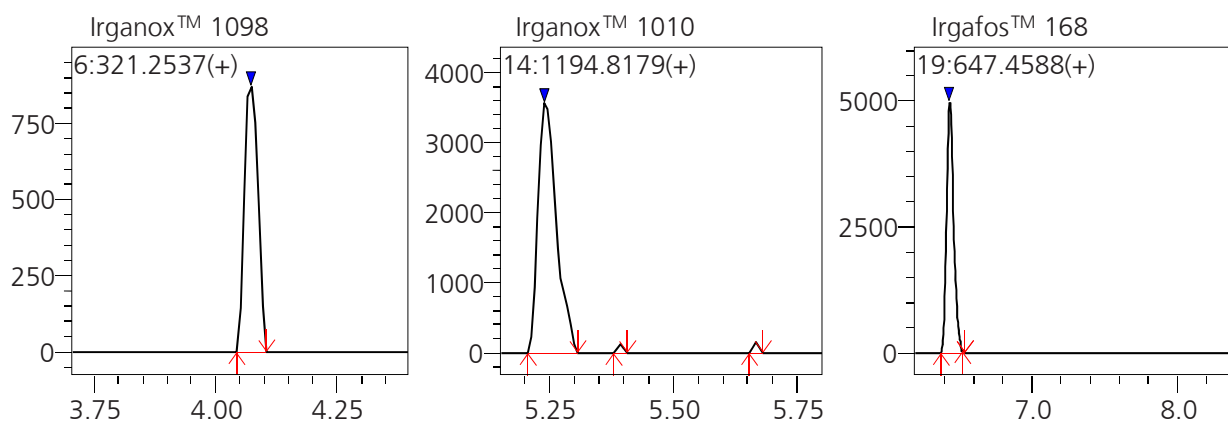


图 7 食品 A 薄膜代表性的 MS/MS 色谱图

表 3 食品容器中高分子添加剂的定量结果

化合物名称	浓度 (mg/g)									
	食品 A 包装	食品 A 薄膜	食品 B 包装	食品 B 薄膜	食品 C 包装	食品 C 薄膜	食品 D 包装	食品 D 薄膜	食品 E 包装	食品 E 薄膜
Tinuvin® P	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
Irganox® 245	----	----	----	0.043	----	----	----	----	----	----
Irganox® MD 1024	0.823	0.695	0.627	0.486	0.479	0.430	0.376	0.400	0.318	0.278
Irganox® 1098	----	7.104	----	8.64	----	----	----	----	----	----
CYANOX 2246	----	0.021	----	----	----	----	----	----	----	----
CYANOX 425	0.130	3.132	----	0.069	----	----	----	----	----	----
Irganox® 1035	0.011	0.012	----	----	----	----	----	----	----	----
Tinuvin® 120	----	0.005	----	----	----	----	----	----	----	----
Tinuvin® 328	0.024	----	----	----	----	----	0.268	----	----	----
Irganox® 1010	9.544	51.094	1.698	----	14.054	76.426	6.260	58.466	15.218	113.920
Irganox® 1330	----	----	----	----	----	----	----	----	----	0.004
Irganox® 565	----	0.159	----	----	----	----	----	----	----	0.135
Irganox® 1076	2.140	8.366	----	25.450	2.636	2.482	7.994	9.644	1.484	8.438
Irgafos 168	111.04	339.94	119.64	37.1	253.68	799.66	350.10	616.62	205.24	126.96

总结

通过使用四极杆飞行时间液相色谱质谱仪 LCMS-9030 和 LabSolutions Insight Explore、ACD/MS Structure ID Suite 等分析软件，实现了包括检测、定性及定量高分子材料中所含功能性添加剂的工作流程。

可期待为合成高分子材料进一步有效开发、改良做出贡献。

岛津应用云

LCMS 及 LabSolutions Insight Explore 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标
 Tinuvin、Irganox 及 Irgafos 是 BASF SE 在日本及其他国家的商标。
 CYANOX 是 CYTEC TECHNOLOGY CORP. 在美国及其他国家的商标。
 Kinetex 是 Phenomenex 公司在美国及其他国家的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
 岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
 400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
 * 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
 如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2020 年 10 月