

トリプル四重極型質量分析計を用いた 樹脂中添加剤の分析

市川千種

ユーザーベネフィット

- ◆ 高分子材料に使われる22種類の添加剤について、高感度で再現性の良い定量が可能です。
- ◆ 堅牢性に定評のあるLCMS-8045でメソッドを構築し、様々なマトリックス・分析目的への対応が可能となりました。

■はじめに

高分子材料には様々な添加剤が配合されており、材料性能や耐久性を高めることに大きく貢献しています。そのため、開発や製造工程において含まれる種類や量を把握することは非常に重要です。一方で、私たちの生活環境では医薬品や食品等の容器・包装材料として多くの樹脂製品が使用されていることから、近年、人体および環境への影響を考慮し、医薬品や食品等に溶出する添加剤について各国で規制が進み、定量分析への需要が高まっています。

トリプル四重極型LC-MS/MSは、UV検出器による一般的なHPLCと比較して、高感度、高選択的であるため、夾雑成分が多い試料や微量含有成分の定量分析に威力を発揮します。また熱分解しやすい化合物や高極性難揮発物質などのように、GC-MSでは分析が困難な測定にも適しています。本アプリケーションニュースでは、トリプル四重極型LCMS-8045を用いて樹脂に含まれる添加剤の定量分析を行った事例を紹介いたします。

■測定条件

表1 測定条件

[HPLC conditions] (Nexera™ X3)	
Column	: Shim-pack™ Scepter C18-120 (100 mm×2.1 mm I.D., 3 μm, P/N: 227-31014-05)
Mobile phases	: A) 5 mmol/L ammonium formate in water B) 5 mmol/L ammonium formate in methanol
Gradient programs	: B.conc 30% (0 min.) - 80% (2 min.) - 100% (5 - 12 min.) - 30% (12.01 - 15 min.)
Flow rate	: 0.2 mL/min
Column temp.	: 40°C
Injection volume	: 1 μL
[MS condition] (LCMS-8045)	
Ionization	: ESI (positive / negative)
Probe voltage	: +1 kV / -1 kV
Nebulizing gas flow	: 3 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
DL Temp.	: 200°C
Heat Block Temp.	: 400°C
Interface Temp.	: 300°C

■測定結果

表1の条件に従い、22種類の添加剤標準溶液を用いてMRM測定を行いました。

表2に各成分のMRM条件および測定結果として保持時間、検量線情報、図1に検量線の一例、図2にクロマトグラムを示します。全ての成分において寄与率(R²)0.995以上と良好な結果が得られました。

表2 添加剤22種類の標準溶液 MRM測定結果一覧

化合物名	m/z	保持時間	検量点	R ²
Irganox™ 1222	357 > 301	4.508	0.1-100	0.999986
Irganox™ 245	605 > 177	4.852	0.1-500	0.999048
Irganox™ 1024	570 > 181	5.039	0.1-100	0.999068
Tinuvin™ P	226 > 120	5.209	1-1000	0.999830
Irganox™ 1098	637 > 321	5.303	0.1-100	0.999799
Irganox™ 1035	660 > 249	6.381	0.1-100	0.999939
Cyanox™ 1790	717 > 191	6.407	5-100	0.998250
Tinuvin™ 120	439 > 233	6.619	0.1-100	0.999804
Irganox™ 259	657 > 416	6.743	0.1-500	0.998642
Tinuvin™ 399	324 > 212	6.934	0.5-1000	0.999575
Tinuvin™ 320	324 > 268	7.658	0.1-100	0.999606
Tinuvin™ 326	316 > 260	7.652	0.5-500	0.999256
Tinuvin™ 234	449 > 371	7.84	0.1-100	0.999613
Tinuvin™ 327	358 > 302	8.176	0.5-1000	0.999091
Tinuvin™ 328	352 > 282	8.243	0.1-500	0.999299
Irganox™ 1010 d	1195 > 1195	8.311	0.5-500	0.999881
Irganox™ 1330	792 > 219	8.655	0.5-100	0.997701
Irganox™ 565	589 > 250	9.272	0.1-100	0.997243
Irganox™ 1076	549 > 475	10.415	0.5-100	0.999436
Irgafos™ 168_648	648 > 147	11.672	1-100	0.998962
Cyanox™ 2246	339 > 163	5.724	0.1-1000	0.999503
Cyanox™ 425	367 > 177	6.033	0.5-500	0.999346

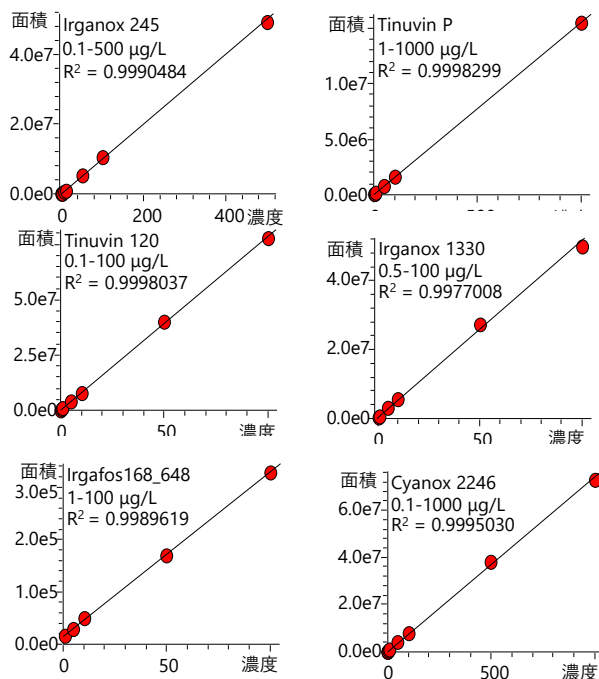


図1 添加剤の検量線 代表例

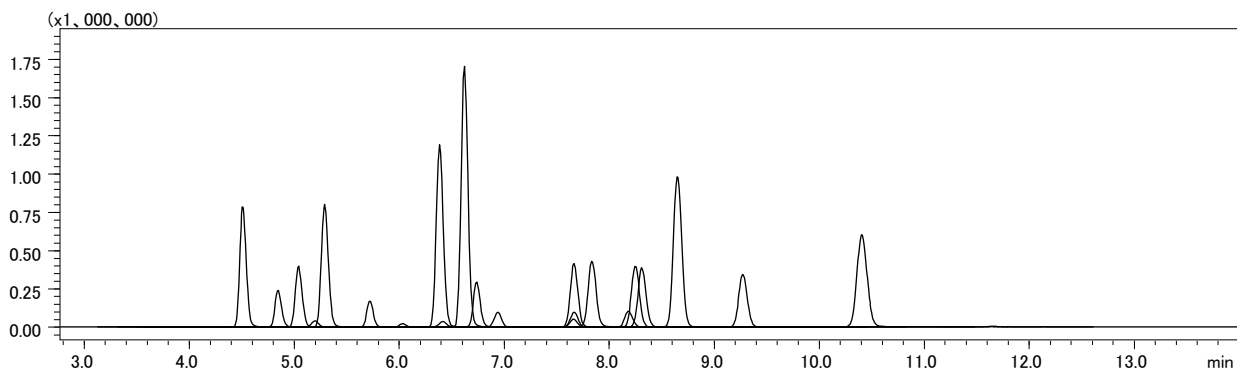


図2 添加剤22成分の標準溶液のMRMクロマトグラム

■樹脂中の添加剤の分析

4種の樹脂ペレットに含まれる添加剤の分析を行いました。各試料を0.1 g 秤量し、THFおよびメタノールを1 mLずつ添加し超音波処理を行いました。上清を0.2 μmフィルターでろ過した後、メタノールで10~100倍に希釈して測定用試料としました。各試料から4種の添加剤が検出されました。

Irganox 1010は全ての試料から0.55~16.64 mg/g、Irganox 1330はポリブチレンから9.70 mg/g、Irgafos 168はPP、ポリブチレン、ABS樹脂から0.24~12.61 mg/g、Cyanox 2246はABS樹脂から0.68 mg/g検出されました。

各化合物の定量結果を表3に、MRMクロマトグラムを図3に示します。

表3 樹脂中 添加剤の定量結果

化合物	濃度 (mg/g)			
	PP	ポリブチレン	LDPE	ABS
Irganox 1010	0.66	1.30	0.55	16.64
Irganox 1330	---	9.70	---	---
Irgafos 168	12.61	0.24	---	8.65
Cyanox 2246	---	---	---	0.68

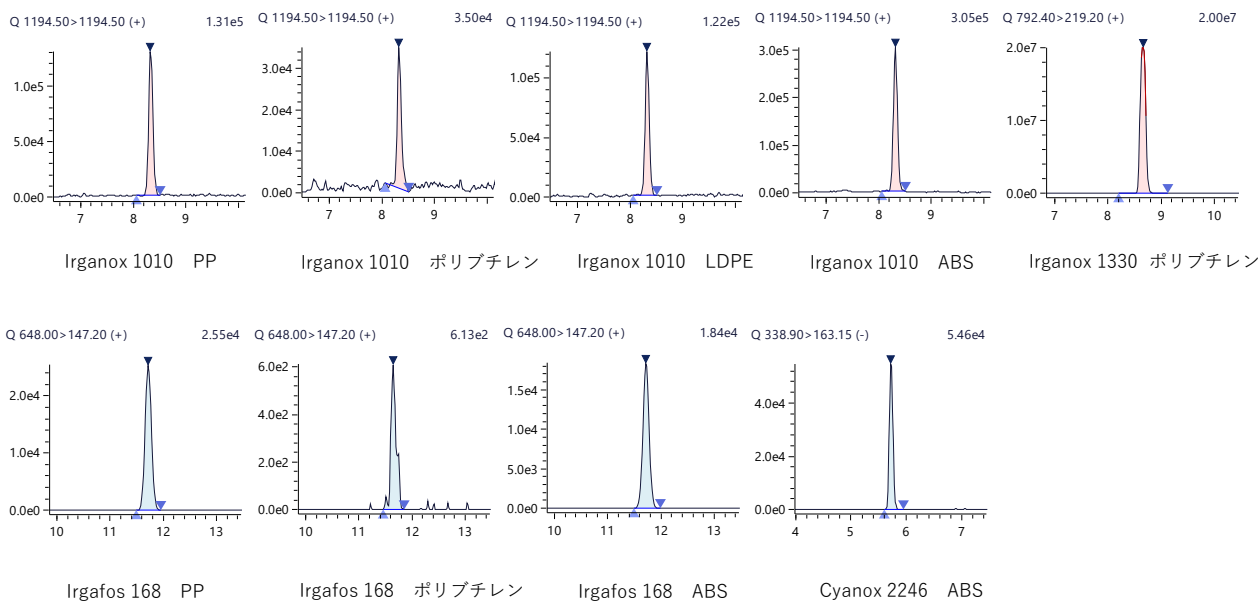


図3 樹脂中 添加剤のMRMクロマトグラム

■まとめ

トリプル四重極型LC-MS/MSを用いて添加剤22成分の高感度で再現性の良い測定条件を構築することができました。また樹脂中の定量分析を行い、4種類の添加剤を検出することができました。

本システムを用いることで簡便に選択性の高い分析が可能となり、高分子材料の開発、製造の工程や容器包装材の安全性確認への活用が期待されます。

LCMS、Nexeraおよび Shim-pack は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
 Tinuvin、IrganoxはBASF SEの日本およびその他の国における商標です。
 Cyanox はCYTEC TECHNOLOGY CORP. の米国およびその他の国における商標です。