

四重極飛行時間型質量分析計LCMSTM-9030を用いた食品容器中添加剤の分析

合田 隆大

ユーザーベネフィット

- ◆ 本システムを用いることで高分子材料に含まれる各種添加剤の定性を簡便に行うことができます。
- ◆ 複雑な試料でも分解能の高さをいかした高精度の定量を実現します。
- ◆ 高分子材料の評価や機能性高分子の開発/改良に威力を発揮します。

はじめに

プラスチックやゴムといった高分子材料には酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤などの添加剤が含まれています。高分子材料の開発および製造においては、適切な種類および量の添加剤を加えることで性能や耐久性を飛躍的に高めることができるため、高分子材料に含まれる添加剤の情報を把握することは非常に重要です。

アプリケーションニュースNo. C079では、トリプル四重極(TQ)型的高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)を用いて高分子添加剤を定量した事例をご紹介しました。本アプリケーションニュースでは、四重極飛行時間型(QTOF)のLC-MSであるLCMS-9030を用いて食品容器に含まれる高分子添加剤の定性および定量を行った例をご紹介します。

食品用容器の分析

5種の食品容器に含まれる高分子添加剤の分析を行いました。細かく刻んだ食品容器(パック、フィルム)0.1 gにTHF 1 mLを加えて、超音波処理を1分間行い、メタノール 1 mLを加えて上清を0.2 μmフィルターでろ過した後メタノールで希釈して測定用試料としました。

図1に、LabSolutions Insight Explore™ の化合物検出機能を用いた食品Aフィルムのピークピッキングの結果を示します。

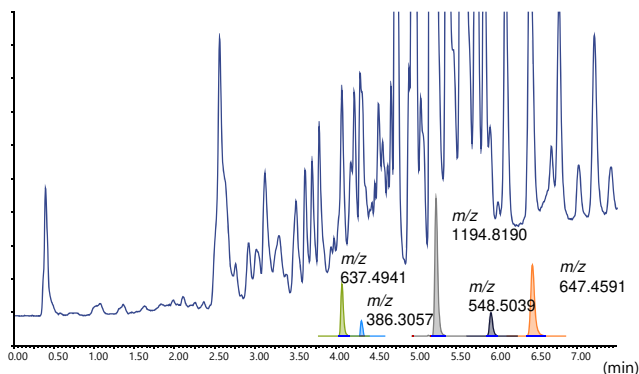


図1 Insight Explore を用いた食品Aフィルムのピークピッキング結果

m/z 637.4941、386.3057、1194.8190、548.5039、647.4591のEIC上でピークが検出されました。これらの m/z はそれぞれ Irganox® 1098、CYANOX 425、Irganox® 1010、Irganox® 1076 および Irgafos 168 に由来するイオンの m/z に相当します。

例として、 m/z 637.4941 のEICの上のピーク(ピークX)の組成推定結果を図2に示します。組成式は $C_{40}H_{64}N_2O_4$ であるとわかりました。

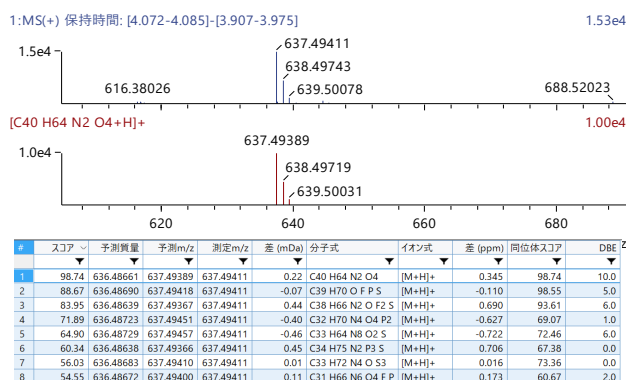


図2 ピークXの組成推定結果
(上：測定スペクトル，中：理論スペクトル，下：組成式候補)

表1 測定条件

[UHPLC conditions]	
Column	: Kinetex™ 2.6u XB-C18 (75 mm × 2.1 mm I.D., 2.6 μm)
Mobile phase A	: Water containing 10 mmol/L Ammonium formate
Mobile phase B	: Methanol
Flow rate	: 0.5 mL/min
Time program	: 35% (0 min) – 100% (4-7.5 min) - 35% (7.51-10 min)
Column Temp.	: 40 °C
Injection vol.	: 2 μL
[MS conditions]	
Ionization	: ESI positive / ESI negative
Mode	: Scan, MS/MS
Nebulizing gas flow	: 2.0 L/min
Drying gas flow	: 10.0 L/min
Heating gas flow	: 10.0 L/min
DL temp.	: 250 °C
BH temp.	: 400 °C
Interface temp.	: 300 °C

■化合物の探索

さらに、このピークの構造式および化合物名を確認するために Advanced Chemistry Development 社の ACD/MS Structure ID Suite を用いた解析を行いました。このソフトウェアでは精密質量および組成式情報に基づき PubChem のオフラインデータベース（約1億件搭載）から化合物をリストアップするとともにフラグメント予測で得られたプロダクトイオンと測定された MS/MS スペクトルに観察されるプロダクトイオンの一致度(帰属率)から化合物をランク付けすることができます。

組成式 $C_{40}H_{64}N_2O_4$ でデータベース検索を行った結果、71個の化合物候補が提示されました。

図3にデータベース検索で挙げられた候補化合物についてランキングを行った結果を示します。PubChem CID 90004の化合物が最も高い帰属率を示しました。PubChemを用いたオンライン検索の結果、この化合物は Irganox[®] 1098 であることが分かりました(図4)。

Pubchem ID 90004 : Irganox[®] 1098

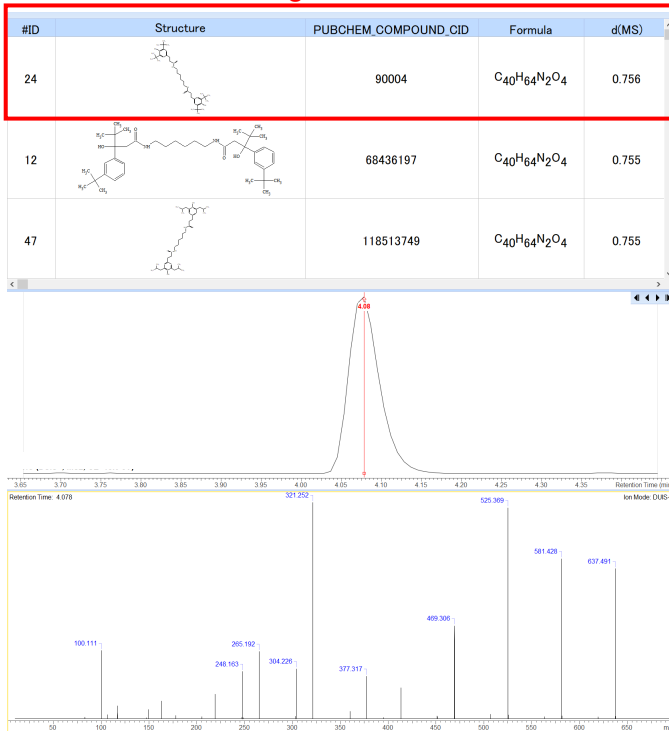
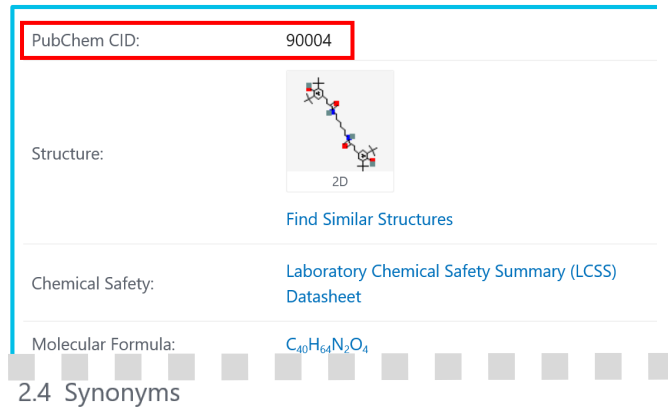


図3 ACD/MS Structure ID Suiteを用いたデータベース検索と帰属率ランキング結果

確実な定性のため、添加剤標準品の測定を行いました。Irganox[®] 1098の保持時間を確認した結果、ピークXの保持時間と一致することが確認されました。また、Irganox[®] 1098とピークXのMS/MSスペクトルを比較した結果、ほぼ同一のスペクトルが得られました(図5)。以上の結果から、ピークXはIrganox[®] 1098であることが確認されました。

以上のように、LCMS-9030とLabSolutions Insight Explore およびACD/MS Structure ID Suiteを用いて①LC-MSおよびLC-MS/MS測定、②Insight Exploreを用いたピークピッキング③目的ピークの組成推定④オフラインデータベースを用いた構造式の検索⑤フラグメントの帰属率に基づく候補化合物の絞り込み⑥オンラインデータベースを用いた構造式・化合物名の検索⑦標準品を用いた確認分析というプロセスにより目的のピークの構造式および化合物名の探索が可能になります。



2.4.1 Depositor-Supplied Synonyms

23128-74-7
 Antioxidant 1098
 N,N'-(Hexane-1,6-diy)bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanamide)
 3,3'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-N,N'-hexamethylenedipropionamide
 EINECS 245-442-7
Irganox 1098
 UNII-918T54D300
 n,n'-hexamethylenebis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide)
 N,N'-Hexane-1,6-diylbis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propanamide]
 Benzenepropanamide, N,N'-1,6-hexanediybis(3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-

図4 オンラインデータベースを用いた化合物検索結果

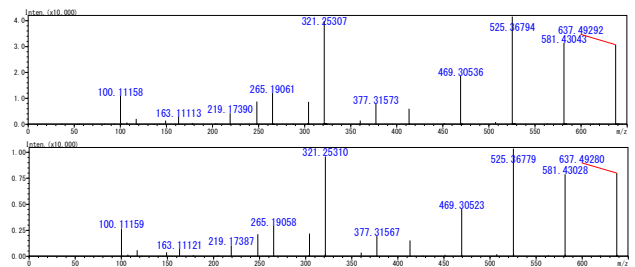


図5 Irganox[®] 1098標準品(上)とピークX(下)のMS/MSスペクトル

■食品容器中高分子添加剤の定量分析

食品容器に含まれる高分子添加剤の定量分析のために、MS/MSクロマトグラムを取得しました。

図6に各成分の検量線を、表2に各化合物の検量線範囲および寄与率(R^2)を示します。

食品容器試料は前述の手法で抽出を行い、メタノールで10倍~1000倍に希釈しました。定量計算の結果、1000倍希釈した各試料のIrgafos 168の濃度は1.85~40 ppbで、各パックおよびフィルム中の濃度は37~800 mg/gであることが分かりました。表3にIrgafos 168を含む各化合物の定量結果を、図7に食品Aフィルムの代表的なMS/MSクロマトグラムを示します。

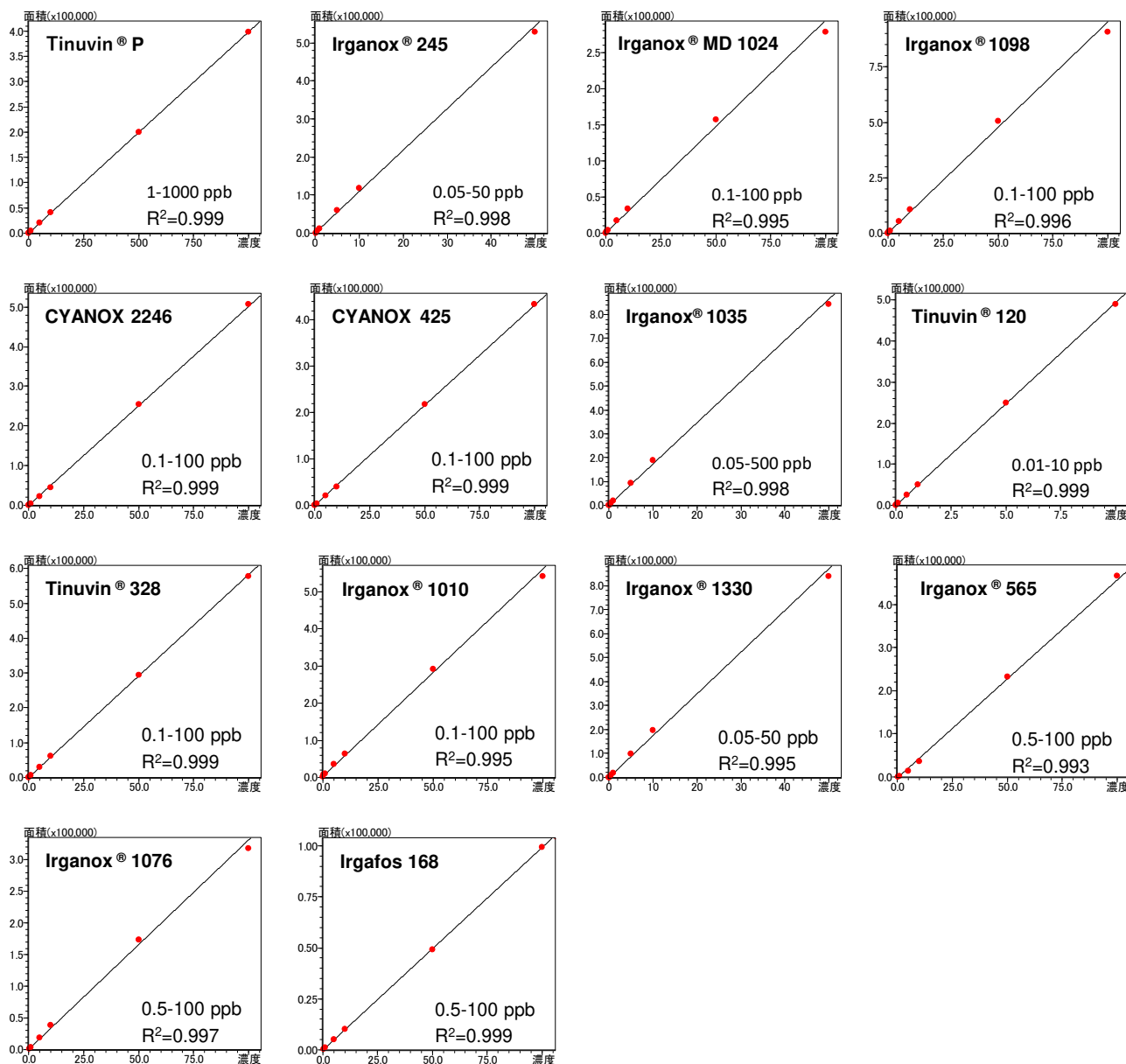


図6 高分子添加剤14成分の検量線

表2 高分子添加剤14成分の検量線範囲および寄与率

化合物名	イオン化法	プリカーサイオン	モニターイオン	検量線範囲(ppb)	寄与率(R ²)
Tinuvin® P	ESI positive	226.0975	120.0556	1-1000	0.999
Irganox® 245	ESI positive	604.3844	177.1279	0.05-50	0.998
Irganox® MD 1024	ESI positive	570.4265	181.0972	0.1-100	0.995
Irganox® 1098	ESI positive	637.4939	321.2537	0.1-100	0.996
CYANOX 2246	ESI negative	339.2330	163.1128	0.1-100	0.999
CYANOX 425	ESI negative	367.2643	367.2643	0.1-100	0.999
Irganox® 1035	ESI positive	660.4292	249.1485	0.05-50	0.998
Tinuvin® 120	ESI positive	439.3207	233.1531	0.01-10	0.999
Tinuvin® 328	ESI positive	352.2383	282.1601	0.1-100	0.999
Irganox® 1010	ESI positive	1194.8179	1194.8179	0.1-100	0.995
Irganox® 1330	ESI positive	792.6289	219.1743	0.05-50	0.995
Irganox® 565	ESI positive	589.3968	250.1009	0.5-100	0.993
Irganox® 1076	ESI positive	548.5037	475.4146	0.5-100	0.997
Irgafos 168	ESI positive	647.4588	647.4588	0.5-100	0.999

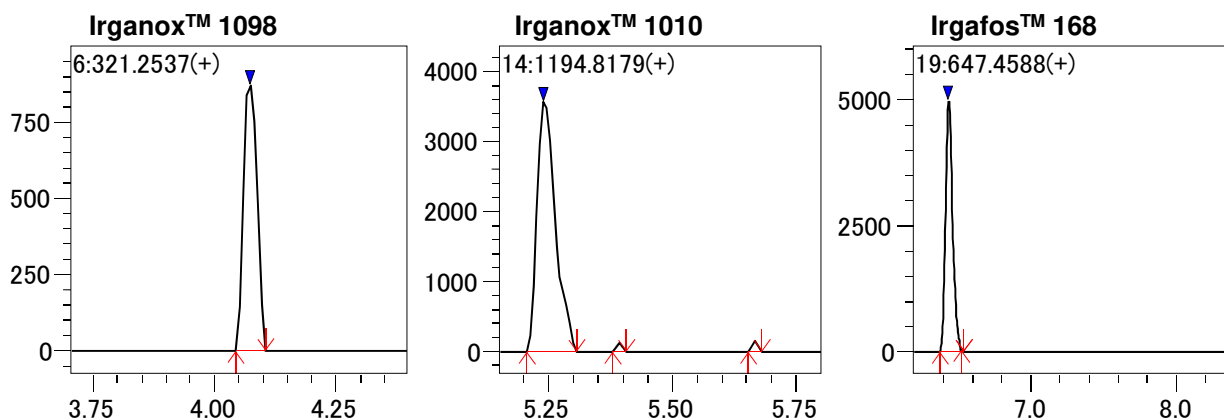


図7 食品Aフィルムの代表的なMS/MSクロマトグラム

表3 食品容器中高分子添加剤の定量結果

化合物名	濃度(mg/g)									
	食品 A パック	食品 A フィルム	食品 B パック	食品 B フィルム	食品 C パック	食品 C フィルム	食品 D パック	食品 D フィルム	食品 E パック	食品 E フィルム
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

■まとめ

四重極飛行時間型液体クロマトグラフ質量分析計 LCMS-9030とLabSolutions Insight Explore、ACD/MS Structure ID Suite等の解析ソフトウェアを用いることで、高分子材料に含まれる機能性添加剤の検出、定性から定量までを含むワークフローを実現しました。
より良い合成高分子材料の効率的な開発、改良に貢献できることが期待されます。

LCMSおよびLabSolutions Insight Explore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およびIrgafos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。
KinetexはPhenomenex社の米国およびその他の国における商標です。