

## 快速分析25种常见聚合物添加剂

Peter J. Lee和Alice J. Di Gioia, 沃特世公司(美国马萨诸塞州米尔福德)

### 简介

聚合物添加剂被用于塑料加工和改善塑料产品特性。随着全球塑料产品快速增长以及人们越来越关注塑料产品的使用安全性和再利用安全性, 开发能够快速、准确地分析塑料、食品、血浆和环境中聚合物添加剂的分析方法势在必行<sup>1-5</sup>。

对于产品质量控制而言, 定量分析聚合物添加剂以及鉴定其降解组分是避免产品缺陷的重要手段<sup>6-10</sup>。为了在食品接触产品中安全地使用再生塑料, 我们必须评估其中的残留聚合物添加剂含量<sup>11</sup>, 因为添加剂及其降解物可能会迁移到食品中。研究表明, 用于食品包装、医疗设备和玩具的塑料可能会渗出某些内分泌干扰物, 进而引发健康问题<sup>12,13</sup>。欧盟指令(2007/19/EC)规定了允许用于食品包装塑料材料的聚合物添加剂。在美国, 加利福尼亚州限制了玩具和儿童护理用品中某些邻苯二甲酸酯添加剂的浓度(2007年10月AB1108)。

我们通常使用溶剂萃取法萃取最终产品中的聚合物添加剂, 然后使用高效液相色谱法进行分析。在QC分析中, 有时还会分析未固化树脂中的添加剂。

使用传统HPLC的典型分析时间大约为20~40 min<sup>14-19</sup>。本应用纪要介绍了一种分析方法, 其使用Waters® ACQUITY UPLC® TQD系统, 仅需3.5 min即可成功表征25种常见的聚合物添加剂。此外, 借助TargetLynx™定量应用软件还可实现自动化定量。

本文展示了台式串联四极杆质谱仪全扫描模式和MRM模式的应用。全扫描模式下的MS检测在未知聚合物样品分析中(如竞争产品分析和专利侵权评估)尤其有用。本文还介绍了通过创建MS/MS谱库来展示一目了然地鉴定聚合物添加剂以及快速筛查和定量复杂混标中目标添加剂的优势。

面对任意25种常用添加剂的组合, 这种单一技术均可满足快速、简单、结果一目了然的检测要求。这种使用一种方法即可分析所有添加剂的能力可改进QC实验室工作流程, 有助于竞争产品剖析、产品缺陷分析、添加剂迁移测试和法规认证。该测试方法可协助制造商避免产品召回和保护公众健康方面的责任诉讼。

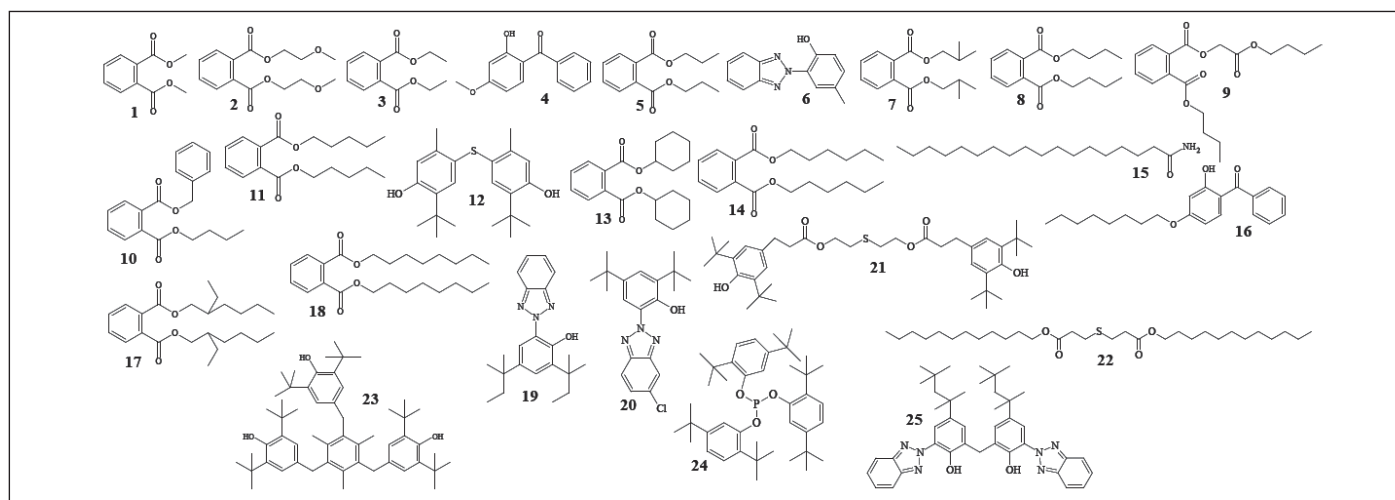


图1. 聚合物添加剂的化学结构。

## 实验

### 样品制备

分析物为：邻苯二甲酸二甲酯**1**，[131-11-3]；邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯**2**，[117-82-8]；邻苯二甲酸二乙酯**3**，[84-66-2]；Lowilite-20 **4**，[131-57-7]；邻苯二甲酸二丙酯**5**，[131-16-8]；Tinuvin-P **6**，[2440-22-4]；邻苯二甲酸二异丁酯**7**，[84-69-5]；邻苯二甲酸二正丁酯**8**，[84-74-2]；丁基邻苯二甲酰羟乙酸丁酯**9**，[85-70-1]；邻苯二甲酸丁苄酯**10**，[85-68-7]；邻苯二甲酸二戊酯**11**，[131-18-0]；Lowinox-TBM6 **12**，[96-69-5]；邻苯二甲酸二环己酯**13**，[84-61-7]；邻苯二甲酸二己酯**14**，[84-75-3]；硬脂酰胺**15**，[124-26-5]；Chimassorb-81 **16**，[1843-05-6]；邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯**17**，[117-81-7]；邻苯二甲酸二正辛酯**18**，[117-84-0]；Tinuvin-328 **19**，[25973-55-1]；Tinuvin-326 **20**，[3896-11-5]；Irganox-1035 **21**，[41484-35-9]；Irganox-PS-800 **22**，[123-28-4]；Irganox-1330 **23**，[1709-70-2]；Irgafos-168 **24**，[31570-04-4]；和Lowilite-36 **25**，[103597-45-1]。将**1-14**、**16-18**和**21**溶于乙腈中，制得2 mg/mL的储备液。将**15**溶于异丙醇中，制得2 mg/mL的储备液。将**22**溶于丙酮中，制得2 mg/mL的储备液。将**19-20**和**23-25**溶于甲苯中，制得2 mg/mL的储备液。混合各储备液并用乙腈稀释，得到含有25种聚合物添加剂的工作溶液(其中含有60 ppm **1-3**、**5**、**7**和**8**；20 ppm **4**、**6**、**9-14**、**16-18**和**21**；10 ppm **23**和**25**；6 ppm **15**、**19**、**20**和**22**；4 ppm **24**)用于全扫描实验。用乙腈进一步稀释该工作溶液用于MRM实验。

### UPLC系统和操作条件

LC系统:	ACQUITY UPLC/TQD质谱仪
软件:	MassLynx™ 4.1版
弱清洗液和强清洗液:	乙腈(600 µL)
密封清洗液:	90:10水:乙腈(5 min)
柱温:	60 °C
进样体积:	2 µL(满环)
色谱柱:	ACQUITY UPLC BEH苯基柱, 2.1 × 50 mm
流动相A:	水
流动相B:	甲醇

### 梯度方法

流速:	0.8 mL/min	
时间(min)	%B	曲线
0	40	
2.7	100	6
3.5	100	6

### 入口预运行方法

流速:	0.8 mL/min	
时间(min)	%B	曲线
0	100	
0.5	40	11
3	40	11

### TQD仪器调谐页面条件

IonSABRE™ APCI探头

电离模式:	APCI正离子和APCI负离子模式	
电晕电流(µA):	5.0	-5.0
锥孔电压:	+30 V	-30 V
提取器电压:	+3 V	-3 V
离子源温度:	150 °C	
APCI 探头温度:	500 °C	
脱溶剂气流速:	900 L/h	
锥孔气体流速:	20 L/h	
采集范围:	180-800 m/z	

在全扫描模式下，将第二级四极杆MS2调整为单位分辨率并用于数据采集。在子离子扫描模式下，调整质量分辨率，使得母离子以0.8 Da的半高峰宽分离，子离子以0.6 Da的半高峰宽分离。各聚合物添加剂的子离子扫描参数、锥孔电压和碰撞能量列于表1中。在多重反应监测(MRM)模式下，调整质量分辨率，使得母离子和子离子均以0.85 Da的半高峰宽分离。利用IntelliStart™技术优化MRM扫描参数。附录1列出了各聚合物添加剂的MRM扫描参数。每种添加剂采集两个MRM通道的数据；初级通道用于定量，次级通道用于确认。使用TargetLynx定量应用软件进行数据处理。

## 结果与讨论

化学结构展示在图1中的聚合物添加剂(1-25)包括增塑剂、光稳定剂、UV吸收剂、抗氧化剂、热稳定剂、滑爽剂和脱模剂。这些添加剂常用于加工和改善由下列聚合物树脂制成的产品的性能: PVC、ABS、PC、PE、PP、丙烯酸树脂、聚缩醛、聚酰胺、聚酯、聚苯乙烯、聚氨酯、弹性体和橡胶。

ACQUITY UPLC 提供高分离度、高灵敏度、高分析速度, ACQUITY® TQD 质谱仪的快速扫描(10,000 amu/s)和极性切换(20 ms)功能则可以实现窄峰检测, 而且仅通过单次运行即可同时获取包含化学结构信息的正离子和负离子质谱图。本研究使用UPLC BEH苯基柱(2.1 × 50 mm)在3.5 min的运行时间内成功分离了25种聚合物添加剂的混合物。图2为正离子和负离子模式下大气压化学电离(APCI)扫描得到的总离子流色谱图(TIC)。

其中10种聚合物添加剂(4、6、12、16、19-21、23-25)通过正离子和负离子APCI扫描均可检出, 而其余15种添加剂只能通过正离子APCI扫描观察到。在正离子APCI扫描模式下, 聚合物添加剂21和23碎裂严重, 几乎无法识别出准分子离子。而在负离子APCI扫描模式下, 这两种聚合物添加剂的准分子离子几乎未发生碎裂, 能够以较高的可靠性得到鉴定。在分析聚合物竞争产品中的未知物或分析产品缺陷时, 初始MS全扫描能够快速评估聚合物添加剂。

表1列出了聚合物添加剂的峰ID、保留时间和 $m/z$ 。借助UPLC®/TQD强大的分离能力和BEH苯基柱独特的填料, 除了聚合物添加剂4和5(在峰d处共流出)、9和10(在峰h处共流出)、11和12(在峰i处共流出)以及19和20(在峰p处共流出)之外的所有聚合物添加剂均实现了基线分离。

TQD质谱仪可采集最具区分度的信息用于化合物解析, 分子量和结构信息让分析人员能够轻松分析共流出的非同分异构体添加剂。图3和4分别为峰p和峰i的正离子提取质谱图。图3的质谱图中有两个峰,  $m/z$ 值分别为352和358, 完全匹配聚合物添加剂19和20的理论准分子离子。图4的质谱图中有多个峰。使用TQD的子离子和母离子扫描功能解析该质谱图可知,  $m/z$  219是准分子离子11( $m/z$ , 307)的CID碎片离子,  $m/z$  195是12( $m/z$ , 359)的碎片离子。

在LC/MS定性和定量分析中, 让同分异构组分实现色谱分离至关重要。同分异构体7-8以及17-18很好地分离为f、g、n和o四个峰。图5展示了峰n和峰o的正离子提取质谱图。每幅谱图中都有两个峰, 归属于同一准分子离子 $m/z$  391。经子离子和母离子扫描数据确认,  $m/z$  279是17的CID碎片离子, 而 $m/z$  261是18的碎片离子。

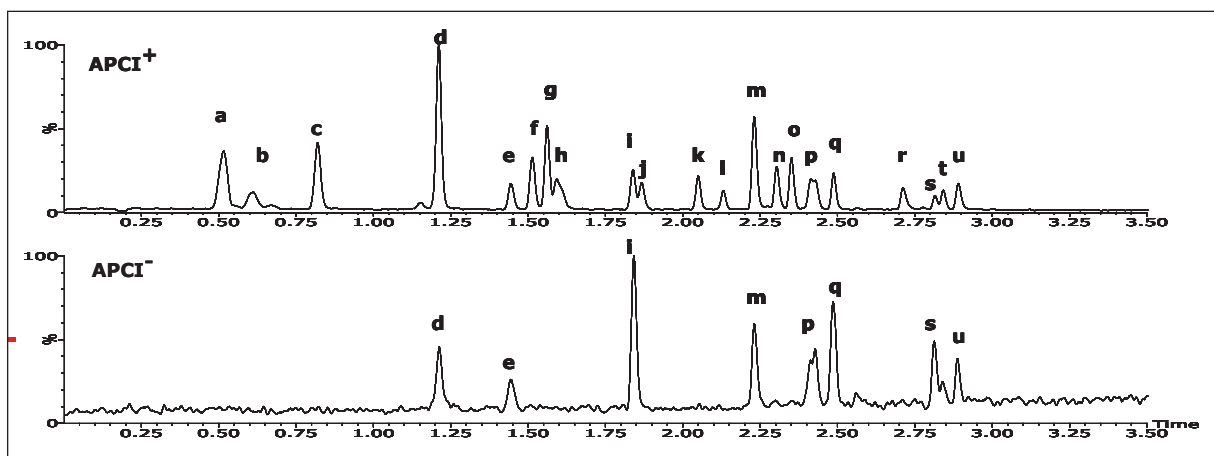


图2. 25种聚合物添加剂混合物的TIC色谱图: 分别通过正离子和负离子APCI全扫描获得。

					子离子扫描参数	
峰 ID	聚合物添加剂	保留时间	[M+H] <sup>+</sup>	[M-H] <sup>-</sup>	锥孔电压 (V)	碰撞能量 (eV)
<b>a</b>	<b>1</b>	0.52	195		30	7
<b>b</b>	<b>2</b>	0.62	283		14	6
<b>c</b>	<b>3</b>	0.82	223		12	7
<b>d</b>	<b>4</b>	1.21	229	227	30	15
<b>d</b>	<b>5</b>	1.22	251		18	7
<b>e</b>	<b>6</b>	1.45	226	224	30	17
<b>f</b>	<b>7</b>	1.51	279		20	7
<b>g</b>	<b>8</b>	1.56	279		20	7
<b>h</b>	<b>9</b>	1.60	337		20	6
<b>h</b>	<b>10</b>	1.62	313		20	7
<b>i</b>	<b>11</b>	1.84	307		20	7
<b>i</b>	<b>12</b>	1.84	359	357	30	15
<b>j</b>	<b>13</b>	1.87	331		20	9
<b>k</b>	<b>14</b>	2.05	335		20	8
<b>l</b>	<b>15</b>	2.13	284		30	25
<b>m</b>	<b>16</b>	2.23	327	325	30	17
<b>n</b>	<b>17</b>	2.30	391		20	8
<b>o</b>	<b>18</b>	2.35	391		20	8
<b>p</b>	<b>19</b>	2.41	352	350	30	22
<b>p</b>	<b>20</b>	2.43	358	356	30	22
<b>q</b>	<b>21</b>	2.49	643	641	40-	27-
<b>r</b>	<b>22</b>	2.71	515		30	12
<b>s</b>	<b>23</b>	2.81	775	773	45-	55-
<b>t</b>	<b>24</b>	2.85	647	645	30	35
<b>u</b>	<b>25</b>	2.90	659	657	30	19

表1. 聚合物添加剂的子离子扫描参数、保留时间和m/z。



图6A-Y为聚合物添加剂的子离子MS-MS谱图。每种聚合物添加剂的质谱图都具有独特的子离子模式。尽管邻苯二甲酸酯7和8是同分异构体，但它们的碎裂模式差异很大。图6G表明7具有两个额外的子离子峰( $m/z$  223 和57)，而这两个峰在8(图6H)中未观察到。图6Q和6R表明邻苯二甲酸酯同分异构体17和18的子离子模式也差别极大。这展示了应用UPLC/TQD数据获得的包括子离子质谱图的聚合物添加剂谱库、分子量和保留时间实现明确鉴定未知样品的好处。

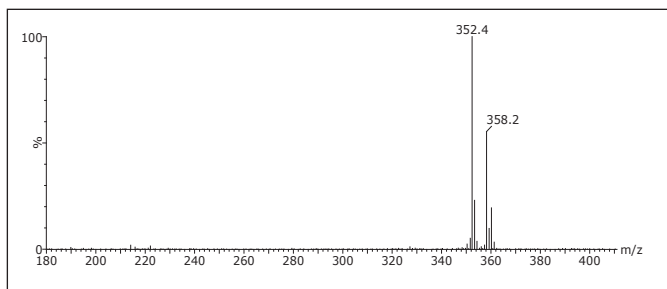


图3. 峰p(聚合物添加剂19和20)的正离子质谱图。

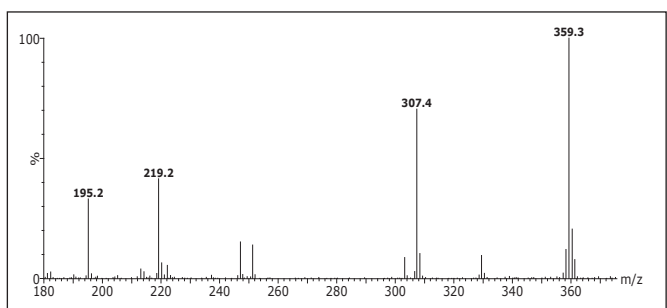


图4. 峰i(聚合物添加剂11和12)的正离子质谱图。

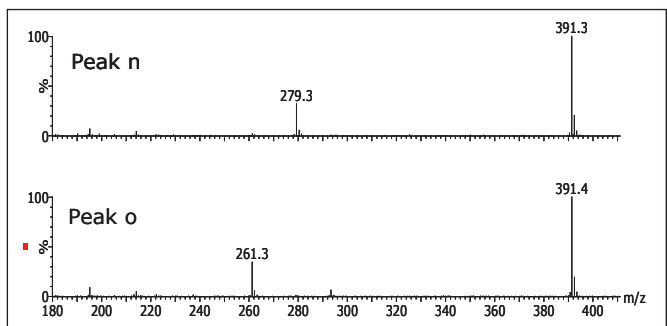
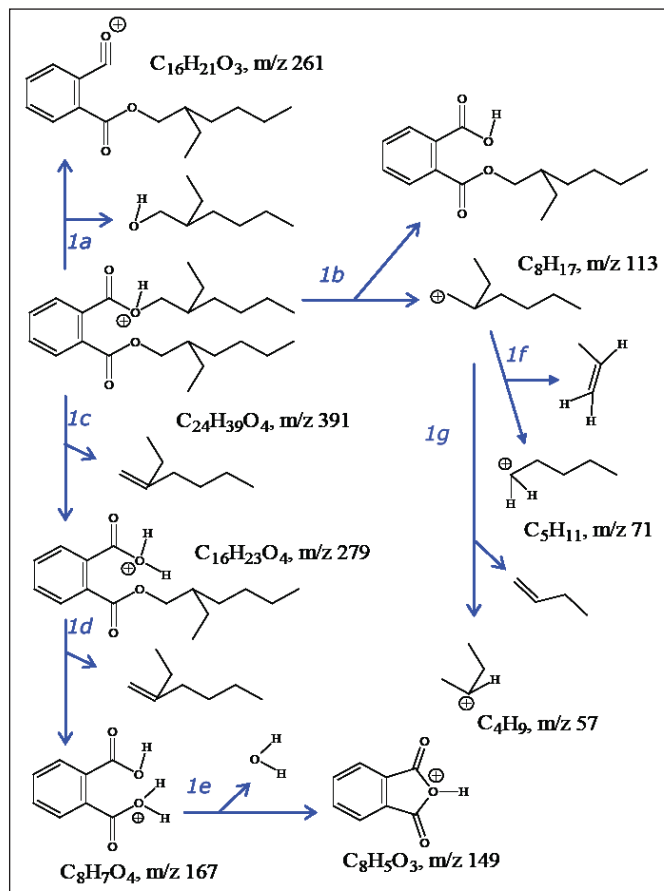


图5. 峰n和o(聚合物添加剂17和18)的正离子质谱图。

应用偶电子离子的一般碎裂机理即可解析聚合物添加剂的APCI MS-MS谱图。例如，图示1和2说明了准分子离子17和21产生其主要子离子的碎裂途径。基于类似的机理，还可解析其它聚合物添加剂的碎裂途径(图6A-Y)。



图示1. 图6Q中17  $[M+H]^+$  加合离子碎裂为主要子离子可能的MSMS碎裂途径: 1A.单键断裂, 发生电荷迁移/醇丢失; 1B.单键断裂, 发生电荷迁移/中性丢失; 1C.多键断裂, 发生电荷保留/烯烃丢失; 1D.H重排, 多键断裂, 发生电荷保留/烯烃丢失; 1E.环化/失水; 1F和1G.H重排, 多键断裂, 发生电荷保留/烯烃丢失。

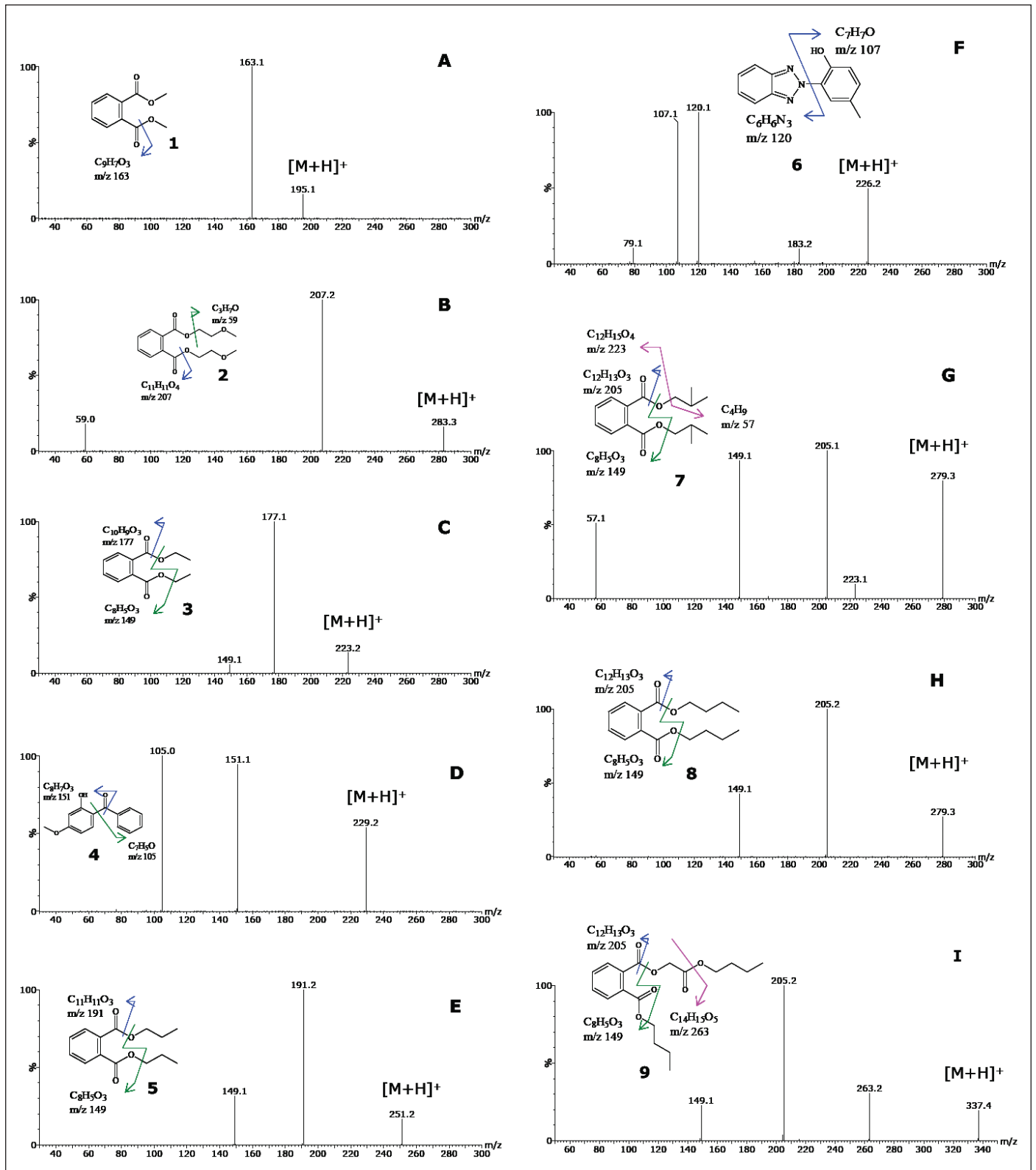


图6A-I. 聚合物添加剂的子离子MS/MS谱图。

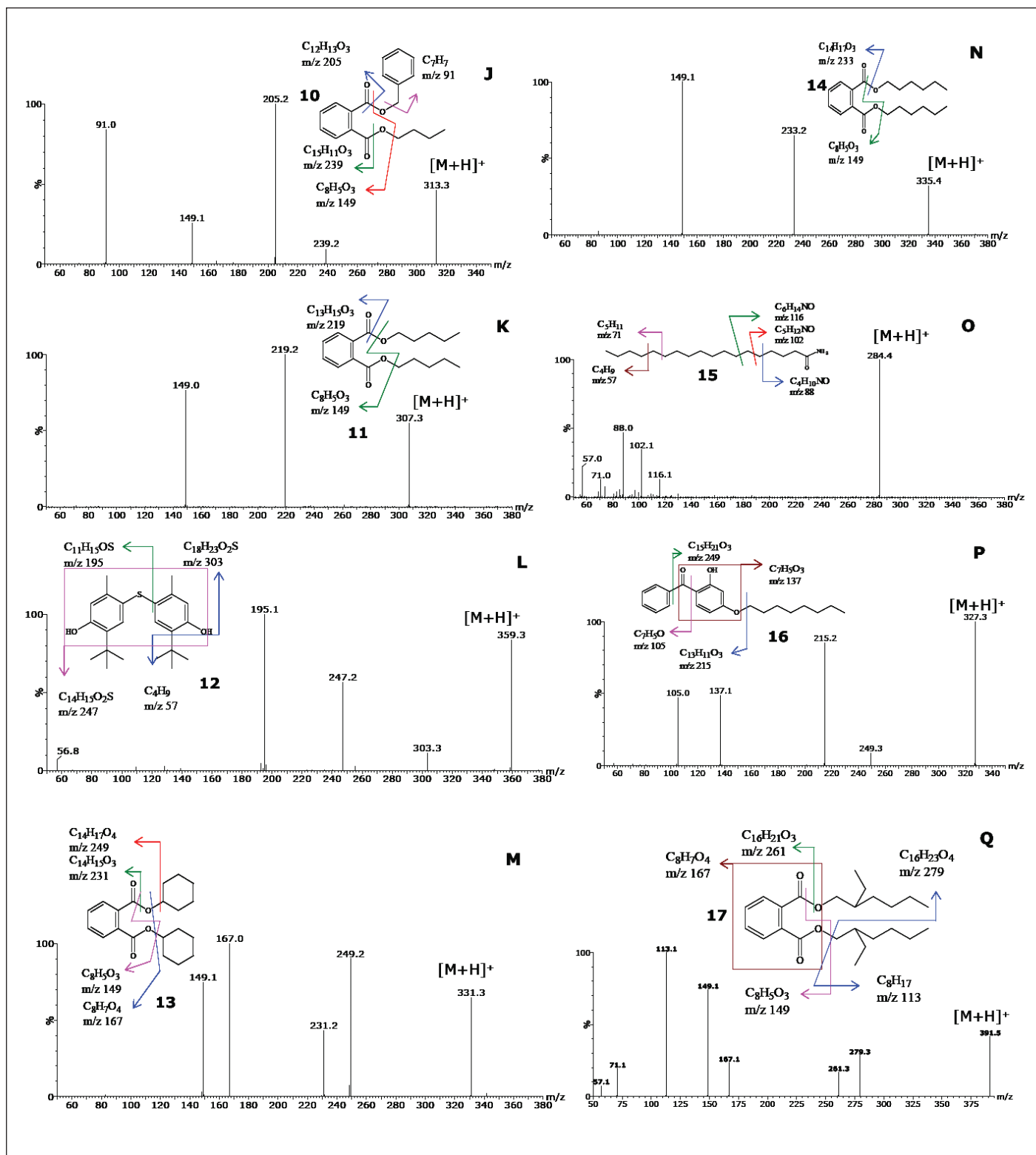


图6J-Q. 聚合物添加剂的子离子MS/MS谱图。

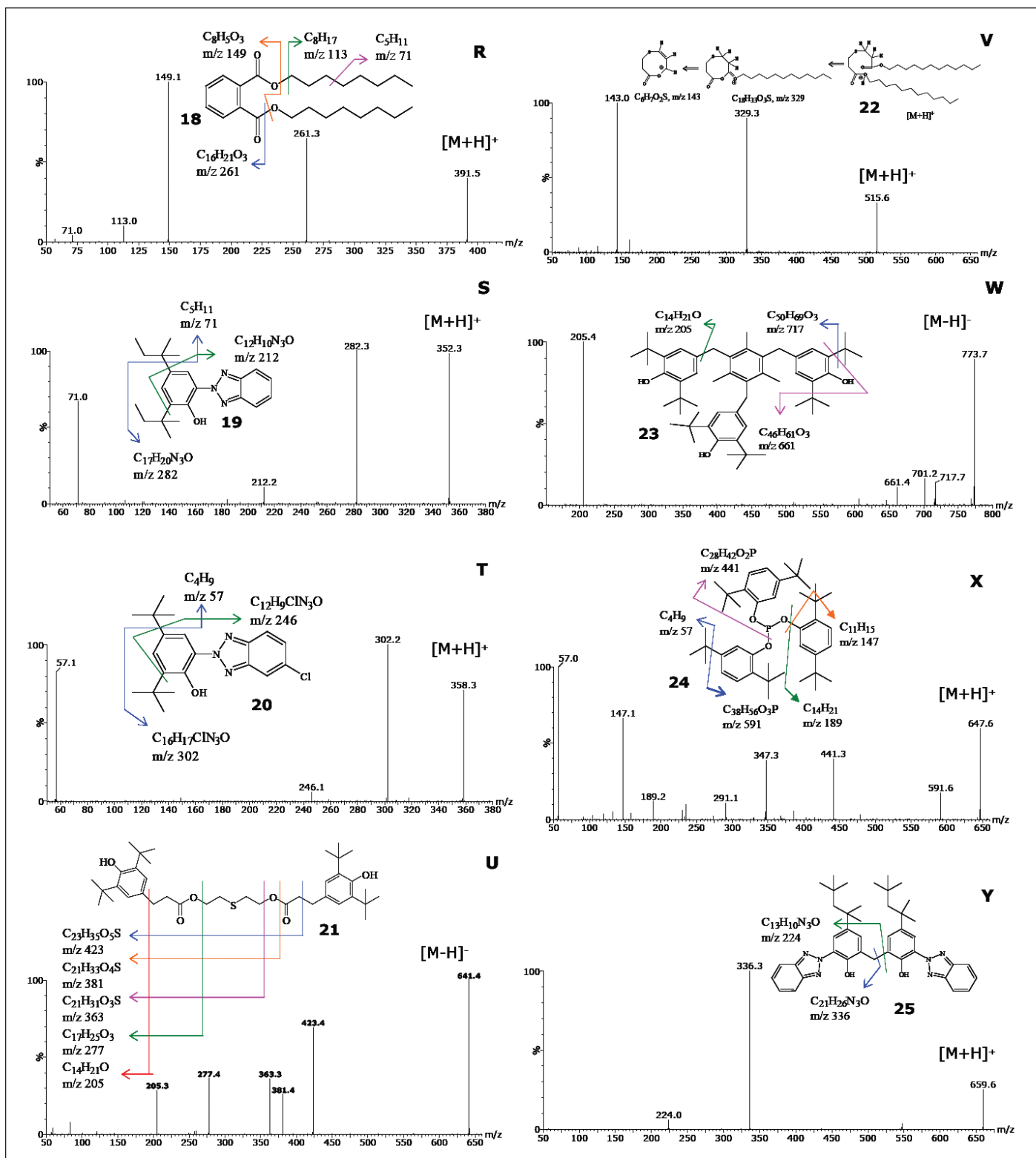
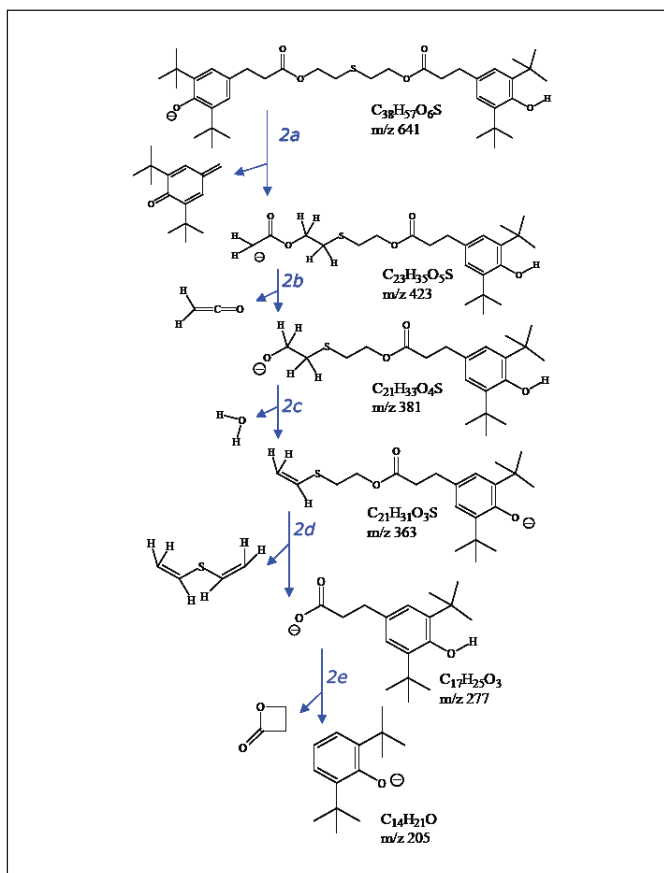


图6R-Y. 聚合物添加剂的子离子MS/MS谱图。



为了快速筛查和定量复杂样品中的已知或目标分析物，通常采用TQD质谱仪的多重反应监测(MRM)扫描功能。ACQUITY TQD的IntelliStart技术可自动完成系统设置，还拥有可以优化MRM扫描参数的自动调谐功能。以上功能提供了方便易用的界面，使得非专家用户也能让MS-MS实验达到最佳操作性能。附录1列出了25种聚合物添加剂的两个MRM通道和典型扫描参数。本研究监测了每种添加剂的两个MRM通道。如果选择两个MRM通道，假设标准品和样品的这两个通道之间的离子比率一致，就能通过单次运行同时完成定量和确认。



图示2. 图6Q中21[M-H]-加合离子碎裂为主要子离子的可能MS-MS碎裂途径：2A和2B.单键断裂，发生电荷迁移/中性丢失；2C.H重排，多键断裂，发生电荷保留/失水；2D.多键断裂，发生电荷保留/烯烃丢失，H重排；2E.环化，发生电荷迁移/H重排。

初级通道用于定量，次级通道用于确认。将TargetLynx定量应用软件设置为自动处理数据并报告定量结果(包括各添加剂的两个MRM通道的离子比率)。图7展示了典型的TargetLynx浏览器视图。该示例展示了邻苯二甲酸二环己酯**13**(20 pg/ $\mu$ L)的MRM通道色谱图以及校准曲线(5 pg/ $\mu$ L ~ 625 pg/ $\mu$ L)。校准曲线的相关系数大于0.9998。

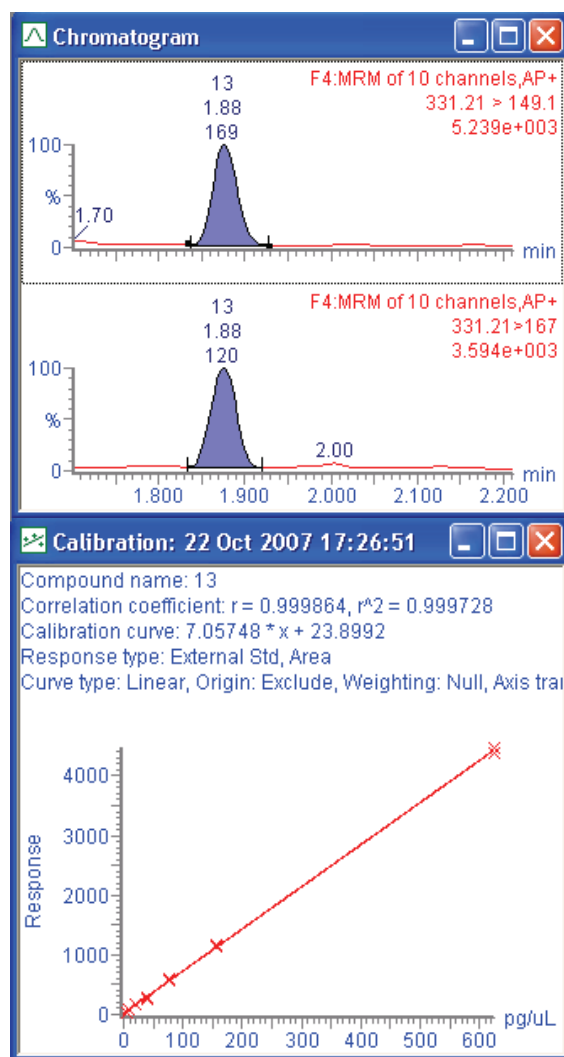


图7. 邻苯二甲酸二环己酯13(20 pg/ $\mu$ L)的MRM通道色谱图和校准曲线。

## 结论

Waters ACQUITY UPLC TQD系统是分析复杂样品中聚合物添加剂的理想之选。采用本文介绍的方法，分析人员可对ppb水平的25种常见聚合物添加剂进行筛查、确认和常规定量。该方法的运行时间仅为传统HPLC系统的七分之一，消耗的溶剂也仅为传统HPLC系统的九分之一<sup>1,2,5,13,18</sup>。该技术非常稳定且操作方便，易于在实验室中实施，无论是专家还是非专家用户都能以同样的方式进行操作。TargetLynx可自动生成结果报告，从而进一步为快速筛查和定量受监管/不受监管的添加剂提供支持。该方法适用于多种环境，包括合同制分析实验室、聚合物产品实验室、政府机构、医疗设备和食品包装制造商等。在任何需要通过分析已知或未知聚合物添加剂获取重要信息的情况下，ACQUITY UPLC TQD均可协助分析人员找到答案。

## 参考文献

1. H-Y Shen, *Talanta*. 66: 734-739, 2005.
2. K Kato, *Anal. Chem.* 77: 2985-2991, 2005.
3. R NogueroL-Cal, et al., *J. Sep. Sci.* 30: 2452-2459, 2007.
4. P J Lee, et al, ACQUITY UPLC/SQD Analysis of Polymer Additives. Waters Application Note No. 720002378EN , 2007.
5. A M Calafat et al, *J Chromatogr B.* 805: 49-56, 2004.
6. C Block, et al, *Polymer Degradation and Stability*, 91: 3163-3173, 2006.
7. S T Hsiao, et al, *J Chin Chem Soc.* 48: 1017-1027, 2001.
8. P J Lee, et al, ACQUITY UPLC with PDA and ELS Detection: Polymer Additives, Waters Application Note No. 720001881EN, 2006.
9. P J Lee, et al, ACQUITY UPLC/PDA: UV Filter Agents and Preservatives, Waters Application Note No. 720001770EN , 2006.
10. K Yu, et al, *LCGC.* 18: 162-178, 2000.
11. K Bentayeb, et al, *Anal. Bioanal. Chem.* 388: 1031-1038, 2007.
12. B Hileman, *C & EN.* v.83, n.46, 32-36, 2005.
13. J-F Jen et al., *J. Chromatogr A.* 1130: 28-33, 2006.
14. L Coulier, et al, *J. Chromatogr A.* 1062: 227-238, 2005.
15. D Munteanu, et al, *Chromatographia.*23: 7-14, 1987.
16. M Ashraf-khorassani et al, *J. Chromatogr A.* 995: 227-232, 2003.
17. J-M Plankeele, et al, The Utility of Evaporative Light Scattering Technique in Polymer Additive Detection, Waters, Application Note No. 72000959EN , 2004.
18. S. Bullock, LC-GC, The Application Notebook, February, 51, 2006.
19. X. Li, et al., *Talanta*, 63, 1013-1019, 2004.