

# Application News

No. C236-K

LC/MS LCMST<sup>TM</sup>-9030

## LCMS-9030 Q-TOF 질량분석기를 이용한 식품 용기 내 첨가제 분석

Analysis of Additives in Food Containers Using LCMS-9030 Quadrupole Time-of-Flight Liquid Chromatograph Mass Spectrometer

### 사용자 활용 포인트

- ◆ 이 시스템을 이용하여 고분자 재료에 함유된 다양한 종류의 첨가제에 대한 간단한 정성 분석이 가능하다.
- ◆ 고분해능 LCMS-9030은 복잡한 시료에서도 고정밀 정량 분석을 실현한다.
- ◆ LCMS-9030은 고분자 재료의 평가 및 기능성 고분자의 개발/개선에 대한 효과를 설명한다.

### ■ 서론

산화 방지제, 자외선 흡수제 및 난연제와 같은 첨가제는 플라스틱 및 고무와 같은 폴리머에 첨가된다. 고분자 소재 개발 및 생산 시, 적절한 종류와 양의 첨가제를 첨가함으로써 성능과 내구성을 획기적으로 향상시킬 수 있기 때문에 해당 소재에 함유된 첨가제에 대한 정보를 얻는 것이 매우 중요하다.

어플리케이션 뉴스 No. C79에서 삼중 사중극자 (Triple Quadrupole, TQ) 방식의 고성능 액체 크로마토그래프 질량 분석기(LC-MS)를 이용한 고분자 첨가제의 정량 분석 사례를 소개하였다. 이 뉴스레터에서는 사중극자 비행시간 (Quadrupole Time-of-Flight, Q-TOF) 질량분석기인 LCMS-9030을 이용하여 식품 용기 내 고분자 첨가제의 정성 분석 및 정량 분석 사례를 소개한다.

### ■ 식품 용기 분석

이 실험에서는 5가지 종류의 식품 용기에 함유된 고분자 첨가물을 분석하였다. 분석을 위한 시료는 잘게 자른 식품 용기(팩, 필름) 0.1 g 에 THF 1 mL를 넣고 1분 간 초음파 처리를 한 후, 시료에 메탄올 1 mL를 넣고 상층액을 0.2 µm 필터로 여과하여 준비하였다. 그 다음, 시료를 메탄올로 희석하였다.

그림 1은 LabSolutions Insight Explore<sup>TM</sup>의 "ANALYZE" 기능을 사용하여 식품 A 필름의 피크 선택 결과를 보여준다.

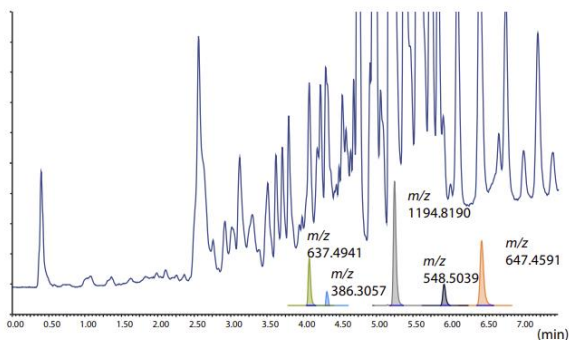
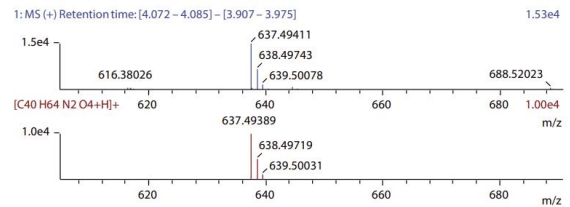


그림1. Insight Explore를 이용한 식품 A 필름의 피크 선택 결과

피크는 추출된 이온 크로마토그램 (EIC)에서 m/z 637.4941, 386.3057, 1194.8190, 548.5039 및 647.4591이 검출되었다. 이 m/z는 각각 Irganox<sup>®</sup> 1098, CYANOX<sup>®</sup> 425, Irganox<sup>®</sup> 1010, Irganox<sup>®</sup> 1076 및 Irgafos<sup>®</sup> 168에서 비롯하는 이온의 m/z에 해당한다.

예를 들어, 그림 2는 EIC m/z 637.4941의 피크(피크 X)에 대한 조성 추정 결과를 보여준다. 화학식은 C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>인 것으로 확인되었다.



Score	Pred. (M)	Pred. m/z	Meas. m/z	Diff. (mDa)	Formula (M)	Ion	Diff. (ppm)	Iso Score	DBE
98.74	636.48661	637.49389	637.49411	0.22	C <sub>40</sub> H <sub>64</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	0.345	98.74	10.0
2	88.67	636.48690	637.49418	-0.07	C <sub>39</sub> H <sub>70</sub> O F P S	[M+H] <sup>+</sup>	-0.110	98.55	5.0
3	83.95	636.48639	637.49367	0.44	C <sub>38</sub> H <sub>66</sub> N <sub>2</sub> O F <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	0.690	93.61	6.0
4	71.89	636.48723	637.49451	-0.40	C <sub>32</sub> H <sub>70</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	-0.627	69.07	1.0
5	64.90	636.48729	637.49457	-0.46	C <sub>33</sub> H <sub>64</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	-0.722	72.46	6.0
6	60.34	636.48638	637.49366	0.45	C <sub>34</sub> H <sub>75</sub> N <sub>2</sub> P <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	0.706	67.38	0.0
7	56.03	636.48683	637.49410	0.01	C <sub>33</sub> H <sub>72</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	0.016	73.36	0.0
8	54.55	636.48672	637.49400	0.11	C <sub>31</sub> H <sub>66</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> F P	[M+H] <sup>+</sup>	0.173	60.67	2.0

그림2. 피크 X의 조성 추정 결과  
(상단: 측정 스펙트럼, 중간: 이론 스펙트럼, 하단: 화학식 후보)

표 1. 분석 조건

[HPLC conditions]	
Column	: Kinetex <sup>®</sup> 2.6u XB-C18 (75 mm x 2.1 mm I.D., 2.6 µm)
Mobile phase A	: 10 mmol/L Ammonium formate in water
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 volume	: 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

## ■ 화합물 검색

이 피크의 구조식과 화합물명을 확인하기 위해 ACD/MS Structure ID Suite(Advanced Chemistry Development, Inc., ACD)를 이용하여 분석하였다. 이 소프트웨어는 정확한 질량 및 화학식 정보를 기반으로, 약 1억 개의 항목이 포함된 PubChem 오프라인 데이터베이스를 이용하여 화합물을 목록화 할 수 있다. 또한, 조각 예측에서 얻은 product ion과 측정된 MS/MS 스펙트럼에서 관찰된 product ion 사이의 일치 정도(할당률)에 따라 화합물 순위를 할당할 수 있다.

화학식  $C_{40}H_{64}N_2O_4$ 로 데이터베이스를 검색한 결과 71개의 후보 화합물이 발견되었다.

그림 3은 데이터베이스 검색에서 찾은 후보 화합물의 순위 결과를 보여준다. PubChem CID 90004가 가장 높은 할당률을 보였다. PubChem을 사용한 온라인 검색 결과, 이 화합물은 Irganox® 1098로 확인되었다(그림 4).

### Pubchem ID 90004 : Irganox® 1098

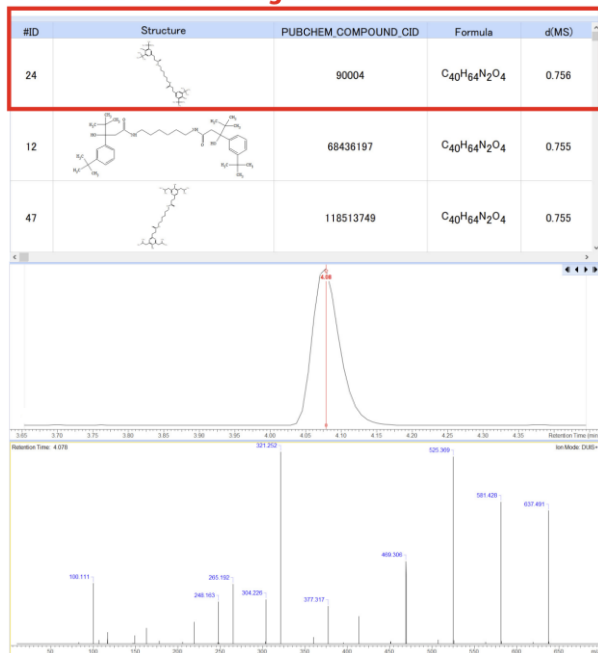
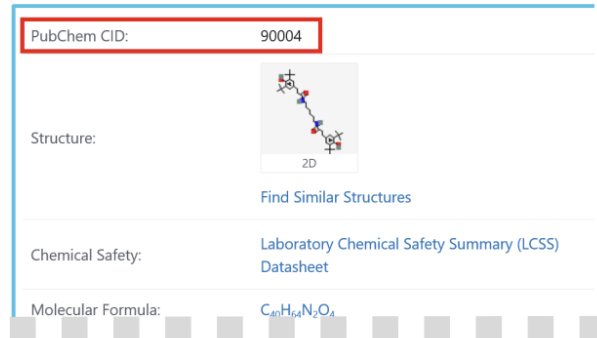


그림 3. ACD/MS Structure ID Suite를 이용한 데이터베이스 검색 및 할당률 순위 결과

확실한 정성 분석을 위해 첨가제의 표준 시료를 분석하였다. 위에서 언급한 Irganox® 1098의 머무름 시간을 확인한 결과, 피크 X의 머무름 시간과 일치하였다. Irganox® 1098과 피크 X의 MS/MS 스펙트럼도 비교하였으며, 피크 X가 Irganox® 1098임을 확인하였다(그림 5).

아래의 순서로 화학식 및 대상 피크의 화합물명 검색이 가능하다. ① LC-MS 및 LC-MS/MS 분석, ② Insight Explore를 이용한 피크 선택, ③ 대상 피크의 조성 추정, ④ 오프라인 데이터베이스를 이용하여 화학식 검색, ⑤ 조각 이온의 할당률을 기반으로 후보 화합물 좁히기, ⑥ 온라인 데이터베이스를 이용한 화학식 및 화합물명 검색, ⑦ Shimadzu LCMS-9030과 LabSolutions Insight Explore 및 ACD/MS Structure ID Suite를 이용한 표준 시료 확인 분석



## 2.4 Synonyms

### 2.4.1 Depositor-Supplied Synonyms

23128-74-7  
Antioxidant 1098  
N,N'-(Hexane-1,6-diyl)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)propionamide]  
Benzenepropanamide, N,N'-1,6-hexanediylbis(3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-

그림 4. 온라인 데이터베이스를 이용한 화합물 검색 결과

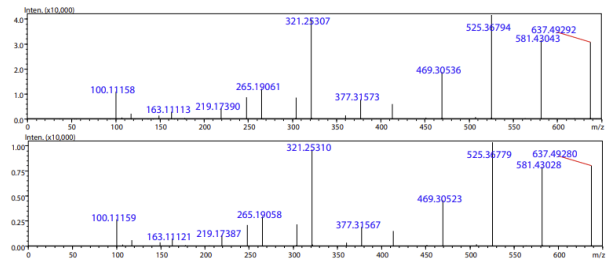


그림 5. Irganox® 1098의 표준 샘플의 MS/MS 스펙트럼 (상단) 및 피크 X의 MS/MS 스펙트럼 (하단)

## ■ 식품 용기 내 고분자 첨가제 정량 분석

식품 용기에 포함된 폴리머 첨가제의 정량 분석을 위해 MS/MS 크로마토그램을 얻었다.

그림 6은 각각의 검량선을 나타내고, 표 2는 검량선의 범위와 각 화합물의 결정계수( $R^2$ )를 나타내었다.

식품 용기 샘플을 상기의 방법으로 추출하고 메탄올로 10 배에서 1000 배로 희석하였다. 정량 분석/계산 결과, 1000 배 희석한 샘플 중 Irgafos® 168의 농도는 1.85-40 ppb 이며, 팩 및 필름 내 농도는 37-800 mg/g 범위인 것으로 확인되었다. 표 3은 Irgafos® 168을 포함한 각 화합물의 정량 분석 결과를 나타내며, 그림 7은 식품 A 필름의 대표적인 MS/MS 크로마토그램을 나타내었다.

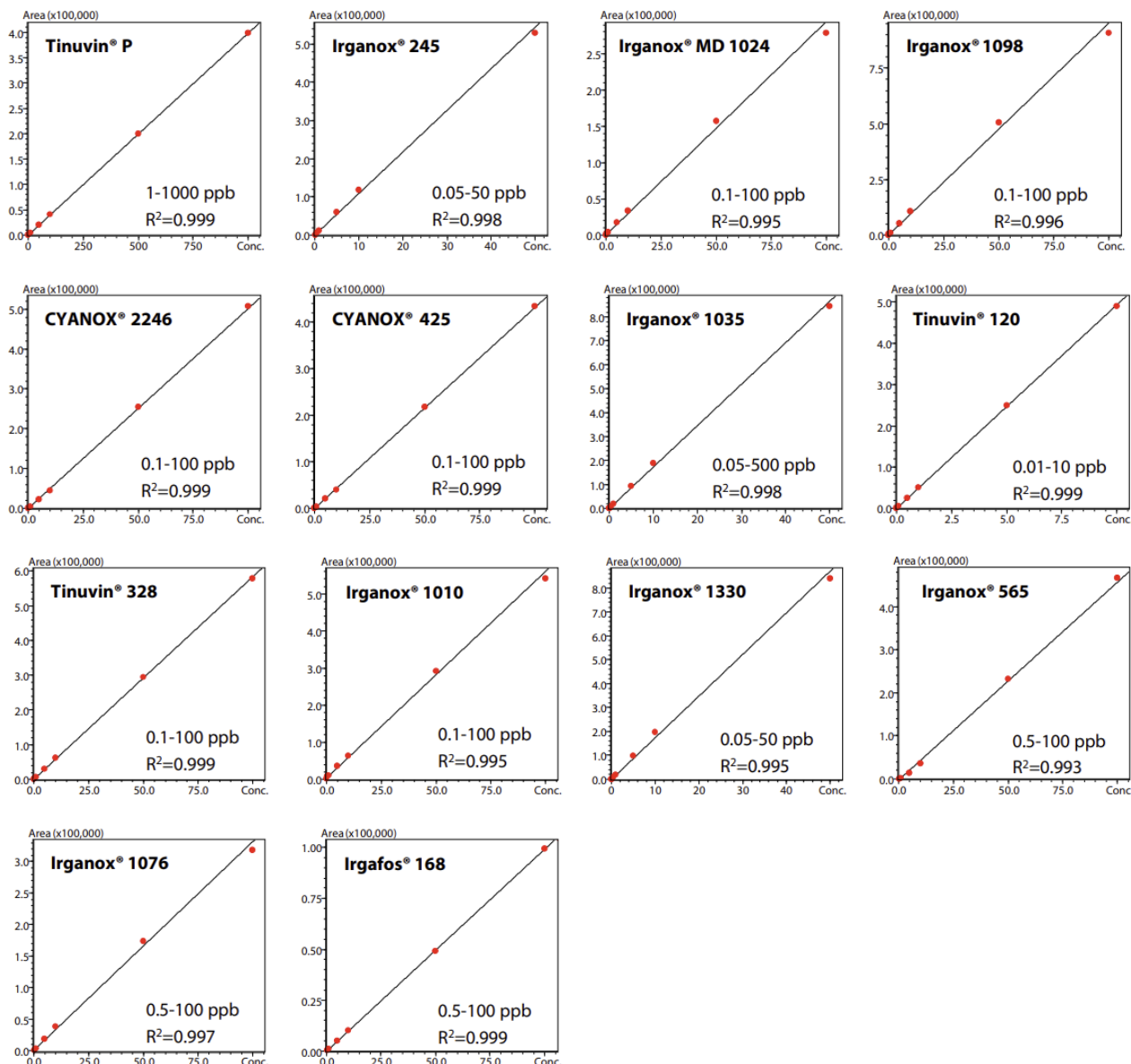


그림 6. 폴리머 첨가제 14 성분의 검량선

표 2. 폴리머 첨가제 14 성분의 검량선 범위 및 결정계수

Compound name	Ionization method	Precursor ion	Monitor ion	Range of calibration curve (ppb)	Coefficient of determination ( $R^2$ )
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	339.233	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

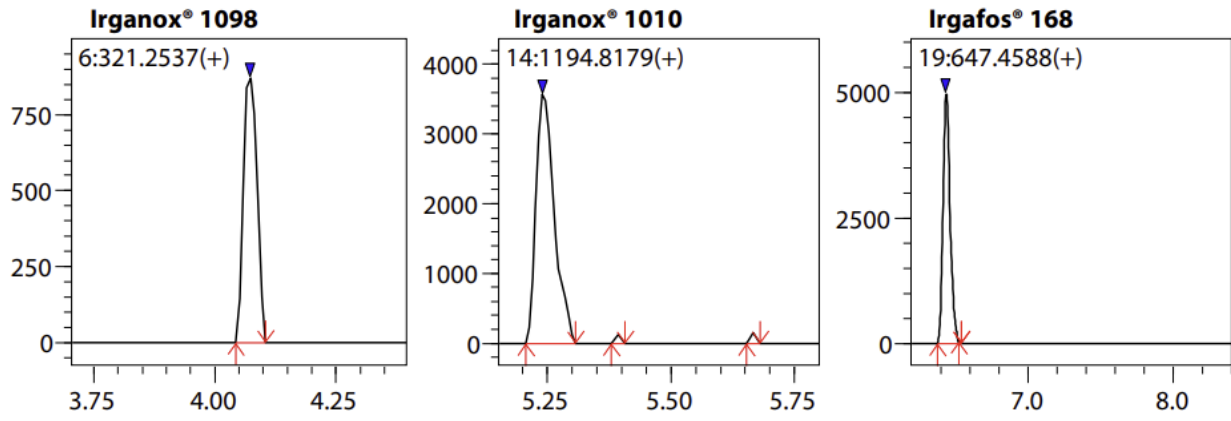


그림 7. 식품 A 필름의 대표적인 MS/MS 크로마토그램

표 3. 식품 용기 내 고분자 첨가제 정량 분석 결과

Compound name	Concentration (mg/g)									
	Food A pack	Food A film	Food B pack	Food B film	Food C pack	Food C film	Food D pack	Food D film	Food E pack	Food E film
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	6.26	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	350.1	616.62	205.24	126.96

■ 결론

Shimadzu LCMS-9030 사중극자 비행시간 (Quadrupole Time-of-Flight, Q-TOF) 액체 크로마토그래프 질량분석기와 LabSolutions Insight Explore 및 ACD/MS Structure ID Suite를 이용하여 고분자 소재에 함유된 기능성 첨가제의 검출부터 정성 분석 및 정량 분석까지의 과정에 대한 워크플로우를 구현하였다.

이 기술은 우수한 합성 고분자 재료의 효율적인 개발 및 개선에 기여할 것으로 기대된다.

LCMS and LabSolutions Insight Explore are trademarks of Shimadzu Corporation or its affiliated companies in Japan and/or other countries.  
 Tinuvin, Irganox, and Irgafos are trademarks of BASF SE in Japan and/or other countries.  
 CYANOX is a trademark of Cytec Technology Corp. in the United States and/or other countries.  
 Kinetex is a trademark of Phenomenex Inc. in the United States and/or other countries.



Shimadzu Corporation  
 www.shimadzu.com/an/  
 Shimadzu Scientific Korea  
 www.shimadzu.co.kr

For Research Use Only, Not for use in diagnostic procedures. Not available in the USA, Canada, and China.  
 This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. Company names, products/service names and logos used in this publication are trademarks and trade names of Shimadzu Corporation, its subsidiaries or its affiliates, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Third-party trademarks and trade names may be used in this publication to refer to either the entities or their products/services, whether or not they are used with trademark symbol "TM" or "®". Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names other than its own.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.

Copyright © 2022 SHIMADZU group. All rights reserved.