



Murat Onul

Yüksek Kimyager
Aplikasyon Uzmanı
Ant Teknik Cihazlar

Plastik Katkılarının Kütle Spektrometri Sistemleri ile Analizi

Bu yazıda plastik katkılarının farklı analitik tekniklerle analizlerine ilişkin uygulama örneklerine yer verilmektedir.

Uygulama Örneği 1: Plastik Katkılarının GCMS-TD ile Analizi

Polimer malzemeler çoğunlukla sınıfına ve üreticisine göre farklı katkı tipleri kullanılarak formüle edilmektedir. Bir örnek ekstraktını analiz etmek genellikle katkıların polimerlerden ayrılmasını gerektirmektedir. Klasik yöntemde, ayırma solvent ekstraksiyonu veya uygun çöktürme metotlarından biri ile yapılmakta ancak bu yöntem-

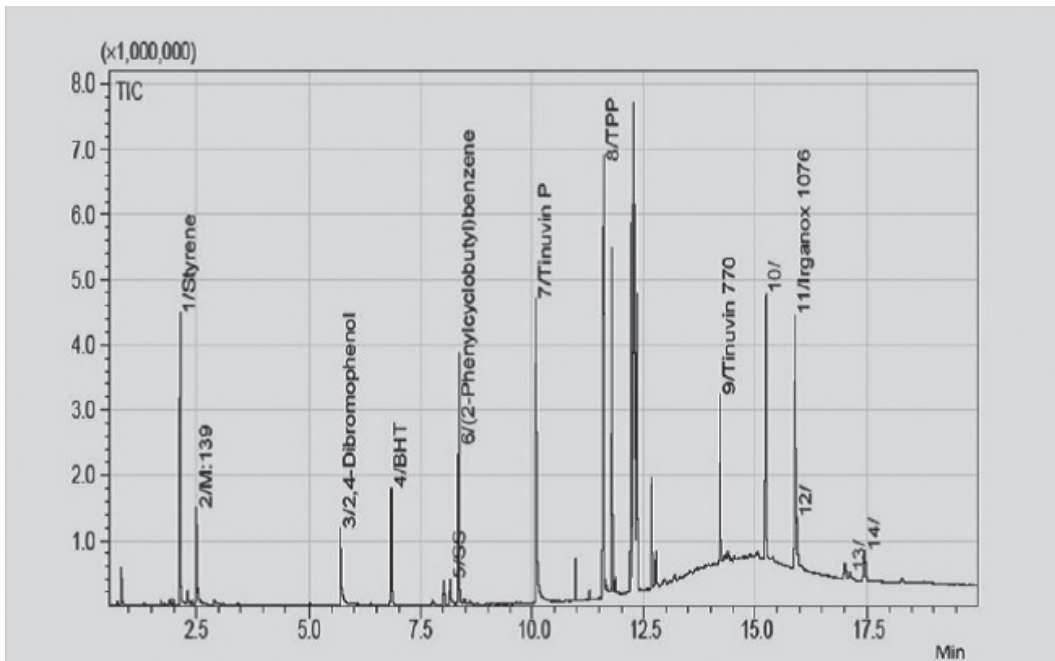
ler, ön işlem için kullanılan ekipmanların yıkanmasını da içeren uğraştırıcı ve uzun süreli ön işlem adımlarını gerektirmektedir.

Termal desorpsiyon GC/MS yöntemi analiz süresini kısaltan ve tek kullanımlık ekipmanın (ECO cup) kullanımını içeren hızlı bir yöntemdir.

Cihaz Konfigürasyonu

GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu)

Pyroliz Sistemi: EGA/PY-3030D (Frontier Laboratories Ltd.)

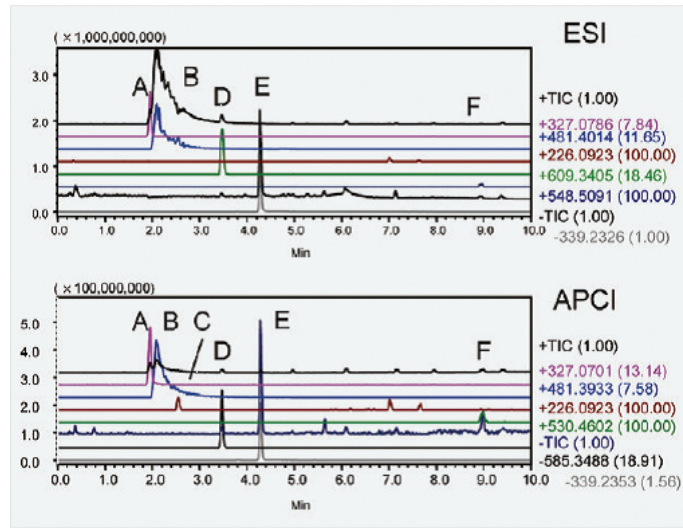


Şekil 1. PS plastikten açığa çıkan gazın analizi

Uygulama Örneği 2: Polimer Ekstraktındaki Katkılarının LCMS-IT-TOF ile Analizi (Bölüm 1)

Bilinen miktarda polimer taneciğine bir organik solvent (bu örnekte THF/MeOH = 1/1) ilave edilmiştir. Sonrasında numunelere sonike edilmiş ve süpernatant ekstrakte edilerek doğrudan bir LCMS-IT-TOF sistemi ile analiz edilmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 2'deki kromatogramlarda gösterilmektedir.

Gözlemlenen altı farklı peak arasından, Peak B için yapısal tahminleme yapılmıştır.



Şekil 2. Polimer Ekstraktındaki Katkılarının Analizi ile elde edilen kromatogramlar

Örnek: Peak B'nin Yapısının Tahminlenmesi

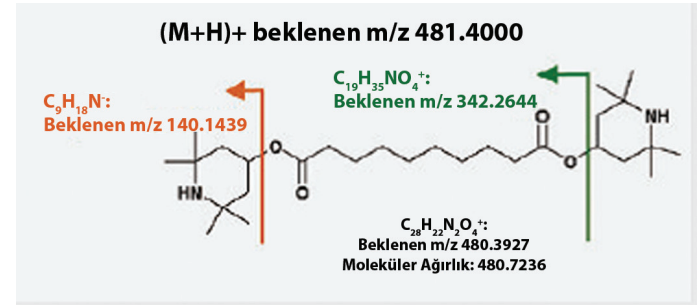
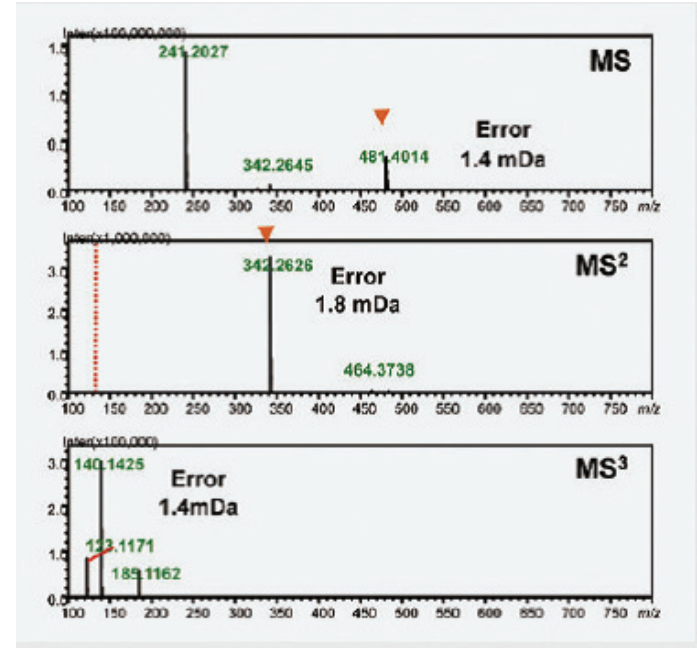
Örnek: Formula Predictor Kullanılarak

m/z sayısı ne kadar küçük olursa, olasılıkların sayısı o kadar azalmaktadır. MSn analizinin kullanılması yapısal tahminlemeyi kolaylaştırmaktadır.

Uygulama Örneği 3: Polimer Ekstraktındaki Katkılarının LCMS-IT-TOF ile Analizi (Bölüm 2) – Katkı Maddelerinin Yapılarının Tahmini ve MS3 Ölçüm Sonuçlarının Yorumlanması

Bilinen miktarda polimer taneciğine bir organik solvent (bu örnekte THF/MeOH = 1/1) ilave edilmiştir. Sonrasında numunelere sonike edilmiş ve süpernatant ekstrakte edilerek doğrudan bir LCMS-IT-TOF sistemi ile analiz edilmiştir. Ölçüm sonuçları Şekil 3'teki kromatogramlarda gösterilmektedir.

Gözlemlenen altı farklı katkı peak'i arasından birisi için kompozisyon tahminlenmiştir. Sonuç olarak $C_{28}H_{52}N_2O_4$ tahmini formülü elde edilmiştir. Bu formülün internet üzerinden araştırılması sonucunda stabilizör olarak kullanılan bir katkı maddesi olan decanedioic asit (2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidil) esteri olabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3. Polimer Ekstraktındaki Katkılarının Analizi ile elde edilen kromatogramlar ve MS3 ölçüm sonuçlarının yorumlanması

Sonrasında, MS3 ölçümlerinde dedekte edilen iyonlar tahminlenen bileşen açısından yorumlanmıştır. Bu, dedekte edilen iyonların her bir ürün iyonu için minimum hata ile yapı tahmini yapabildiğini göstermiştir.

Ürün Tanıtımı

Her bir Peak için Tahmin Sonuçları

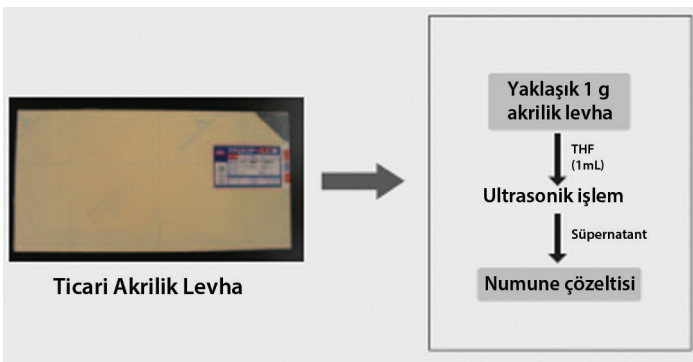
	Alıkonma zamanı (dk)	Tahminlenen Bileşenin Adı	Kompozisyon Formülü (Moleküler Ağırlık)	m/z		Hata
				Hesaplanan Değer	Ölçüm Değeri	
A	1.95	Tripheyl phosphate	$C_{18}H_{15}O_4P$ (326.0708)	327.0781 (M+H) ⁺	327.0791 (M+H) ⁺	1.0 mDa 2.0 3.1 ppm
B	2.10	Decanedoic acid bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) ester	$C_{28}H_{52}N_2O_4$ (480.3927)	481.4000 (M+H) ⁺	481.4014 (M+H) ⁺	1.4 mDa 2.9 ppm
C	2.55	Tinuvin P	$C_{13}H_{11}N_3O$ (225.0902)	226.0975 (M+H) ⁺	226.0972 (M+H) ⁺	0.3 mDa 1.3 ppm
D	3.47	Onchitriol II A	$C_{34}H_{50}O_8$ (586.3506)	585.3433 ([M-H] ⁻)	585.3435 ([M-H] ⁻)	0.2 mDa 0.33 ppm
E	4.29	2,2-Bis(3-sec-butyl-4-hydroxyphenyl)propane	$C_{23}H_{32}O_2$ (340.2402)	339.2330 ([M-H] ⁻)	339.2325 ([M-H] ⁻)	0.5 mDa 1.4 ppm
F	8.94	Irganox 1076	$C_{35}H_{62}O_3$ (530.4699)	548.5049 ([M+NH ₄] ⁺)	548.5049 ([M+NH ₄] ⁺)	1.2 mDa 2.2 ppm

Uygulama Örneği 4: Akrilik Levhalardaki Katkıların SEC-AccuSpot-MALDI-TOF-MS ile Analizi

Polimer malzemeler ışık, ısı, mekanik ve elektriksel faktörler, radyasyon, kimyasallar ve nem gibi çeşitli etkenler nedeniyle bozunmaktadır. Antioksidanlar, UV absorberler, hindered amin ışık stabilizörleri (HALS) vb. birçok farklı katkı maddesi bu bozunmayı önlemek ve polimer malzemesinin istenen özelliklerini korumak üzere geliştirilmiştir. Kullanılan her bir katkı maddesinin miktarı polimer malzemenin spesifik amacına uygun olarak değişmekte, ancak genellikle %1 (v/v) veya daha düşük miktarlarda kullanılmaktadır. Aynı polimer malzeme için bile,

katkı maddesi türü sınıfa veya üreticiye göre farklılık gösterebilmektedir. Sonuç olarak, polimer katkılarının analizi çeşitli polimer malzemelerinin performansının araştırılması ve geliştirilmesi açısından son derece önemlidir.

Bu örnekte SEC-AccuSpot-AXIMA sistemi, ticari bir akrilik levha ürünündeki katkıların tespiti için kullanılmıştır. Numune hazırlığı aşamasında, akrilik levhadan 1 g kesilerek 1 dakika süresince 1 mL tetrahidrofuran (THF) içinde sonike edilmiştir. Elde edilen süpernatant ölçüm için kullanılmıştır (Şekil 4). Şekil 5, akrilik levhadan ekstrakte edilen örneklerin SEC kromatogramlarını göstermektedir.



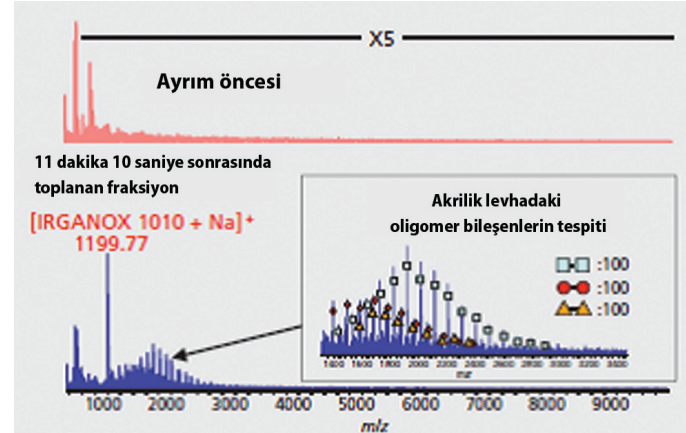
Şekil 4. Numune hazırlama

AccuSpot sistemi, ilk peak'ın geldiği andan son ana kadar (7 dakika ile 17 dakika 30 saniye arasında) altı saniyelik aralıklarla fraksiyon toplamak için kullanılmıştır. Sonuç olarak MALDI örnek plakasında 105 numune spotu elde edilmiştir.

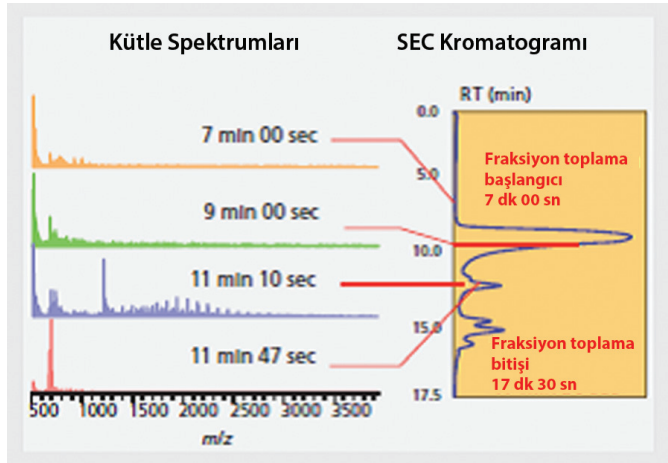
Analitik Koşullar	
SEC	
Kolon	: Shodex GF310A-1E (1.0 mm I.D. x 250 mm)
Akış hızı	: 10 uL/dk; Elüent: THF
Dedektör	: UV ($\lambda = 220$ nm); Enjeksiyon hacmi: 1 uL
AccuSpot	
Spot aralığı	: 6 saniye
Yükleme	: 1 uL/kuyucuk
Yükleme (matriks ve katyonlaştırıcı reaktif karışımı)	: 0.2 uL/kuyucuk
MALDI-TOF-MS	
Matriks	: Dithranol-20 mg/mL-THF
Katyonlaştırıcı reaktif	: N-TFA-10 mg/mL-THF

Her bir spot, bir Matriks Yardımlı Lazer Desorpsiyon İyonizasyon Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometre (MALDI-TOF-MS) ile ölçülerek kütle spektrumları elde edilmiştir (Şekil 5). 11 dakika 10 saniye sonrasında toplanan fraksiyon, [IRGANOX 1010 + Na]⁺ isimli katkının tespit edildiği peak'ı göstermektedir. Bu peak kütle spektrumunda ayırım yapılmadan önce, 5 kat büyütmede bile görünmemektedir (Şekil 6). Katkı maddelerine ilave olarak, m/z 2000'in yakınlarındaki bir peak'te, üç farklı türde moleküler ağırlık dağılımı (O □ Δ) tespit edilmiştir.

Her durumda komşu peakler arasındaki aralık 100 olduğu için, bu moleküler ağırlık dağılımlarının birbirine eş monomer birimlerden oluşan oligomerlerden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



Şekil 6. Akrilik levhadaki katkıların tespiti



Şekil 5. Karşılıklı fraksiyonların kütle spektrumları

Kaynakça

Shimadzu Solutions for Plastic Evaluation Broşürü, LAAN-D-XX011