ApplicationNOTE

Waters

ACQUITY UPLC/PDA/ELSDによるポリマー添加剤の分析

Application Note No. 720001881J

概要

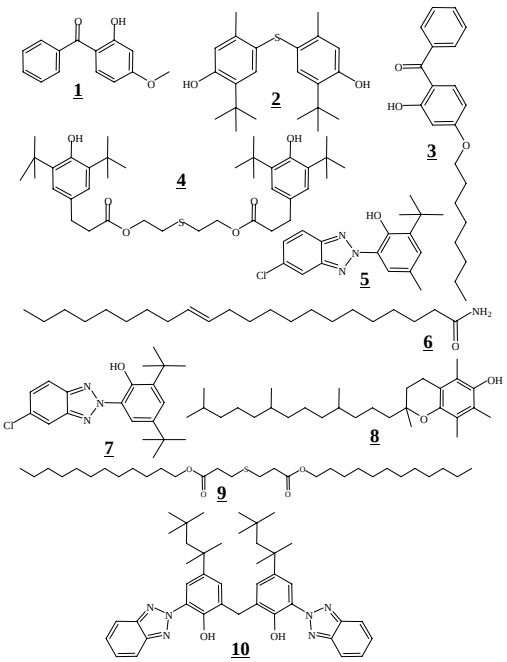
ポリマー添加剤は製造工程あるいは保管中も通じて最終製品の性能を維持したり、さらに高めるためにも用いられます。繊維、家具、スポーツ用品、家電など毎日使われる製品にはポリマーやプラスチックが多く使われています。このような応用範囲の拡大は新規ポリマーの開発のみではなく、添加剤の進歩によってももたらされるものです。現在多種多様な添加剤が、耐熱性、耐酸化性、その他製品に機能性を持たせる目的で用いられています。製造においては、ポリマーやプラスチック製品への、添加剤の相乗的なブレンドが行われていますが、これらのわずかな差が製品の性質を大きく左右します。意図した添加剤の量を確認するためには正確かつ信頼性のある頑健な分析手法が用いられる必要があります。現在はクロマトグラフによる分析が一般的に用いられ、汎用的なHPLCによる分析時間は約20分から40分となっています。

このアプリケーションノートではWaters ACQUITY UPLC™/PDA/ELSD システムを用いた10種類のポリマー添加剤の分析時間2．5分の分析法をご紹介します。

試料の調整

試料1-4と8はアセトニトリルに、9はアセトンに、10はクロロホルムにそれぞれ溶解し各2mg/mLの原液を作成しました。5と7はアセトニトリル/DMSO(1:1)に、6はアセトン/DMSO(1:1)にそれぞれ溶解し1mg/mLの原液を作成しました。原液を混合しアセトニトリルで希釈して各125ppmの溶液を調整しました。この溶液をアセトニトリルで希釈し、検量線用の10,15,20,25,30,35,40ppmの標準溶液を調整しました。

構造式



化合物

1 Lowilite 20 **2** Lowinox TBM6 **3** Chimassorb 81
4 Irganox 1035 **5** Tinuvin 326 **6** Erucamide
7 Lowilite 27 **8** Vitamin E **9** Irganox PS 800
10 Lowilite 36

分析条件

装置

Waters ACQUITY UPLC™ PDA/ELSDシステム

ソフトウエア:	Empower 2
カラム:	ACQUITY UPLC BEH™ C_{18} 2.1×50 mm , 1.7μm
カラム温度:	50℃
移動相:	A) 0.05 % TFA/水 B) 0.05 % TFA/アセトニトリル
流速:	1.0mL/min.
グラジェント:	50%Bから100%Bまで1.4分, 1.1分100%Bで保持 平衡化時間2.5min.
注入量:	2μl
検出器PDA:	測定波長範囲 210-500nm
検出器ELSD:	ゲイン 500 N2ガス圧 40psi ドリフトチューブ温度 57℃ ネブライザー Cooler
サンプリング速度:	20pts/s

図1.PDA重ね書きクロマトグラム(7回注入)

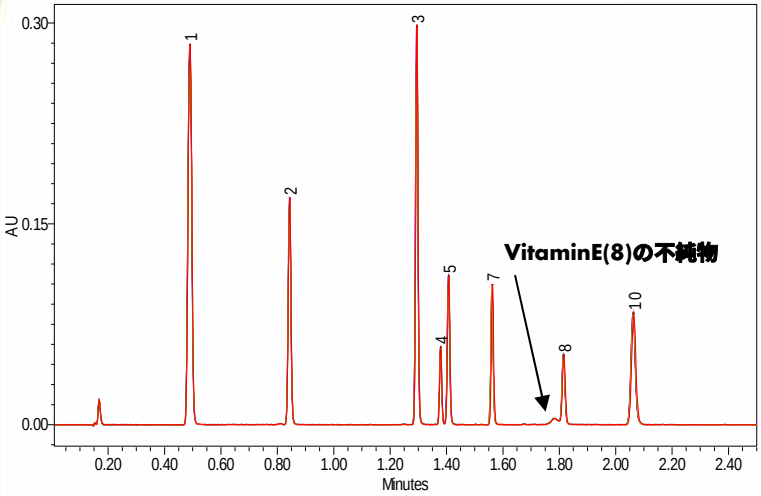


図1は7回注入の重ね書きクロマトグラムです。試料は化合物1-10の各40ppmです。波長は0分で320nm、0.6分から275nmです。Erucamide(6)とIrganox PS 800(9)は強いUV吸収を持たないために、検出されていません。1.8分付近にVitaminE(8)の不純物ピークが検出されています。

表1.ピーク保持時間のサマリー結果

	1 (min)	2 (min)	3 (min)	4 (min)	5 (min)	7 (min)	8 (min)	10 (min)
1	0.490	0.843	1.295	1.379	1.408	1.561	1.815	2.063
2	0.490	0.843	1.294	1.378	1.406	1.562	1.814	2.061
3	0.490	0.844	1.295	1.380	1.408	1.561	1.815	2.062
4	0.490	0.843	1.294	1.379	1.407	1.562	1.815	2.062
5	0.490	0.844	1.295	1.379	1.408	1.561	1.815	2.062
6	0.490	0.844	1.295	1.379	1.407	1.561	1.815	2.062
7	0.490	0.844	1.295	1.380	1.408	1.563	1.816	2.064
Mean	0.490	0.843	1.295	1.379	1.407	1.562	1.815	2.062
Std. Dev.	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
% RSD	0.07	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05

表1は各ピークの保持時間とその再現性を%RSDで表したものです。いずれも%RSD 0.07以下と良好な結果となっています。

表2.ピーク面積値のサマリー結果

	1	2	3	4	5	7	8	10
1	267836	115147	176434	31584	68465	60975	39276	89901
2	268385	115152	176419	31765	68629	60937	38960	90615
3	268179	115335	176468	31478	68294	61050	39159	90031
4	267946	115169	176208	31460	68318	61092	38741	89953
5	268062	115090	176213	31482	68239	60838	38936	89671
6	268178	115058	176268	30975	67542	60974	38958	89741
7	268383	115191	176518	31568	68415	61157	38747	90225
Mean	268139	115163	176361	31473	68272	61003	38968	90020
Std. Dev.	207	88	128	243	347	106	197	320
% RSD	0.1	0.1	0.1	0.8	0.5	0.2	0.5	0.4

表2は各ピークの面積値とその再現性を%RSDで表したものです。いずれも%RSD 0.8以下と良好な結果となっています。

図2.ポリマー添加剤の検量線

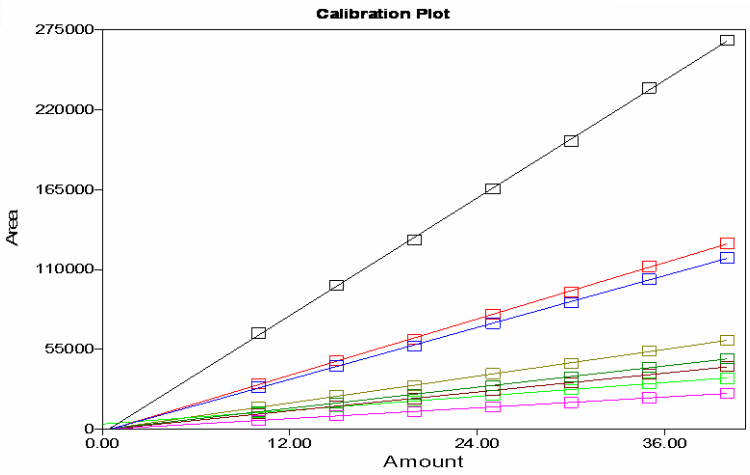


図2に各化合物の7濃度レベルの検量線(10-40ppm)を示します。各検量線の残差平方和R^2は次の通りです。

1 R^2 0.999638
2 R^2 0.999604
3 R^2 0.999606
4 R^2 0.999805
5 R^2 0.999777
7 R^2 0.999653
8 R^2 0.999531
10 R^2 0.999497

いずれもR^2値が0.9995以下と良好な直線性を示しています。

図3.PDAデータから抽出された添加剤のUVスペクトル

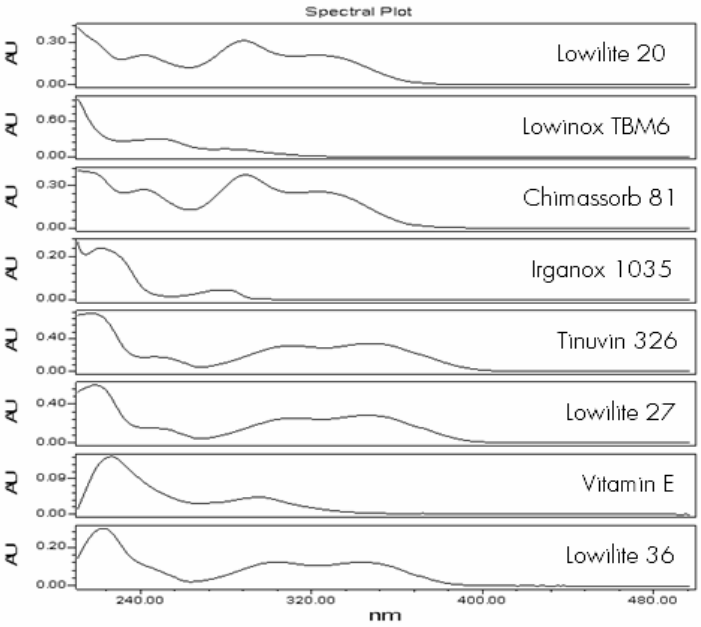


図3は標準品のPDAクロマトグラムから抽出されたUVスペクトルです。これらは化合物名と保持時間情報とともにライブラリに登録されました。

表3.ピーク同定と定量結果

	Component	Match1 Spect. Name	Match1 Angle	Match1 Threshold	Purity1 Angle	Purity1 Threshold	Amount (ppm)
1	1	Lowilite 20	0.058	1.084	0.121	0.352	10.10
2	2	Lowinox TBM6	0.268	1.192	0.134	0.416	10.24
3	3	Chimassorb 81	0.054	1.072	0.110	0.349	10.22
4	4	Ingranox 1035	1.215	1.969	0.769	1.104	10.13
5	5	Tinuvin 326	0.054	1.066	0.088	0.344	10.01
6	7	Lowilite 27	0.076	1.067	0.156	0.364	10.22
7	8	Vitamine E	4.054	1.382	0.811	0.768	9.95
8	10	Lowilite 36	0.083	1.113	0.197	0.435	10.07

表3は10ppmのサンプルを分析したときの各ピークに対するライブラリ検索、純度検定と定量結果です。8以外はきちんと分離され、ライブラリとの一致も良好で純度が高いことがわかります。Empowerソフトウエアでは、マッチアングルと純度アングルは数値が低い方がそのピークが登録してあるライブラリと一致度が高く、純度が高いことを示します。ピーク8は図1に示されたように、未分離な不純物の存在が示唆されました。定量結果は良好でした。

図4.ポリマー添加剤のELSDクロマトグラム

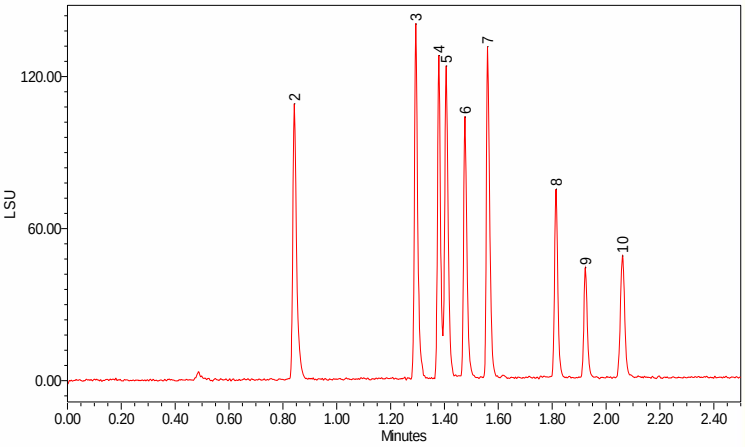


図4はポリマー添加剤各40ppmのELSDクロマトグラムです。化合物2-10は感度良く検出されています。UV吸収の低い化合物6と9も分離され検出されています。

図5.化合物6と9のELSDによる検量線

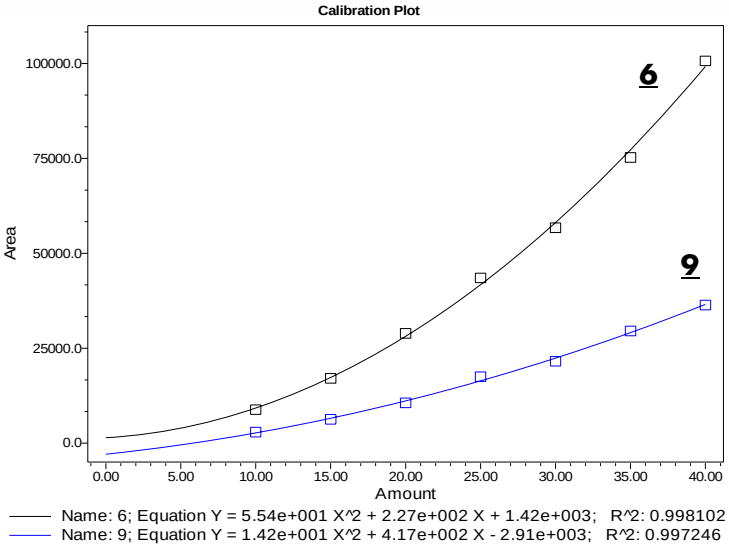


図5化合物6と9の検量線プロットです。ELSD検出器では検量線は2次式と良い相関を示します。残差平方和R^2は化合物6で0.998、化合物9で0.997と良好な結果となりました。

まとめ

本アプリケーションでは、Waters ACQUITY UPLC™/PDA/ELSDシステムによって、一般的に使用されるポリマー添加剤10化合物を2.5分で分析するメソッドを開発しました。PDA検出器を用いたライブラリ検索と純度検定によりピーク同定が確実になり、不純物や他成分の存在を確認することができます。ELSD検出では、UV吸収の低い化合物を感度良く検出することができます。本メソッドはポリマー/プラスチック製品の開発から製造、品質管理まで幅広く利用でき、包装素材からの食品や医薬品中の狭雑物の分析といった分野へも応用が期待されます。

Waters

日本ウォーターズ株式会社　www.waters.co.jp

東京本社　〒140-0001 東京都品川区北品川 1-3-12 第 5 小池ビル
TEL 03-3471-7191　FAX 03-3471-7118

大阪支社　〒532-0011 大阪市淀川区西中島 5-14-10 カトキチ新大阪ビル 11F
TEL 06-6304-8888　FAX 06-6300-1734

ショールーム　東京　大阪

テクニカルセンター　東京　大阪　名古屋　福岡　静岡