[APPLICATION NOTE]

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

ポリマー成分分析：合成高分子用添加剤分析

- ACQUITY UPLC H-Class/PDA/QDa を用いたライブラリー分析 -

アプリケーションのメリット

- 高分離なUPLC®テクノロジーによる高分子用添加剤の確実な分離
- 簡便につかえるMS検出器、ACQUITY ® QDa®検出器
- 32種類の添加剤を標準品不要で定性分析

ウォーターズのソリューション

ACQUITY UPLC ® カラム

ACQUITY UPLC H-Class システム

PDA/MSによるライブラリー同定

ACQUITY QDa 検出器

Empower® ソフトウェア

キーワード

合成高分子用添加剤

スクリーニング分析

品質管理

競合分析

はじめに

合成高分子用添加剤は、最終製品のみならず製造工程や保管中を通じて、性能を維持し、さらに高めるためにも用いられます。

身の回りの繊維、家具、スポーツ用品、家電など毎日使われる製品には合成高分子が幅広く使われています。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。

一方、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を用いる必要があります。

さらに、添加剤を予めブレンドしたポリマー原料を購入した場合、問題が複雑になります。ブレンドした添加剤の種類や量が開示されないことや、原料メーカーなどを変えた際、ポリマーの融点・粘度・耐候性が変動し品質問題にかかわることもあります。

以上の理由より、添加剤の同定分析は高分子材料における製品開発や品質保証の観点から大きな課題となっています。しかしながら、合成高分子用添加剤の標準品は市販されていないことから、標準品無しの分析が求められております。

ウォーターズはACQUITY UPLC テクノロジーを用いた高分離分析、PDA検出器を用いた保持時間情報、煩雑な操作の必要のないMS検出器であるACQUITY QDa検出器を用いた分子量情報の取得、さらにウォーターズが作成したUV/MSスペクトルライブラリーを用いた同定情報を組み合わせたソリューションを開発しました。このソリューションによって、標準品の必要のない、簡便な同定分析が可能となります。

ACQUITY UPLCカラム

Empower® 3

ACQUITY UPLC H-Class PDA/QDaシステム

分析条件

LC 条件

LC システム:	ACQUITY UPLC H-Class
分析時間:	18 分
カラム:	ACQUITY UPLC BEH Phenyl
	1.7 µm, 2.1 × 100 mm
カラム温度:	50 ℃
移動相 :	水/アセトニトリル/重炭酸アンモニウム
流速:	0.6 mL/min
注入量:	2 µL
測定波長 :	200 – 400 nm
検出波長 :	220 nm

MS 条件

イオン化モード:	ESI ポジティブ/ネガティブ
分析モード:	Scan
キャピラリー電圧:	1.5 kV (ポジティブ)
	0.8 kV (ネガティブ)
コーン電圧:	15 V
脱溶媒温度:	600℃
マスレンジ:	200 – 1220 (ポジティブ)
	300 – 800 (ネガティブ)

ACQUITY QDa検出器

ACQUITY QDa検出器は、チューニングやキャリブレーションといった分析前に必要な煩雑な作業の必要のない、非常に簡便に使用できるMS検出器です。

分析条件も、従来の装置メソッドのページにQDaのタブが一つ追加されているだけの簡単な設定です。最低限のパラメーターの設定のみで分析が可能で、初めてMS検出器をお使いの方にも安心してご利用いただけます。

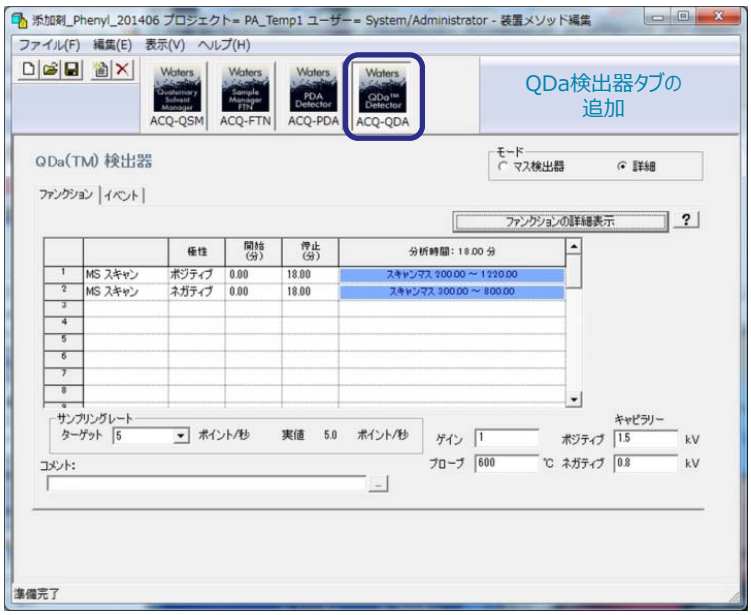


図1. 分析メソッド画面

標準品分析

32種の混合標準溶液の分析を行いました。

高分離が可能なUPLCテクノロジーを用いることにより、 32種の添加剤の分離が可能となります。PDA検出器を用いた場合、UV吸収を持たない化合物を除いて29種類の添加剤の検出が可能です。分解しやすいことで知られるIrganox 168は酸化物も同時に観測されました。

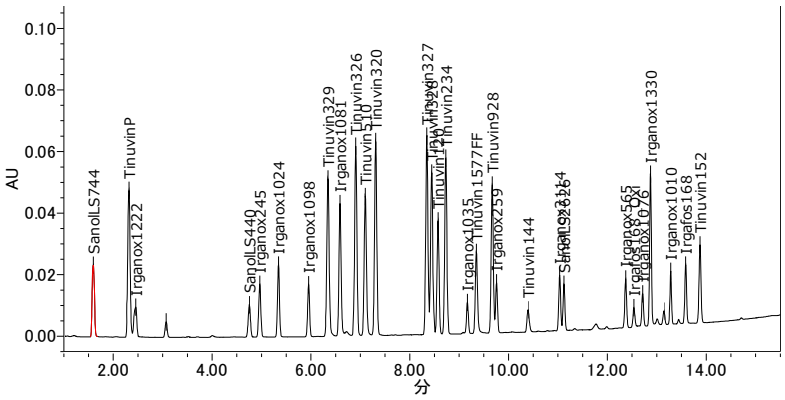


図2. 添加剤29種類の混合標準品のUVクロマトグラム

また、QDa検出器を用いることで、UVでは検出ができない添加剤成分の分析が可能です。 本条件においては、PDA検出器で分析可能な成分、およびTinuvin292、Sanol LS770、Tinuvin123を加えた、合計32成分の検出が可能になります。

さらに、分子量情報の取得、及びMSスペクトルの取得が可能になりますので、より確実な同定分析が可能となります。

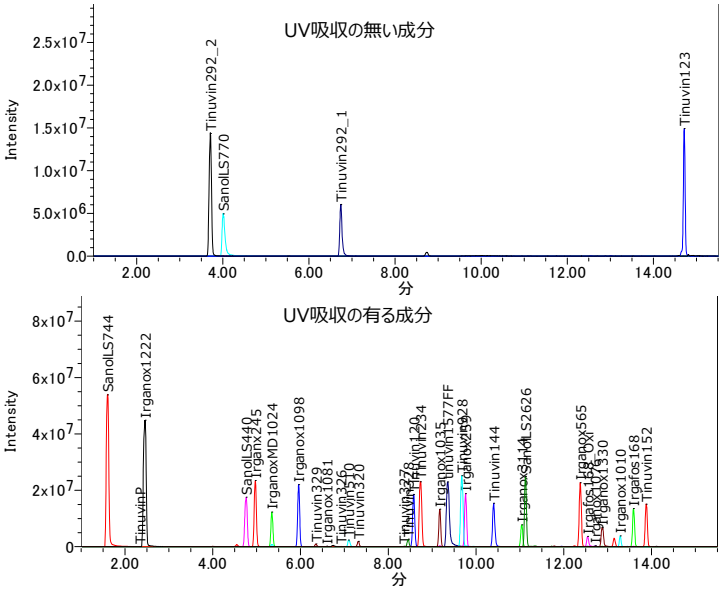


図3. 添加剤32種類の混合標準品のMS抽出クロマトグラム

Empowerによるスペクトル解析

Empowerソフトウェアでは、PDA検出器やACQUITY QDa検出器などの質量分析計で取得した3Dデータを利用した、ピーク内の同時溶出の有無を確認する純度検定機能と、スペクトル形状から化合物の同定を行うスペクトルライブラリーマッチング機能が利用可能です。これらの機能はスペクトルを可視化・数値化して、容易に判断できるインターフェースを搭載しています。

純度検定機能（図4）はピーク内（図中赤）におけるピークトップポイントのスペクトルとその他のポイントのスペクトルを比較・数値化したものをプロットし（純度、緑）、ソフトウェアで自動判定したしきい値（自動感度、青）との大小を比較することで同時溶出の有無を可視化することができます。

スペクトルライブラリーマッチング機能（図5）は、ピークから抽出したスペクトルと予めライブラリーに登録されているスペクトルを、ソフトウェアで比較・判定し、もっとも近い形状をもつ3つのスペクトルを抽出し、スペクトルの形状の違いの大きさを数値（マッチアングル）の大小で判断する機能です。また、スペクトルの重ね書きも可能で、視覚的にも容易に確認できます。

さらに、Empower 3ソフトウェアを使用した解析では、PDAデータを解析することで、PDAスペクトルだけでなく、MSスペクトルおよび質量情報まで自動解析を行い、容易に確認することができます。この抽出したUV及びMSスペクトルを利用して純度検定、及びスペクトルマッチング機能が利用可能です。これらの機能は、分析法開発における同時溶出の有無や、標準品の無い化合物の定性分析等、さまざまな場面で役立ちます。

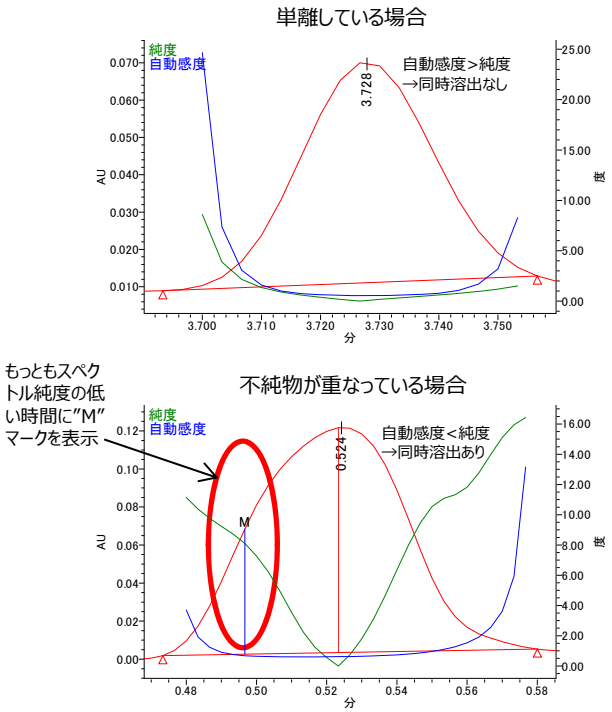


図4. ピーク純度検定例

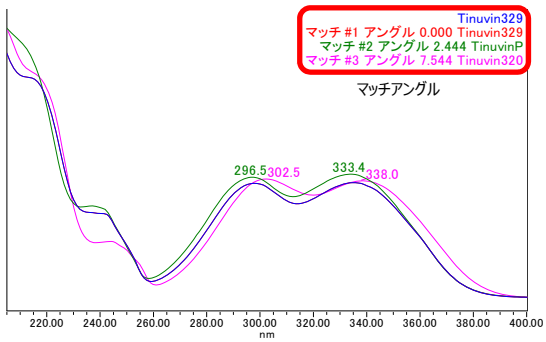


図5. PDAスペクトル検索プロット例

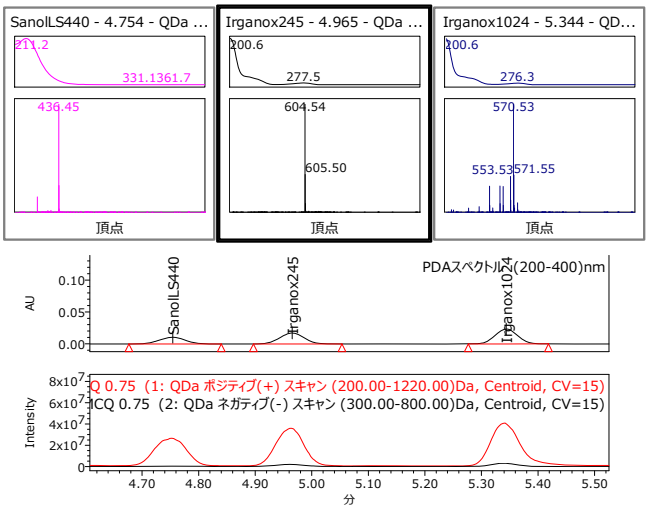


図6. Empowerソフトウェアにおける質量分析ウィンドウ

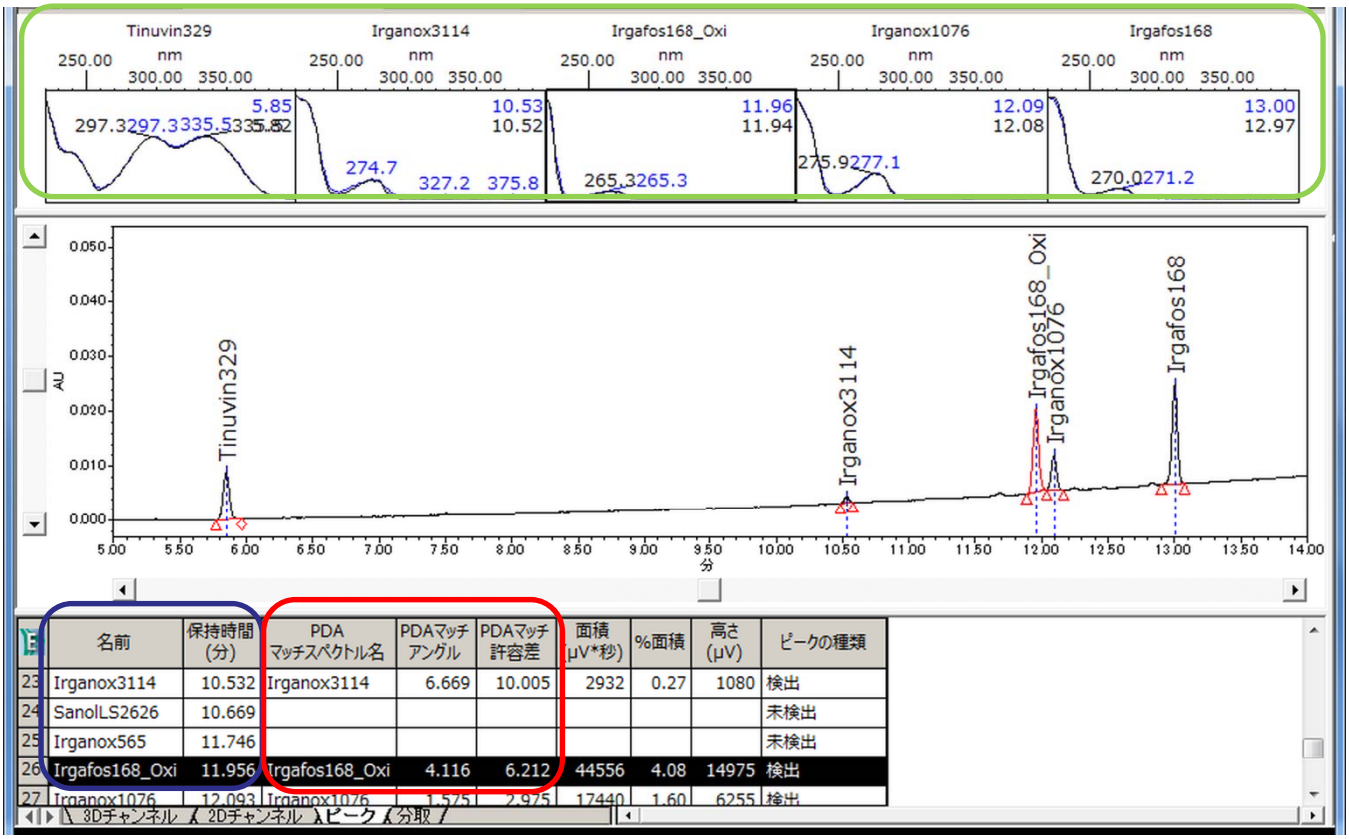
スペクトルデータベースによる実サンプル中の添加剤同定分析

今回、実例としてポリプロピレン製の汎用袋からの抽出液を実サンプルとして測定を行いました。実際の結果を図7に示します。

保持時間情報によって化合物の同定ができています。

さらに、PDAスペクトルをもちいたライブラリー分析によって、保持時間に加えてPDAスペクトルの形状によるさらに確実な同定分析が可能となり、Irganox 1076、Irgafos 168など、4種類の添加剤が検出され、含有成分がライブラリーに登録された標準化合物のスペクトルと良い一致を示していることがわかります。

UVスペクトルのマッチング結果確認が一目で可能



	名前	保持時間 (分)	PDA マッチスペクトル名	PDAマッチ アングル	PDAマッチ 許容差	面積 (μV*秒)	%面積	高さ (μV)	ピークの種類
23	Irganox3114	10.532	Irganox3114	6.669	10.005	2932	0.27	1080	検出
24	SanolLS2626	10.669							未検出
25	Irganox565	11.746							未検出
26	Irgafos168_Oxi	11.956	Irgafos168_Oxi	4.116	6.212	44556	4.08	14975	検出
27	Irganox1076	12.093	Irganox1076	1.575	2.975	17440	1.60	6255	検出

保持時間
による同定

数値化したUV
スペクトルによる同定

図7. ポリエチレン製汎用袋のUVライブラリ検索結果

結論

合成高分子用添加剤において、UPLCを使った高分離能力、PDA・QDa検出器による簡便なスペクトル取得、およびEmpowerによるスペクトルマッチングを組み合わせることにより、標準品が無い場合においても、信頼性の高い定性分析が可能となります。これらの機能は、添加剤分析のみならず、他のアプリケーションにおける同定分析、さらには分析法開発等にも利用できます。

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

日本ウォーターズ株式会社 www.waters.com
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 新大阪トヨタビル11F TEL 06-6304-8888 FAX 06-6300-1734
ショールーム 東京 大阪
サービス拠点 東京 大阪 札幌 福島 静岡 富山 名古屋 徳島 福岡

Waters、ACQUITY UPLC、UPLC、ACQUITY、QDa、Empower および
The Science of What's possible は Waters Corporation の登録商標です。
その他すべての登録商標はそれぞれの所有者に帰属します。
©2015 Waters Corporation. Produced in Japan. 2015年6月 MKT15089 PDF