

Agilent 7697A ヘッドスペースサンブラを使用したポリマー中残留モノマーのマルチプルヘッドスペース抽出

アプリケーションノート

石油化学

著者

Roger L Firor
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE 19808

概要

ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、スチレンメタクリル酸メチル共重合体、スチレンブタジエン共重合体など、一連のポリマーで残留モノマーを測定します。マルチプルヘッドスペース抽出 (MHE) という確立された技術を使用すれば、必要となるサンプル前処理は最小限です。スプリット/スプリットレス注入口を持つ Agilent 7890 シリーズ GC に Agilent 7697A ヘッドスペースサンブラを接続した機器構成を使用します。検出と確認には Agilent 5975C MSD を使用しました。

はじめに

ポリマー中の残留モノマーの測定は、ポリマーの製造と品質管理における重要な測定です。サンプル前処理の観点からは、ヘッドスペース分析が最適なメソッドです。サンプルを溶解する必要はありません。サンプルを計量し、これを 10 または 20 mL バイアルに入れるだけです。MHE では、一連のマルチプル抽出 (抽出ごとに対象化合物の濃度が下がる) を使用して、キャリブレーション標準を使用できない複雑なマトリックスに含まれる対象化合物の量を測定します。実際のサンプルとの比較、およびレスポンスファクターの測定のために、対象化合物を外部標準法として分析します。小さい均質な粒子サイズを生成するには、凍結粉碎が適しています。この実験では凍結粉碎を使用しなかったため、長時間のヘッドスペース平衡化時間を採用しました。これまでに報告された実験では、梱包剤から溶出する化合物の測定にマルチプルヘッドスペース抽出を使用しました [1]。



Agilent Technologies

実験方法

システム構成を図1に示します。ヘッドスペースサンブラを、内径0.45 mmの不活性処理済みフューズドシリカ及び、注入口セプタムを使用して接続します。ヘッドスペースサンプリングバイアルの圧力は、7697A上のPCMモジュールによって制御します。ヘリウムキャリアは、ヘッドスペースサンブラに接続された7890 s/s注入口EPCによって制御します。使用したカラムは、HP-FFAP、30 m x 0.25 mm、0.25 µm、部品番号19091F-433です。

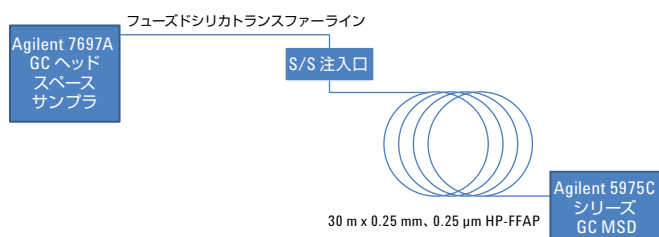


図1. MHEの実験に使用するシステムの図

表1. モノマー測定のためのヘッドスペースサンプリングパラメータ

パラメータ	ポリアクリル酸	ポリメタクリル酸メチル	スチレンブタジエン共重合体	スチレンメタクリル酸メチル共重合体
HSオープン平衡化温度、°C	200	75	120	120
ループ温度、°C	200	75	120	120
トランスファーライン温度、°C	210	85	130	130
HS平衡化時間、分	35	60	60	60
バイアルサイズ、mL	10	10	10	10
バイアル振とう	レベル1	レベル1	レベル1	レベル1
注入モード	圧力	圧力	圧力	圧力
注入圧力	15 psi	15 psi	15 psi	15 psi
注入時間	0.1分	0.1分	0.1分	0.1分
ループ昇温速度	20 psi/min	20 psi/min	20 psi/min	20 psi/min
ループ最終圧力	0 psi	2 psi	2 psi	2 psi
ループ平衡化時間	0.05分	0.05分	0.05分	0.05分
抽出モード	MHE	MHE	MHE	MHE
注入後のパージ	100 mL/min、5分	100 mL/min、5分	100 mL/min、5分	100 mL/min、5分
最後の抽出後の大気開放	あり	あり	あり	あり

表2. Agilent 7890 シリーズ GC および Agilent 5975C シリーズ GC/MSD のパラメータ

パラメータ	ポリアクリル酸	ポリメタクリル酸メチル	スチレンブタジエン共重合体	スチレンメタクリル酸メチル共重合体
注入口	スプリット/スプリットレス	スプリット/スプリットレス	スプリット/スプリット	スプリット/スプリットレス
HSインタフェース	フューズドシリカ 穴あきセプタム	フューズドシリカ 穴あきセプタム	フューズドシリカ 穴あきセプタム	フューズドシリカ 穴あきセプタム
ライナ #5190-2292	ウルトラライナート、 シングルテーパ	ウルトラライナート、 シングルテーパ	ウルトラライナート、 シングルテーパ	ウルトラライナート、 シングルテーパ
注入口温度	220 °C	135 °C	135 °C	135 °C
スプリット比	100:1	100:1	100:1	100:1
HS サンプルループサイズ	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL
5975C スキャン	19~250 amu	19~250 amu	19~250 amu	19~250 amu
MS イオン源	320 °C	320 °C	320 °C	320 °C
MS 四重極	200 °C	200 °C	200 °C	200 °C
Agilent 7890 カラム	30 m x 0.25 mm、 0.25 µm HP-FFAP	30 m x 0.25 mm、 0.25 µm HP-FFAP	30 m x 0.25 mm、 0.25 µm HP-FFAP	30 m x 0.25 mm、 0.25 µm HP-FFAP

表1 および2に、ヘッドスペースサンプリングとGC/MSDのパラメータをそれぞれ示します。およそ0.02~0.09 gのポリマーを10 mLバイアルに入れ、分析しました。アルミニウム製キャップ付きのテフロンライニングセプタムを使用してバイアルを密封しました。密封する前に、バイアルを窒素でパージしました。純粋なモノマーはSigma-Aldrichから購入しました。これらは、外部標準として、10 mLヘッドスペースバイアル内で完全に蒸発させて分析しました。0.1 µLの純粋なモノマーを密封したヘッドスペースバイアルに直接注入しました。ポリマーまたは樹脂中の残留モノマーの量を測定するために使用する計算の一環として、MHEを用いた純粋なモノマーの回帰分析が必要です。

考察

スタティックヘッドスペース分析が広く使用されているのは、サンプル前処理がシンプルで、迅速であることが主な理由です。ほとんどの物質ではこの分析で十分です。MHE は、特定のマトリックス内の定量分析が必要な対象化合物の標準を、全量気化技術を使用して純粋な形式で分析する必要があるため、標準ヘッドスペース分析よりも多少複雑です。複雑なマトリックスの場合、また、特定のマトリックス内の標準を高い信頼性で生成または購入できない場合は、MHE を使用する必要があります。MHE 技術はマトリックスに左右されないため、標準と対象化合物を同じマトリックスに入れる必要がありません。

この実験では、標準およびポリマーサンプルについてそれぞれ 6 回の抽出を行いました。抽出から次の抽出までの間は、バイアルをオープンに入れたままにします。抽出間にバイアルの大気開放は行わず、最後の抽出後にのみ行いました。抽出のたびにピーク面積は指数的に減少します。凍結粉砕を使用しなかったため、粒子サイズは理想サイズよりも大きくなりました。その結果、ポリマー物質の最初のヘッドスペース抽出で得られたピーク面積は、面積と抽出回数の最初の指数プロットで確認された値よりも数パーセント低くなりました。ヘッドスペースオープンのサンプル平衡化時間を延長すると、粒子の理想を上回る表面積対体積比の効果を最小限に抑えるためにある程度役立ちます。このような場合は、次の総ピーク面積の方程式を修正した式(付録)を使用することができます。

$$\text{総ピーク面積} = A_1 + A_2 / (1 - e^{-k})$$

この方程式の第 2 項では、2 番目の抽出から最後の抽出(この実験では 6 番目)までの総ピーク面積を計算しています。この実験で示した片対数プロットでは、最初の抽出ポイントが、2 番目から 6 番目の抽出から算出した回帰直線の上にくるように補正しました。

この実験のすべてのポリマーは、ポリアクリル酸 ($T_g = 102\text{ }^\circ\text{C}$) とポリメチルアクリル酸メチル ($T_g = \text{約 } 105\text{ }^\circ\text{C}$) を除き、そのガラス転移温度領域よりも高い温度で平衡化しました。

MHE の計算は Excel スプレッドシートを使用して行いました。

ユーザーの入力内容は次のとおりです。

1. 純粋なモノマーの各抽出で得られた面積
2. ポリマーサンプル内で同定されたモノマーピークの各抽出で得られた面積
3. ヘッドスペースバイアル内の純粋なモノマーの量
4. バイアル内のポリマーサンプルの重量

各バイアルから計 6 回の抽出を行いました。このスプレッドシートでは、LOGEST 配列コマンドを使用して回帰統計値を計算します。このコマンドは、MHE データから指数曲線を計算します。面積対抽出番号の片対数プロットは、結果を視覚的に確認するために作成しています。指数曲線のカーブフィッティングから得られた回帰統計値を、標準とサンプルの両方の Excel スプレッドシートの右側に示します(表 4~7 を参照)。

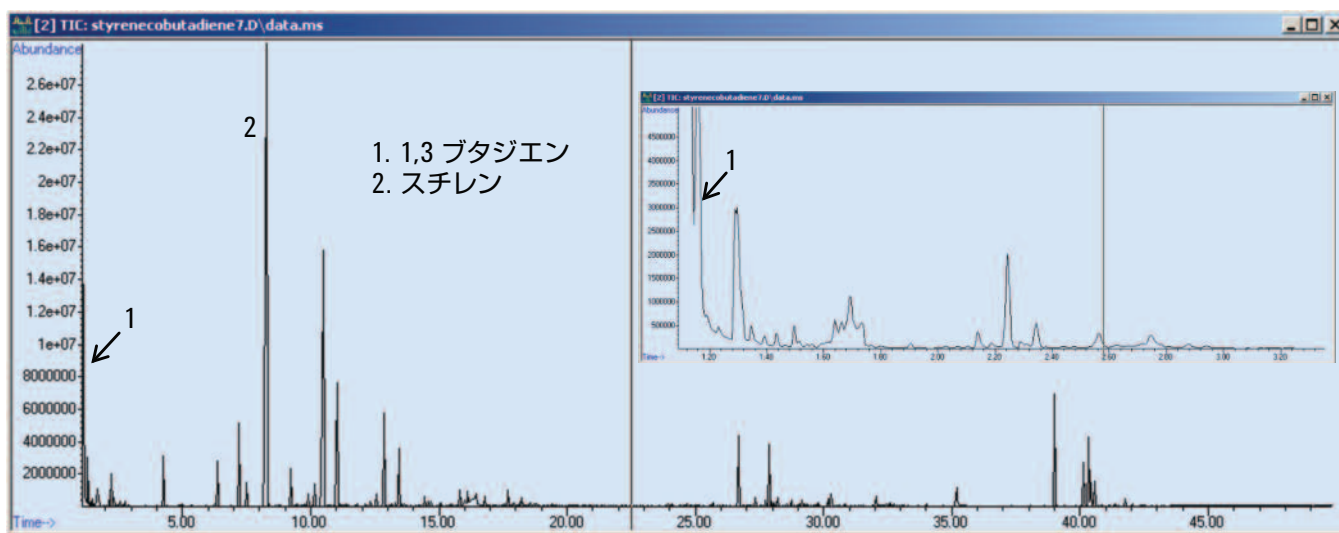


図 2. スチレンブタジエン共重合体の分析の TIC

表 3 は、この実験で調べた 4 種類のポリマーを、対応する残留モノマーの計算と、ピーク面積対抽出番号の片対数プロットにマッピングしたものです。スチレンブタジエン共重合体の TIC を図 2 に示します。1,3 ブタジエンは約 1.15 分で溶出しています。図 3 では、1,3 ブタジエンの抽出イオンを確認できます。このサンプルでは、スチレン残留モノマーの計算だけを表 6 に示します。

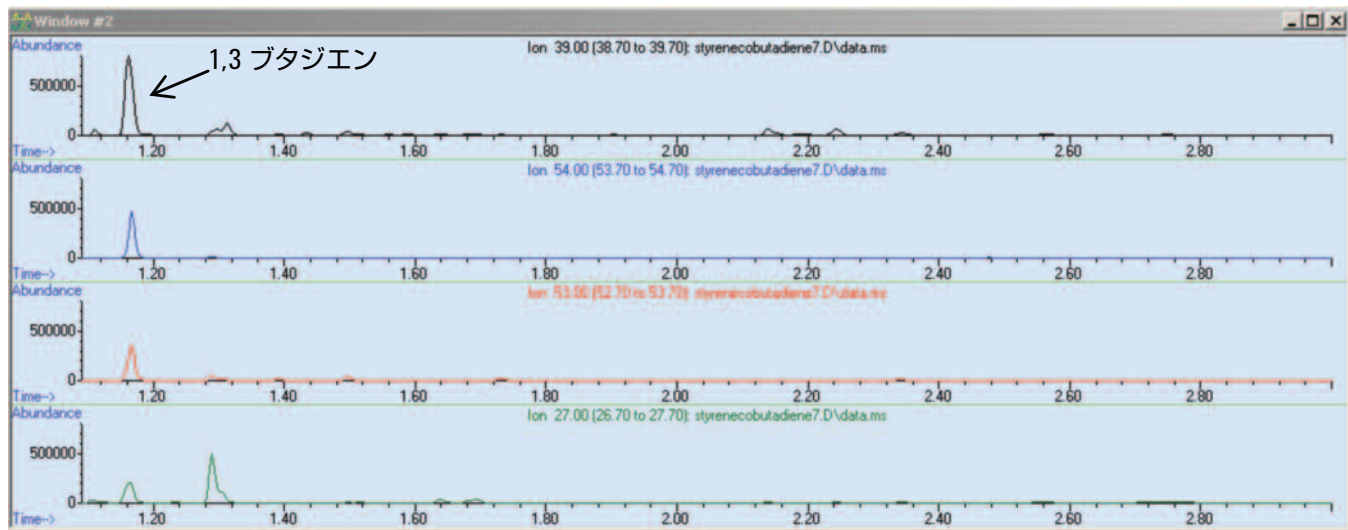


図 3. リテンションタイムが 1.15 分の 1,3 ブタジエンの抽出イオンクロマトグラム

図 3. リテンションタイムが 1.15 分の 1,3 ブタジエンの抽出イオンクロマトグラム

ポリマー	MHE の計算	プロット - 標準	プロット - 残留モノマー
ポリアクリル酸	表 4	図 4a	図 4b
ポリメタクリル酸メチル	表 5	図 5a	図 5b
スチレンブタジエン共重合体	表 6	図 6a	図 6b
スチレンメタクリル酸メチル共重合体	表 7	図 7a、7c	図 7b、7d

表 4. ポリアクリル酸の MHE による計算

抽出番号	サンプルポリアクリル酸	標準アクリル酸	標準	統計値
1	17900000	73398095	0.505705	1.46E+08
2	13356229	37321132	0.004488	0.014884
3	9537816	19097365	0.99987	0.014191
4	6887156	9701384	23082.55	3
5	4913843	4761376	4.648531	0.000604
6	3380211	2400283		
			サンプル	統計値
回帰相関	0.999404389	0.999870049	0.722685	25156003
傾き (k) = ln(E2 または E9)	-0.324781342	-0.681801371	0.004578	0.015182
			0.999404	0.014476
総面積 = (A(1)/(1-e(-k)))	64547619	148490529	5033.84	3
			1.054829	0.000629
バイアル内の対象化合物 (mg)	0.003764431	0.00866		
バイアル内のサンプル量 (mg)	345			
濃度 (ppm)、wt/wt	10.91			
濃度 (wt-%)=ppm * (10 ^ -4)	0.00109			

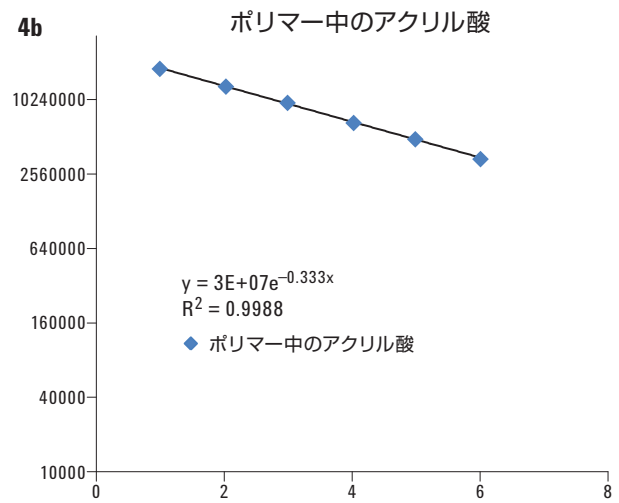
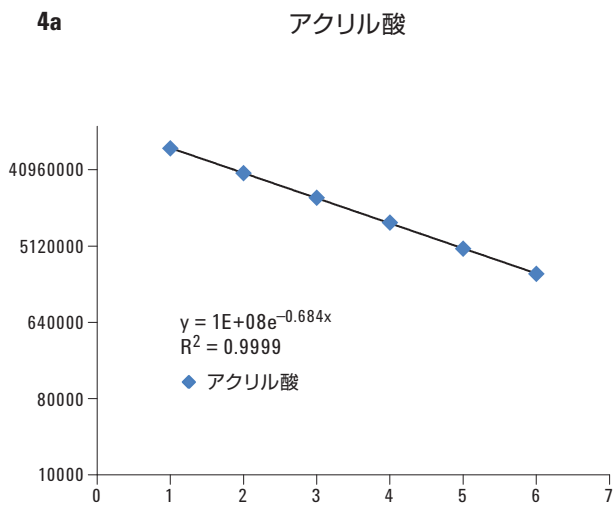


図 4. アクリル酸標準と残留モノマーの回帰プロット

表 5. ポリメタクリル酸メチルの MHE による計算

抽出番号	サンプル (PMMA)	標準 (メタクリル酸メチル)	標準	統計値
1	12206500	120157970	0.571287	2.11E+08
2	11028812	69114398	0.000996	0.003878
3	9990828	39474218	0.999987	0.004166
4	8718874	22364001	316068.5	4
5	7634967	12808405	5.485311	6.94E-05
6	6642230	7350760		
			サンプル	統計値
回帰相関	0.994725176	0.999987345	0.884842	14071909
傾き (k)	-0.117348098	-0.56057219	0.004455	0.017348
総面積 = (A(1)/(1-e(-k)))	110242171	280011696	0.994725	0.018635
バイアル内の対象化合物 (mg)	0.036850844	0.0936	754.3192	4
バイアル内のサンプル量 (mg)	55		0.261948	0.001389
濃度 (ppm)、wt/wt	670			
濃度 (wt-%)=ppm * (10 ⁻⁴)	0.067			

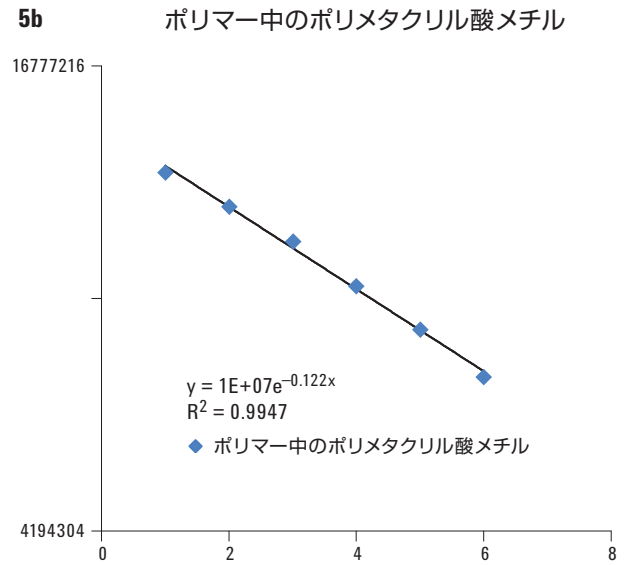
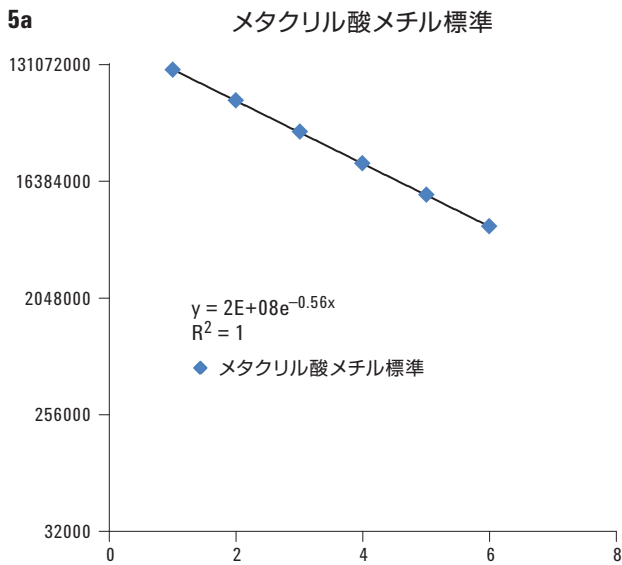


図 5. メタクリル酸メチル標準と残留モノマーの回帰プロット

表 6. スチレンブタジエン共重合体の MHE による計算

抽出番号	サンプル (スチレン)	標準 (スチレン)	標準	統計値
1	2950000	242387425	0.570568	4.19E+08
2	2660000	135439623	0.005277	0.017501
3	2443870	76792496	0.999735	0.016687
4	2236942	43866719	11307.31	3
5	2062892	25754414	3.148593	0.000835
6	1881711	15293635		
			サンプル	統計値
回帰相関 (E4 または E11)	0.998100414	0.999734755	0.914973	3200059
傾き (k) = ln(E2 または E9)	-0.088860895	-0.561123272	0.002238	0.007423
			0.9981	0.007078
総面積 = (A(1)/(1-e(-k)))	34694797	564437006	1576.292	3
			0.078963	0.00015
バイアル内の対象化合物 (mg)	0.005587439	0.0909		
バイアル内のサンプル量 (mg)	92			
濃度 (ppm)、wt/wt	60.73			
濃度 (wt-%)=ppm * (10 ^ -4)	0.00607			

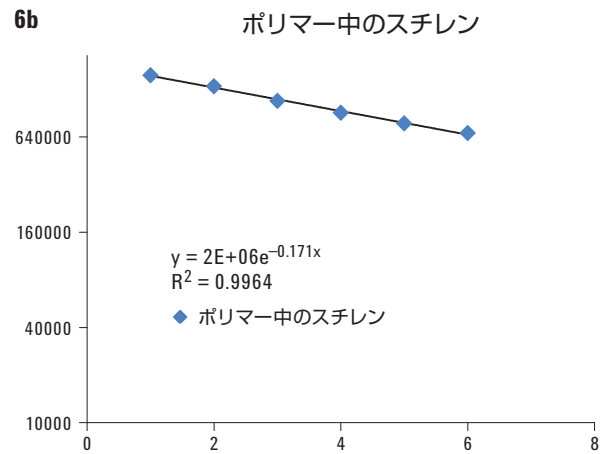
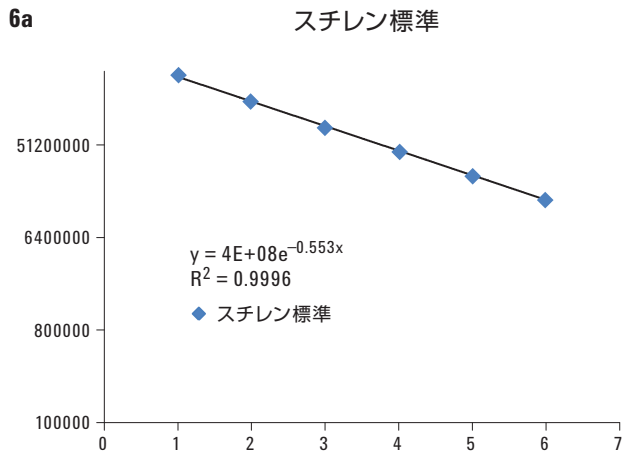


図 6. スチレン標準とスチレンモノマーの回帰プロット

表 7. スチレンメタクリル酸メチル共重合体の MHE による計算

抽出番号	メタクリル酸 メチルサンプル	スチレン サンプル	メタクリル酸 メチル標準	スチレン標準	メタクリル酸メチル統計値 サンプル		スチレン統計値 サンプル	
1	1809940	1604252	139277886	242387425	0.852247	2122259.1	0.839527	1880461
2	1544357	1341511	80950927	135439623	0.000579	0.002255	0.005838	0.022735
3	1308275	1085316	46957098	76792496	0.999948	0.0024222	0.995564	0.024422
4	1120663	912787	27223930	43866719	76241.7	4	897.7288	4
5	953713	778087	15802381	25754414	0.447319	2.347E-05	0.535428	0.002386
6	814080	676849	9227813	15293635				

	メタクリル酸メチル	メタクリル酸メチル標準	メタクリル酸メチル統計値 標準		スチレン統計値 標準	
回帰相関 ()	0.999947538	0.999996157	0.580796	239706284	0.575218	4.11E+08
傾き (k) = ln()	-0.159878316	-0.543355164	0.000533	0.0020742	0.005822	0.022674
総面積 = (A(1)/(1-e(-k)))	12249808.6	332243943.1	0.999996	0.002228	0.999557	0.024356
バイアル内の対象化合物 (mg)	0.003524765	0.0956	1040803	4	9022.019	4
バイアル内のサンプル量 (mg)	17		5.16661	1.986E-05	5.351776	0.002373
濃度 (ppm)、wt/wt	207.34					
濃度 (wt-%)=ppm * (10 ^ -4)	0.02073					

	スチレン	スチレン標準
回帰相関 (E4 または E11)	0.995564077	0.999556837
傾き (k) = ln(E2 または E9)	-0.174916797	-0.553006115
総面積 = (A(1)/(1-e(-k)))	9997013.166	570616095.6
バイアル内の対象化合物 (mg)	0.001592539	0.0909
バイアル内のサンプル量 (mg)	17	
濃度 (ppm)、wt/wt	93.68	
濃度 (wt-%)=ppm * (10 ^ -4)	0.00937	

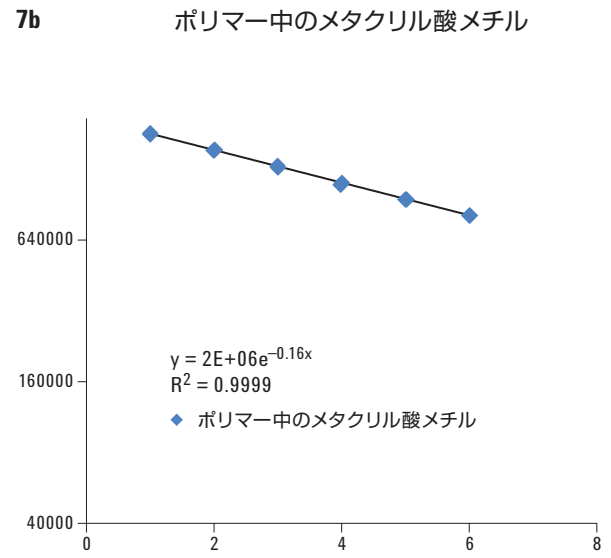
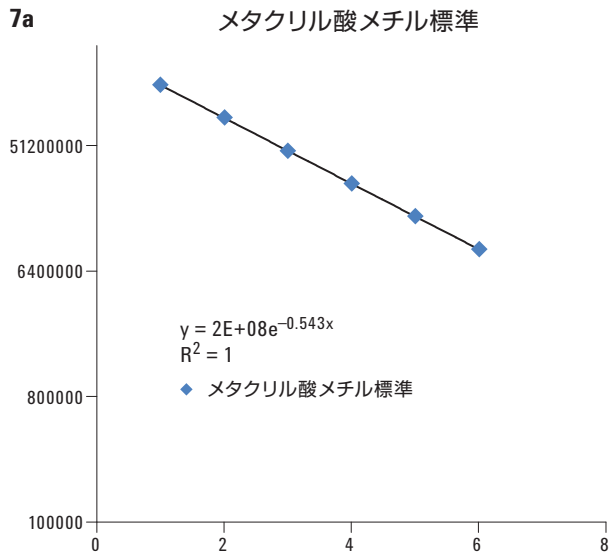


図 7a および 7b. メタクリル酸メチル標準と残留モノマーの回帰プロット

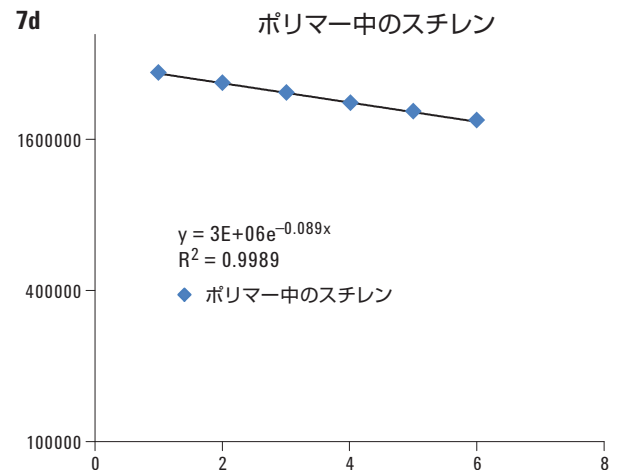
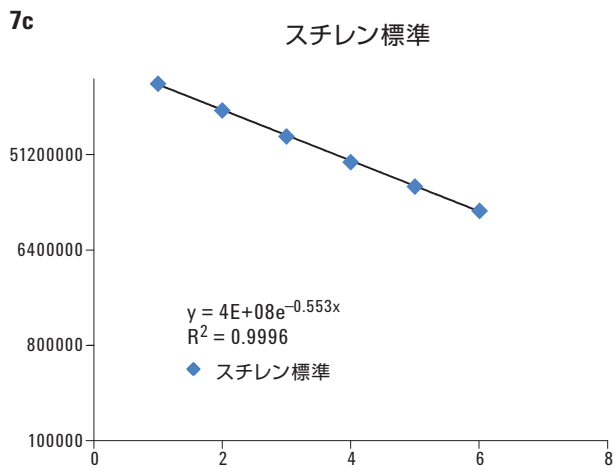


図 7c および 7d. スチレン標準と残留モノマーの回帰プロット

結論

MHE は、残留モノマーの含有量を測定するための比較的容易な技術です。ポリマー製造企業は、残留モノマーのレベルを下げることを望んでいます。価格、商業的価値、原料特性は、最終製品に含まれるモノマーのレベルの影響を受けます。製造環境での長期に渡る曝露を考慮する必要があるため、安全上の問題も重要です。ここで説明したシステムは、モノマー低減技術の研究で、その技術の有効性の簡単なチェックに役立つはずで

付録

従来の MHE では、サンプリング前に、特定の温度で特定時間、ヘッドスペースオープン内でサンプルを平衡化します。

各抽出の加熱時間を同一にするために、サイクル時間はバイアル平衡化時間と同一か、それ以下にしなければなりません。ピーク面積は指数的に減少するはずで、マトリックスからすべての指定対象化合物を除去するために無限に抽出を行うと、対象化合物の総量は方程式 (1) に示したようになります。

$$\text{総ピーク面積} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n \quad (1)$$

非常に回数が多い抽出は現実的でないため、一次速度式を次のように仮定します。

$$-dc/dt = kc \quad (2)、積分により = c_0 e^{-kt} \quad (3)$$

ガス抽出を慎重に同じ回数だけ実行し、ヘッドスペースの同一量を GC に導入すると、指定対象化合物のピーク面積は同じ指数規則に従います。これは、平衡時には分散係数 K_d が定数 $K_d = c_c/c_g$ となるからです。ここで、 c_c および c_g は、それぞれ凝集時および

気相での対象化合物の濃度です。同一の時間間隔で不連続の、または段階的なガス抽出を行うと、方程式 3 は次のようになります。

$$A_n = A_1 e^{-(1-n)k} \quad (4)$$

A_n = n 回目の注入のピーク面積、

A_1 = 最初の注入のピーク面積

無限に行う多数回の抽出では、対象化合物の総ピーク面積は次のようになります。

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n = A_1(1 + e^{-k} + e^{-2k} + e^{-3k} + \dots) \quad (5)$$

これによって、方程式 5 の等比級数は次のように収束します。

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n = A_1/(1 - e^{-k}) \quad (6)$$

したがって、総ピーク面積を求めるために完全なガス抽出は不要です。必要になるのは A_1 と K の値だけです。 A_1 の値は、最初の抽出後の対象化合物の測定ピーク面積、 K は、回帰分析で得られた傾きです (方程式 4)。

$$\ln A_n = \ln A_1 + (1 - n)K \quad (7)$$

マトリックスサンプル中の対象化合物の総面積がわかると、次のようになります。

計算、 $T \text{ area} = \text{総面積}$ 、 $A_m = \text{量}$

$$T \text{ area}_{\text{対象化合物}} / A_m_{\text{対象化合物}} = T \text{ area}_{\text{標準}} / A_m_{\text{標準}}$$

または

$$A_m_{\text{対象化合物}} = T \text{ Area}_{\text{対象化合物}} / T \text{ Area}_{\text{標準}} * A_m_{\text{標準}}$$

参考文献

Roger L Firor and Albert E. Gudat, "The determination of extractables and leachables in pharmaceutical packaging materials using headspace GC/MS" , Application Note 5989-5494EN, 2006.

詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントの Web サイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc., 2012

Printed in Japan May 3, 2012

5990-0342JAJP



Agilent Technologies