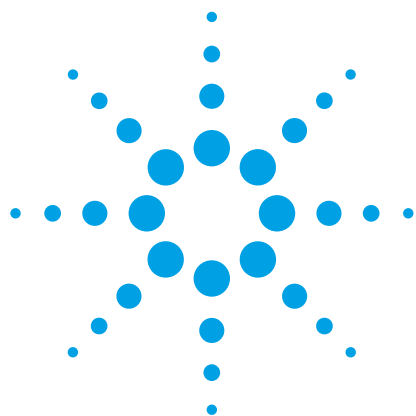




Agilent 7820 GC システムと Agilent 7697A ヘッドスペースサンプラを 使用した、梱包材に含まれる 印刷用残留溶媒の分析

アプリケーションノート

著者

Suli Zhao
Agilent Technologies, Inc.
Shanghai 200131
China

要約

印刷用インクはさまざまな商品に使用されていますが、その毒性のために製造過程は厳しく規制されてきました。このアプリケーションノートでは、そのような残留溶媒検出のニーズを満たす自動ヘッドスペース/ガスクロマトグラフ (HS/GC) システムの機能を紹介します。これら分析装置は、最小限のサンプル前処理と短い分析時間と低コストを実現し、高品質の分析を梱包材サプライヤなどに提供します。



Agilent Technologies

はじめに

有機溶媒は、ラミネート加工、印刷、コーティングなどの、パッケージ製造のさまざまな段階で重要な役割を果たしています。溶剤をベースとしたインクは溶媒を使用して生成され、最大でインク中に 95 % もの有機溶媒が含まれます。梱包材に含まれる残留印刷用溶媒の特定と定量分析は、梱包材サプライヤ、ユーザー、および印刷業者にとって非常に重要です。インク内に含まれる構成成分は、成分の梱包製品への移行、健康被害の誘発、梱包材の質感の変化、などを引き起こす場合があります。そのため、印刷用インク製造は世界中で厳しい制限がなされており、その中で、溶媒分析は規制項目の一つとなります。

このアプリケーションノートでは、Agilent 7820 GC と 7697 ヘッドスペースサンブラを使用した溶媒の分析メソッドについて紹介します。標準メソッドとして ASTM F 1884-04 が存在し、それは以下のような構成となります。

- 7697A ヘッドスペースによる印刷用残留溶媒の脱着
- 水素炎イオン化検出器 (FID) を用いた Agilent 7820 GC でのリテンションタイムによる残留印刷用溶媒の定性
- 7820GC と ChemStation ソフトウェアで構成されたピーク面積による残留印刷用溶媒の定量

このアプリケーションの重要ポイント

- 最適化されたメソッドによる高速分析
- 信頼性の高い 7820 GC/FID の性能
- 12 本バイアルセットが可能な 7697A ヘッドスペースサンブラでの分析時間の短縮と優れた性能

実験方法

標準試薬

このアプリケーションで使用したすべての標準試薬は J&K から購入しました。現在の印刷業界で使用されている、13 種類の溶媒からなるリストを作成しました (表 1)。

表 1. 使用した 13 種類の溶媒

名前	Cas.	R.T (分)
アセトン	67-64-1	0.869
酢酸メチル	79-20-9	0.901
酢酸エチル	141-78-6	1.098
MEK	78-93-3	1.151
イソプロパノール	67-63-0	1.314
エタノール	64-17-5	1.342
<i>n</i> -酢酸プロピル	109-60-4	1.517
トルエン	108-88-3	1.862
<i>n</i> -プロパノール	71-23-8	1.896
イソブタノール	78-83-1	2.188
メトキシプロパノール	107-98-2	2.386
<i>n</i> -ブタノール	71-36-3	2.484
エトキシプロパノール	1569-02-4	2.589

装置

このメソッドは、7697A ヘッドスペースサンブラと Agilent 7820 GC を使用して開発しました。キャリアガスの流量は 7820 EPC モジュールを使用して制御しています。このシステムにはスプリット/スプリットレス注入口と水素炎イオン化検出器が搭載されています。データの取り込みと解析には Agilent OpenLAB CDS ChemStation ソフトウェアを使用しています。7697A トランスファーラインは注入口セプタム部へとつながります。

成分	部品番号
Agilent 7697A ヘッドスペースサンブラ	p/n G4556A
Agilent 7820GC	p/n G4350A
OpenLAB CDS ChemStation	p/n M8301AA
Agilent GC 用 OpenLAB CDS 機器ドライバ	p/n M8400AA
7697A ヘッドスペース制御 GC ChemStation	p/n G7318AA
GC ライナ、ダイレクト、内径 2 mm	p/n 5181-8818
20-mL バイアル	p/n 5190-2288
20 mm クリンパ	p/n 5040-4669
ヘッドスペース AI クリンパキャップ (PTFE/Si セプタム、20 mm)	p/n 5183-4477

表 2 に使用した機器の条件を示します。

標準試料の作成

2 mL サンプルバイアルに 10 µL の各溶媒を混合します。この混合溶媒 100 µL を 10 mL の DMSO に加えて 0.8 g/mL の溶液を生成します。この溶液を DMSO で希釈し、5.0、2.5、1.0、0.5、0.05、および 0.005 mg/mL 溶液の標準サンプルを作成します。1 mL をヘッドスペースバイアルに入れ、5.0、2.5、1.0、0.5、0.05、および 0.005 mg のキャリブレーションレベルを作成します。このアプリケーションの検量線は外部標準モードを使用します。

サンプルの準備

10 × 10 cm のクリーンな柔らかい包装紙をバイアルに入れ、キャリブレーション溶液を加えてメソッドの信頼性を確認します。

表 2. Agilent 7697A ヘッドスペースと GC/MS の分析条件

Agilent 7697A HS GC/MS システム		
温度	オープン ループ トランスファーライン	85 °C 95 °C 105 °C
時間	バイアルの平衡化 注入時間 GC サイクル	5 分間 0.5 分間 7 分間
バイアル	20 mL 注入モード 注入圧 抽出モード	デフォルト He、15 psi シングル抽出
GC 分析条件		
注入口	180 °C、スプリット：100:1	
キャリアガス	He、一定流量モード：0.8 mL (3 分間)、100 mL/min、1.5 mL (分析終了)	
注入量	1 mL ヘッドスペースループから 1 mL	
カラム	DB-WAX 10 m × 0.18 mm、0.18 µm (p/n 121-7012)	
オープン温度勾配	40 °C で 1.0 分間保持、 30 °C/min で 40~110 °C、 0 分間保持、40 °C/min で 110~140 °C、 0 分間保持	
FID	250 °C、H ₂ : 35 mL/min、メークアップ + 定流量： He、24.5 mL/min、空気：350 mL/min	
FID 信号	50 Hz/0.004 分	

結果と考察

高速メソッドの最適化

梱包材に含まれる揮発性化合物をモニターする高速メソッドを開発するために、加工された梱包材から検出された化合物を基に表 1 に示す揮発性化合物の対象リストを作成しました [2]。短く内径の小さい DB-WAX を使用し、短い分析時間で許容できる分離が得られました。図 1 に 10 µg のキャリブレーションクロマトグラムを、表 1 にリテンションタイムを示します。

0.8 mL/min の一定流量にて 3 分以内で、目的成分の溶出が確認とれます。また、流量をプログラムモードに切り替えることによりすばやく高沸点成分を溶出することが可能です。いったん、

カラムから目的の対象成分を溶出させたら、キャリアガス流量を増やし、分析時間を短縮できます。高沸点成分の分析が不要な場合は、プログラムモードを使用せず、一定流量モードで十分です。

インク中の溶媒濃度は比較的高いため、ヘッドスペースの平衡時間は 5 分で十分です。また、高濃度溶媒や内径の細いカラムを用いる場合は注入口のスプリット比を高くします。これらの条件下でこのメソッドの検出下限値は 0.005 µg となります。スプリット比は、アプリケーションのニーズに応じて調整します。

12 バイアルセットの 7697A ヘッドスペースサンブラはサイクルタイムの短縮と、上記の条件で適切な高速ソリューションを実現可能とします。ただし、この条件化では、メタノールと MEK が同一ピークとして溶出する可能性があるため、注意が必要です。

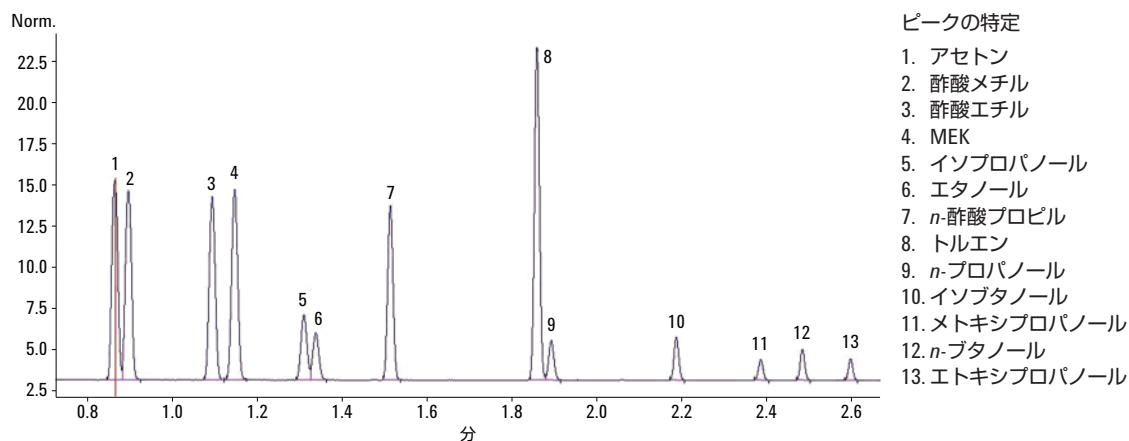


図 1. 10.0 µg 溶媒クロマトグラム

定性および定量分析の精度

柔らかい梱包材に事前に用意したキャリブレーションサンプルを用いて作成した標準混合液を添加して、13 種類の溶媒について検量線を作成しました。13 種類の溶媒のすべての化合物の相関係数 (R^2) は、0.005~5 mg の範囲で 0.9990 以上となりました (表 3)。そのうちの 2 つの化合物の検量線を図 2 および 3 に示します。このキャリブレーションは、7820GC-7697 HS システムにより信頼性の高い定量結果が得られました。

10 μg の溶媒を 10 $\times$ 10 cm の柔らかい包装紙に直接加え、これを 7 本のヘッドスペースバイアルに入れました。7 回の注入を行い、リテンションタイムと面積の RSD % を計算しました。表 3 には、7820GC-7697A ヘッドスペースシステムで安定性の高いリテンションタイムが得られることが分かります。特に未知試料成分を GC で定性分析するには、リテンションタイムの安定が重要となります。

表 3.

名前	R^2	R.T RSD%	面積 RSD%
アセトン	0.9998	0	1.21
酢酸メチル	0.9996	0	1.03
酢酸エチル	0.9996	0	1.02
MEK	0.9998	0	1.01
イソプロパノール	0.9996	0	1.25
エタノール	0.9997	0	1.18
<i>n</i> -酢酸プロピル	0.9997	0	1.26
トルエン	0.9998	0	1.12
<i>n</i> -プロパノール	0.9990	0	1.13
イソブタノール	0.9996	0	1.07
メトキシプロパノール	0.9998	0	1.35
<i>n</i> -ブタノール	0.9998	0.015	1.31
エトキシプロパノール	0.9997	0	1.16

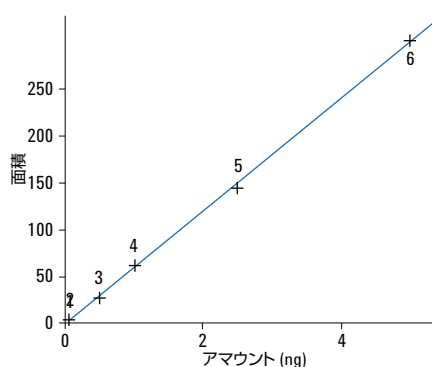


図 2. エタノールの検量線 ($R^2 = 0.9997$)

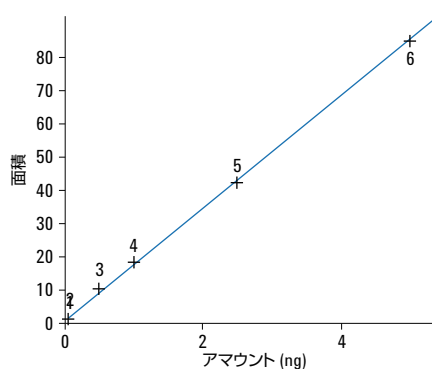


図 3. メトキシプロパノールの検量線 ($R^2 = 0.9998$)

インクサンプルのシミュレーション分析

5 µg の溶媒を 1.0 g のブランクインクカーボン粉末マトリックスに加え、実際のインクサンプルをシミュレートしました。図 4 に 13 種類の溶媒のクロマトグラムを示します。すべての化合物の回収率は 98.0~101.5 % でした。

結論

Agilent 7697A ヘッドスペースサンブラを用いた Agilent 7820 GC システムは、梱包材に含まれる印刷用インク分析の標準テストメソッドになる要件を満たします。このアプリケーションノートでは、インク中の溶剤分析を簡単に高速化し、容易に定量できることを示しました。紹介した設定条件を用いることにより、梱包材中の残留溶媒 (VOCs) を高い再現性と精度で分析することができます。その結果、溶剤の定性、定量など、梱包材の製造工程で必要となる情報を迅速に獲得することが可能になります。

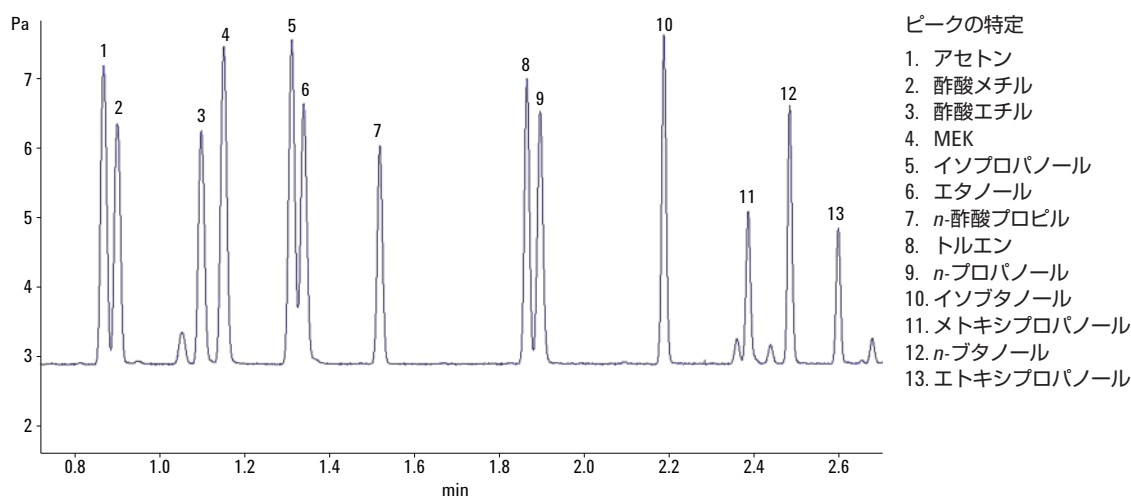


図 4. インクカーボンマトリックスに加えた 5.0 µg のクロマトグラム

参考文献

1. Standard Test Methods for Determining Residual Solvents in Packaging Materials ASTM F 1884-04
2. Didier Louvier and Eric Martine, "Residual printing solvents in packaging materials", *Chimia* 56 (2002), 295~297.

詳細

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト 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。

本資料に記載の情報、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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Printed in Japan

March 21, 2013

5991-2044JAJP



Agilent Technologies