

本資料は、ポリマー製造メーカーから提供されたポリエチレンペレットについて、Alpha MOS（フランス）にて分析した結果に基づくものです。

目的

ポリエチレンペレットは、食品包装、プラスチック容器、フィルム、化粧品など、家庭用製品および工業用製品市場の広範囲において、原料として用いられています。

これらの製品のにおいの品質管理は非常に重要です。ペレットには、エチレンの不完全な重合や分子分解に起因する残留溶媒やモノマーを由来とする「プラスチック臭」のような異臭や VOC が含まれてはなりません。

ペレットの品質は、ほとんどの場合、手順の長い官能評価パネルによる試験を通じて確認されます。試験は、ペレットを数時間水に浸し、その後パネルリストがにおいや味を感じなくなるまで希釈と評価を繰り返すものです。

本アプリケーションノートは、電子嗅覚システムによるポリエチレンペレットの分析の手法と結果について記載しています。

装置

フラッシュ GC ノーズ HERACLES II

フラッシュ GC ノーズ HERACLES II (図 1)は、超高速クロマトグラフィー技術を基盤としています。極性の異なる 2 種類のメタルキャピラリーカラム（微極性の MXT-5 と低/中極性の MXT-1701、長さ=10m、内径=180 μ m）が並行に配置され、各々に水素炎イオン化検出器（FID）が接続されています。したがって、同時に 2 つのクロマトグラムが得られ、化合物のより明確な絞り込みが可能となります。また、通常のガスクロマトグラフと同様に、ヘッドスペース注入と液体注入の 2 つのモードから選択できます。

ペルチェ式クーラー（0-260 $^{\circ}$ C）によって温度制御された固相吸着トラップが内蔵されているため、低分子の揮発性化合物の効率的な予備濃縮を実現し、優れた感度（pg オーダー）を示します。

高速のカラム昇温率（最大 600 $^{\circ}$ C/分）により、数分以内にデータが得られ、分析サイクルはわずか 5~8 分です。

HERACLES II には、サンプリングと注入の自動化のために、オートサンプラ（HS100）が取り付けられています。装置を制御する専用ソフトウェア AlphaSoft は、標準的なクロマトグラムのデータ解析機能に加え、サンプル間のフィンガープリントの比較、定性、定量や品質管理に適したケモメトリクス解析ツールとしても機能します。



図 1: 超高速 GC 技術を基盤としたフラッシュ GC ノーズ HERACLES II

AroChemBase: 化合物のスクリーニングと官能的特徴づけのための保持指標ライブラリ

HERACLES II には、AlphaSoft 内で利用可能なモジュール、AroChemBase（アロケムベース）が追加されました。AroChemBase は、化合物名、分子式、CAS 番号、分子量、保持指標、におい記述子、におい閾値情報、そして関連する文献情報のライブラリで構成されています。AroChemBase を用いると、HERACLES II によって得られたクロマトグラムのピークを直接クリックすることで、化合物のスクリーニングと官能的特徴を知ることができます。

サンプルと分析条件

3 つの異なる条件で製造された 6 種類のポリエチレンペレットのサンプルを HERACLES II で分析しました：

- ▶ 製造条件 1 によって得られた 2 種類の合格品 G1 と G2
- ▶ 製造条件 2 によって得られた 2 種類の間用品 M1 と M2
- ▶ 製造条件 3 によって得られた 2 種類の不合格品 B1 と B2



主な分析条件

| サンプル調製 | |
|-----------------|---------|
| バイアル | 20mL |
| サンプル量 | 2±0.01g |
| ヘッドスペースジェネレーション | |
| インキュベーション温度 | 60℃ |
| インキュベーション時間 | 20分 |
| シリンジ容量 | 5mL |
| 注入口 | |
| 注入量 | 5mL |
| 注入速度 | 500uL/秒 |
| 注入口温度 | 200℃ |
| 注入圧 | 25kPa |
| ベント | 30mL/分 |

| トラップ | |
|------------|-----------------------------|
| 初期温度 | 40℃ |
| トラップ圧 | 80kPa |
| スプリット | 10mL/分 |
| トラップ時間 | 20秒 |
| 加熱時間 | 35秒 |
| 最終温度 | 240℃ |
| カラム温度プログラム | |
| 昇温プログラム | 40℃ (2秒) - 280℃ (28秒) @3℃/秒 |
| データ取得時間 | 110秒 |
| 検出器 | |
| 温度 | 290℃ |
| FIDのゲイン | 12 |

HERACLES II の分析によって得られたクロマトグラムの比較（図 1）は、様々な条件で製造されたサンプル間に、揮発成分のパターンに顕著な差異があることを示しています。一例として、製造条件 1 で得られた合格品ロット（G1、図 1 の緑）は、製造条件 3 で得られた不合格品ペレット（B1、図 1 の赤）よりも揮発性化合物量が相対的に少ないことを示しています。

においの特徴付け

化学的な特徴

MXT-5 と MXT-1701 の双方のカラムの保持指標に基づいて、AroChemBase によるクロスサーチを行った結果（表 1）、アルカンとその誘導体に相当する主要なピークを観察することができます。不合格品に見られる高濃度のヘキサン（hexane）の存在は、これらのサンプルに検出される異臭の原因であると疑われます。

ポリエチレンペレットのにおいマップ

主成分分析（PCA）に基づくにおいマップは、ペレットの揮発性化合物の組成に従って、明確に識別されていました（図 2）。主成分分析のグラフの右側に位置する合格品ペレットは、異臭のレベルが最も低いものです。

クロマトグラフィープロファイル

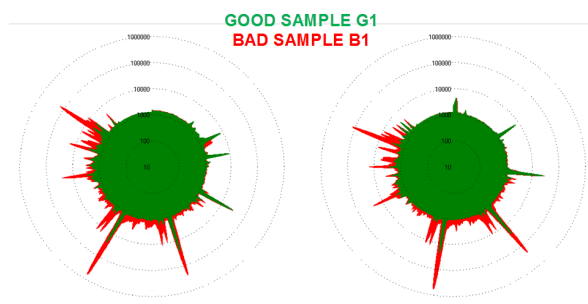


図 1: HERACLES II の 2 つのカラムのクロマトグラムから得られた合格品 G1 と不合格品 B1 のレーダーチャート（においのフィンガープリント）

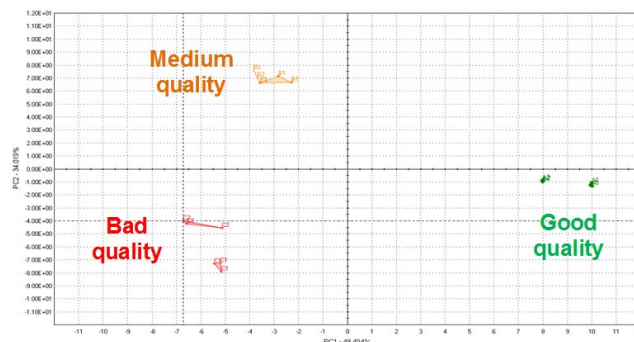


図 2: HERACLES II による分析によって得られたポリエチレンペレットの主成分分析

表 1: 保持指標によって推定されたポリエチレンペレットのヘッドスペース中の揮発性化合物
*Retention Index = 保持指標

| RI ⁺ MXT5 (±10) | RI ⁺ MXT1701 (±10) | 推定された化合物 | におい記述子 | 試料中の存在量の関係 |
|-------------------------------|----------------------------------|--|------------|------------|
| 400 | 400 | Butane | アルカン | 中間<合格<不合格 |
| 500 | 500 | Pentane | アルカン | 不合格のみ |
| 519 | 619 | 2-methylpropanal / acrylonitrile | 刺激臭 | 不合格のみ |
| 560 | 560 | 2-methyl pentane | アルカン | 不合格のみ |
| 578 | 578 | 3-methyl pentane | アルカン | 不合格のみ |
| 600 | 600 | Hexane | エーテル様、灯油様 | 合格<中間<不合格 |
| 629 | 635 | Methyl cyclopentane | アルカン | 中間<不合格 |
| 664 | 661 | Cyclohexane | アルカン | 合格<中間<不合格 |
| 671 | 671 | 2-methylhexane/ hexamethyldisiloxane | - | 合格<中間<不合格 |
| 700 | 700 | Heptane | - | 合格<中間<不合格 |
| 730 | 735 | 2,2,3-trimethylpentane | アルカン | 合格<不合格<中間 |
| 800 | 800 | Octane | 甘い、フーゼル様 | 合格<不合格<中間 |
| 960 | 960 | Methyl-nonane | - | 不合格<中間 |
| 970 | 970 | Methyl-nonene | - | 不合格<中間 |
| 1000 | 1000 | Decane | フーゼル様 | 合格<不合格<中間 |
| 1056 | 1054 | 3,8-dimethylundecane/ 1-ethyl-3-methyl-cyclopentane | - | 中間のみ |
| 1099 | 1098 | Undecane | - | 中間<不合格 |
| 1155 | 1154 | 6-methyl-undecane | - | 不合格<中間 |
| 1171 | 1171 | 3-methyl-undecane | - | 不合格<中間 |
| 1200 | 1200 | Dodecane | アルカン、フーゼル様 | 不合格<中間 |
| 1400 | 1400 | Tetradecane | 甘い、フーゼル様 | 中間のみ |
| 1600 | 1600 | Hexadecane | アルカン | 不合格<合格<中間 |

ポリエチレンペレットの品質管理チャート

ペレットのロットの品質管理を実現するために、合格品である G1 と G2 をゴールドスタンダードとみなした統計的品質管理 (SQC) モデルを構築しました。図 3 の管理図では、合格の領域 (緑色) と規格外の領域 (白) を示しています。中間品と不合格品は、許容域に対して明確な外れ値を示しました。

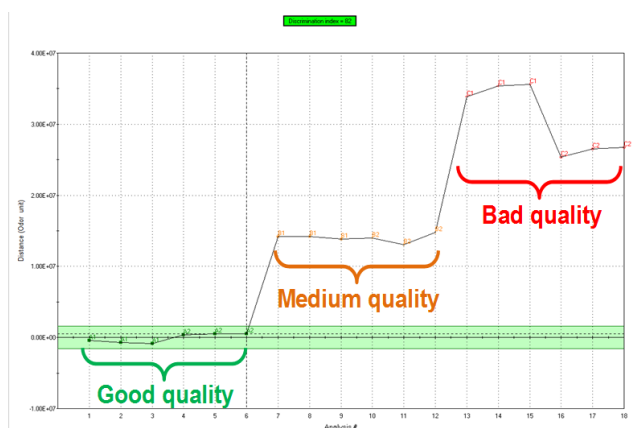


図 3 : HERACLES II による測定における主要ピークの面積値によって得られたポリエチレンペレットの統計的品質管理 (SQC) モデル

結論

フラッシュ GC ノーズ HERACLES II は、プラスチックペレットの品質を迅速に評価し、製品中の予期せぬ成分の存在に起因する汚染のリスクを最小限に抑えるための強力なツールとなり得ます。さらに、サプライヤーや包装成分の適格判断や、製品をより良く保護しながら汚染物質を極力与えない材料の選定に利用することができます。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

2014 年 12 月