

NIR-PLS法を用いたポリプロピレングリコールの水酸基価の分析

Analysis of Hydroxyl Value of Polypropylene glycol by the PLS method in Near-infrared Spectroscopy

アプリケーションニュースNo.A381では、近赤外分光法(NIR)とPLS法によってヨウ素価の定量を行なった例をご紹介します。油脂関連物質のNIRを利用した測定とし

ては、酸価、水酸基価、けんか価、エステル価などの定量にその応用が期待されます。ここでは、ポリプロピレングリコールの水酸基価の定量を行なった例をご紹介します。

S.Takeuchi

水酸基価

Hydroxyl Value

日本工業規格(JIS)のポリウレタン用ポリエーテル試験方法(K 1557)には、「水酸基価とは、試料1g中の水酸基に相当する水酸化カリウムのmg数をいう。」と説明されています。実際には試料を無水フタル酸のピリジン溶液でエステル化し、その過剰の試薬を水酸化ナトリウム溶液で滴定することにより求めます。滴定をするための器具や試薬、前処理の準備など分析のためには手間と時間がかかります。これに対してNIRによる測定は、透過測定で液体試料を測定した後、PLS定量法を応用するだけで、煩雑な手間をかけることなく簡単に分析を行うことができます。JISで認められた方法ではありませんが、迅速、簡便な方法として応用ができます。

ポリプロピレングリコールの近赤外スペクトル NIR Spectra of Polypropylene glycol

ポリプロピレングリコール(polypropylene glycol 略称PPG)は、プロピレンオキサイドを重合して製造される液体でポリウレタンの原料となります。今回測定した試料は、Fig.1に示したような構造をしています。

近赤外用加熱透過セルを用いて、水酸基価の異なる同系列のポリプロピレングリコール4種類を測定した結果をFig.2に示します。セル温度は30℃に調節しました。

6989 cm⁻¹および4852 cm⁻¹付近のピーク強度が変化していることがわかります。

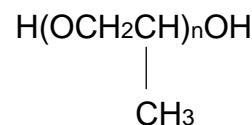


Fig.1 ポリプロピレングリコールの構造式
Structure of Polypropylene glycol

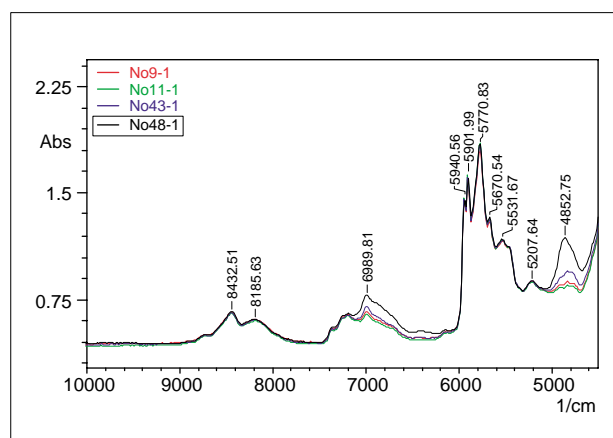


Fig.2 ポリプロピレングリコールのスペクトル
NIR Spectra of Polypropylene glycol

Table 1 測定条件
Analytical Conditions

| | |
|------------------|-----------------------|
| Resolution | : 16 cm ⁻¹ |
| Accumulation | : 40 |
| Detector | : InGaAs |
| Cell Temperature | : 30 °C |

PLS法による水酸基価の定量

Analysis of Hydroxyl Value with PLS method

Fig.2に示したポリプロピレングリコール（水酸基価：29.8, 35.5, 53.5, 108）について、4回ずつ測定を行ない、PLS法によって検量線を作成しました。PLS定量レポートをTable 2に、また真値と予測値とのプロットをFig.3に示します。水酸基価30～108の範囲で良好な結果が得られています。

この定量結果にもとづく、未知試料の分析結果をTable 3に示します。4回測定の平均値として、水酸基価63.376が得られています。

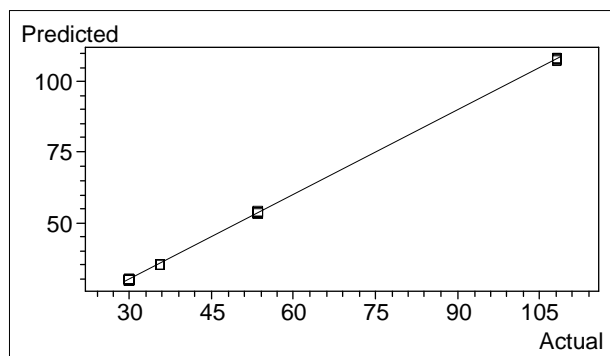


Fig.3 水酸基価の真値vs.予測値
Relationship between actual and predicted hydroxyl value

Table 2 PLS定量レポート
Result Table by PLS

| 検量線テーブル: | | PLS 検量法のレポート | | | | |
|----------------|-----------------|--------------|---------|--------|--------|---------|
| アルゴリズム: | PLS I | | | | | |
| 成分数: | 1 | | | | | |
| 参照の数: | 16 | | | | | |
| 範囲[1]: | 4500.00 - 7500. | | | | | |
| データのセンタリング: あり | | | | | | |
| 成分: | 水酸基価 | | | | | |
| ファクタの個数: | 3 | | | | | |
| 相関係数.: | 0.99996 | | | | | |
| MSEP: | 0.00008 | | | | | |
| SEP: | 0.00901 | | | | | |
| X レバレッジ 警告 | 0 | | | | | |
| Y 残差警告: | 0 | | | | | |
| 成分: | 水酸基価 | | | | | |
| 参照スペクトル | アウトライア | 真値 | 予測値 | 差(%) | 濃度残差 | スペクトル残差 |
| No9-1 | | 35.5 | 35.294 | 0.582 | 0.206 | 0.108 |
| No9-2 | | 35.5 | 35.244 | 0.72 | 0.256 | 0.099 |
| No9-3 | | 35.5 | 35.253 | 0.697 | 0.247 | 0.059 |
| No9-4 | | 35.5 | 35.181 | 0.899 | 0.319 | 0.042 |
| No11-1 | | 29.8 | 29.614 | 0.624 | 0.186 | 0.056 |
| No11-2 | | 29.8 | 29.626 | 0.583 | 0.174 | 0.016 |
| No11-3 | | 29.8 | 30.136 | -1.129 | -0.336 | 0.077 |
| No11-4 | | 29.8 | 30.075 | -0.924 | -0.275 | 0.08 |
| No43-1 | | 53.5 | 53.605 | -0.195 | -0.105 | 0.355 |
| No43-2 | | 53.5 | 53.819 | -0.597 | -0.319 | 0.282 |
| No43-3 | | 53.5 | 53.533 | -0.062 | -0.033 | 0.435 |
| No43-4 | | 53.5 | 54.074 | -1.072 | -0.574 | 0.714 |
| No48-1 | | 108 | 108.263 | -0.244 | -0.263 | 0.017 |
| No48-2 | | 108 | 108.167 | -0.155 | -0.167 | 0.015 |
| No48-3 | | 108 | 107.55 | 0.417 | 0.45 | 0.041 |
| No48-4 | | 108 | 107.765 | 0.218 | 0.235 | 0.027 |

Table 3 PLS分析結果
Analysis Result

| | スペクトル | 水酸基価 | 残差.1 |
|---|-------|--------|-------|
| 1 | UK-1 | 63.475 | 0.449 |
| 2 | UK-2 | 63.330 | 0.680 |
| 3 | UK-3 | 63.430 | 0.726 |
| 4 | UK-4 | 63.267 | 0.541 |