

# 高速高分離分析の応用（その32） “ Shim-pack XRシリーズ ” を用いたフタル酸エステル類の分析

## High Speed with High Resolution Analysis (Part 32) Analysis of Phthalates Using “ Shim-pack XR Series ” Columns

フタル酸エステル類はフタル酸と種々のアルコールとのエステルに対する総称で、プラスチックの可塑剤として広く用いられています。

ここでは、超高速LCシステム “ Prominence UFLC ”

と高速高分離用カラム “ Shim-pack XRシリーズ ” 各種カラムを用いたフタル酸エステル類の保持挙動と高速分析例をご紹介します。

M. Ogaito R. Kato

( 株式会社島津総合分析試験センター )

### “ Shim-pack XR シリーズ ” の比較

Comparison of “ Shim-pack XR Series ” Columns

“ Shim-pack XRシリーズ ” には逆相クロマトグラフィー用としてXR-ODS, XR-C8, XR-Phenylがラインアップされています。まず、各カラムの保持特性を比較するため、フタル酸エステル類7成分混合溶液（各100 mg/L）を、水/アセトニトリルおよび水/メタノール移動相によりイソクラティック溶離させました。Fig.1にクロマトグラムを、Table 1に分析条件を示します。

フタル酸エステル類の保持挙動は、固定相アルキル鎖の長さが異なるだけのXR-ODS, XR-C8では類似しています。一方、固定相にフェニル基を有するXR-Phenylでは、これらカラムと比較してDBPとBBPの溶出順が逆転しています。これはXR-Phenylでは固定相のフェニル基と分析種の電子との間で - 相互作用が働くと考えられ、芳香環を有するベンジルアルコールとのエステルであるBBPの保持が強まっていると推測されます。

また、XR-PhenylではXR-ODS, XR-C8と比較して、メタノール移動相における保持が強い傾向が見られます。これは電子を有するアセトニトリル（ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ ）が固定相と分析種間の - 相互作用を弱めるのに対し、メタノールではこのような作用がないことが一因となっていると推測されます。

今回検討に用いましたフタル酸エステル類の詳細につきましては、Fig.6をご参照ください。

Table 1 分析条件  
Analytical Conditions

Column	: Shim-pack XR-Phenyl (50 mmL. × 3.0 mm I.D., 2.2 μm) Shim-pack XR-C8 (50 mmL. × 3.0 mm I.D., 2.2 μm) Shim-pack XR-ODS (50 mmL. × 3.0 mm I.D., 2.2 μm)
Mobile Phase	: Upper Water/Acetonitrile = 40/60 (v/v) Lower Water/Methanol = 30/70 (v/v)
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Column Temp.	: 45 °C
Injection Volume	: 4 μL
Detection	: SPD-20AV at 254 nm
Flow Cell	: Semi-micro Cell

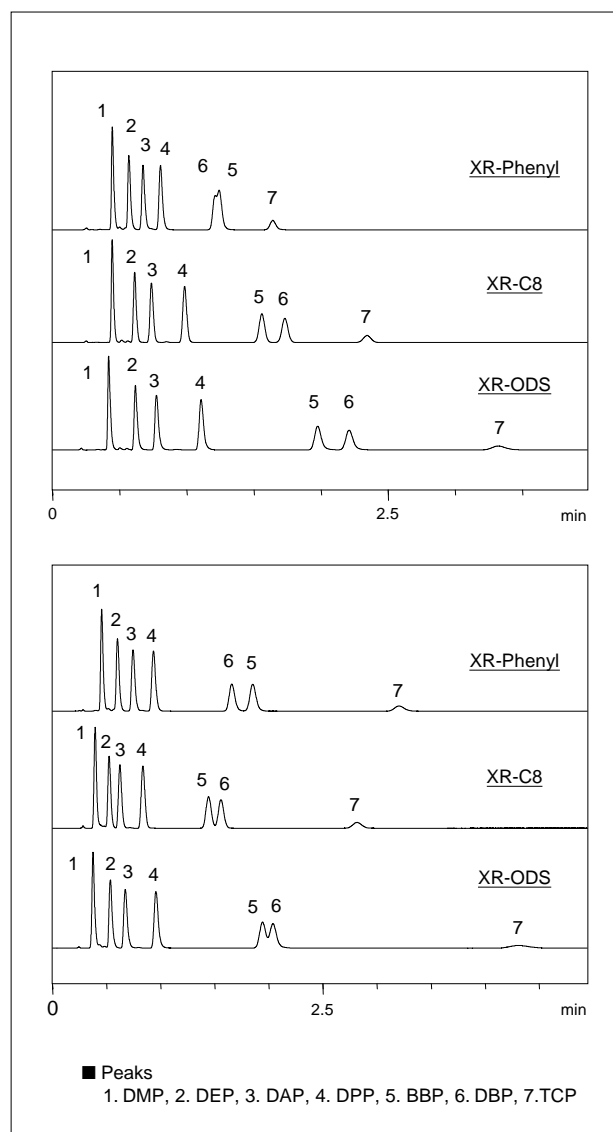


Fig.1 “ Shim-pack XRシリーズ ” の比較  
( 上段:水/アセトニトリル, 下段:水/メタノール )  
Comparison of “ Shim-pack XR Series ” Columns  
(Upper:Water/Acetonitrile, Lower:Water/Methanol)

## “ Shim-pack XR-ODS ” による分離

Separation of Phthalates on "Shim-pack XR-ODS"

次に、各カラムを用いてフタル酸エステル類9成分混合溶液（各100 mg/L）を、水/アセトニトリル移動相によりグラジエント分離させました。なお、グラジエントプログラム（タイムプログラム）は分析時間4分以内を目安にして設定しました。

Fig. 2にXR-ODSを用いた時のクロマトグラムを、Table 2にその分析条件を示します。

Table 2 分析条件  
Analytical Conditions

Column	: Shim-pack XR-ODS (50 mm L. × 3.0 mm I.D., 2.2 μm)
Mobile Phase	: A; Water B; Acetonitrile
Time Program	: B Conc. 50 % (0.00 min) → 95 % (3.00 min) → 95 % (4.00 min) → 50 % (4.01 min) → 50 % (5.00 min)
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Column Temp.	: 45 °C
Injection Volume	: 4 μL
Detection	: SPD-20AV at 254 nm
Flow Cell	: Semi-micro Cell

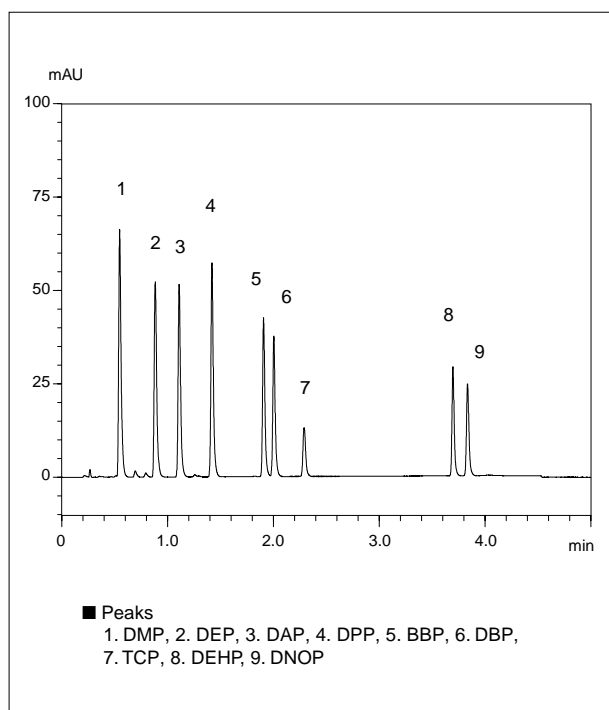


Fig.2 XR-ODSによるフタル酸エステル9成分のクロマトグラム  
Chromatogram of a Standard Mixture of 9 Phthalates on XR-ODS

## “ Shim-pack XR-C8 ” による分析

Separation of Phthalates on "Shim-pack XR-C8"

Fig.3にXR-C8を用いてFig.2と同じ標準混合溶液を分析したクロマトグラムを、Table 3にその分析条件を示します。

ODSカラムにより比較的疎水性の高い成分を分析する際、移動相中の有機溶媒比率が高くなりますが、ODSカラムと比較して疎水性相互作用が弱いC8カラムを用いることにより、一般に有機溶媒比率を下げるができます。今回のように移動相組成の検討により同等の分離が得られる場合には、XR-C8を用いることにより、アセトニトリルの使用量を削減することが期待できます。

Table 3 分析条件  
Analytical Conditions

Column	: Shim-pack XR-C8 (50 mm L. × 3.0 mm I.D., 2.2 μm)
Mobile Phase	: A; Water B; Acetonitrile
Time Program	: B Conc. 40 % (0.00 min) → 85 % (2.00 min) → 85 % (3.50 min) → 40 % (3.51 min) → 40 % (5.00 min)
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Column Temp.	: 45 °C
Injection Volume	: 4 μL
Detection	: SPD-20AV at 254 nm
UV Cell	: Semi-micro Cell

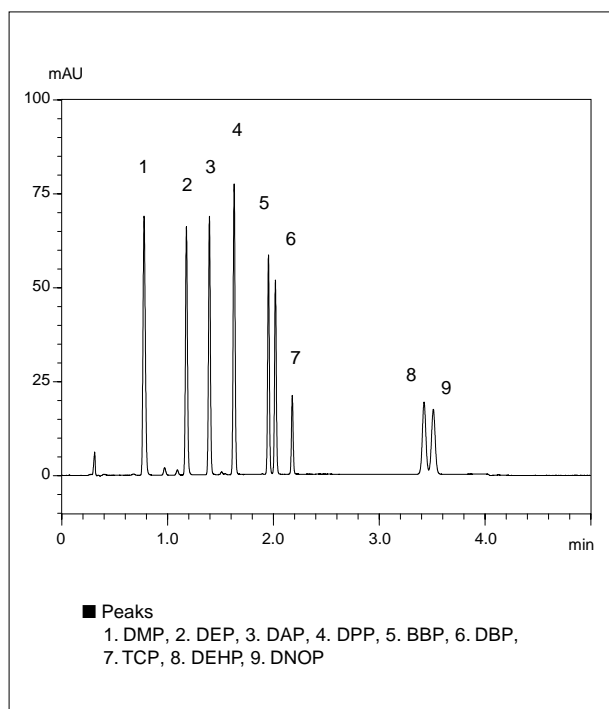


Fig.3 XR-C8によるフタル酸エステル9成分のクロマトグラム  
Chromatogram of a Standard Mixture of 9 Phthalates on XR-C8

## “ Shim-pack XR-Phenyl ” による分離

Separation of Phthalates on "Shim-pack XR-Phenyl"

Fig. 4にXR-Phenylを用いてFig.2と同じ標準混合溶液を分析したクロマトグラムを、Table 4にその分析条件を示します。

本グラジエント溶離条件においても、BBPとDBPの溶出順がXR-ODSおよびXR-C8の場合と比べて逆転しました。また、XR-PhenylでもXR-C8と同様にアセトニトリル使用量を削減できますが、BBPとDBPの分離は不十分でした。

Table 4 分析条件  
Analytical Conditions

Column	: Shim-pack XR-Phenyl (50 mm L. × 3.0 mm I.D., 2.2 μm)
Mobile Phase	: A; Water B; Acetonitrile
Time Program	: B Conc. 40 % (0.00 min) → 80 % (3.00 min) → 85 % (4.00 min) → 40 % (4.01 min) → 40 % (5.00 min)
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Column Temp.	: 45 °C
Injection Volume	: 4 μL
Detection	: SPD-20AV at 254 nm
Flow Cell	: Semi-micro Cell

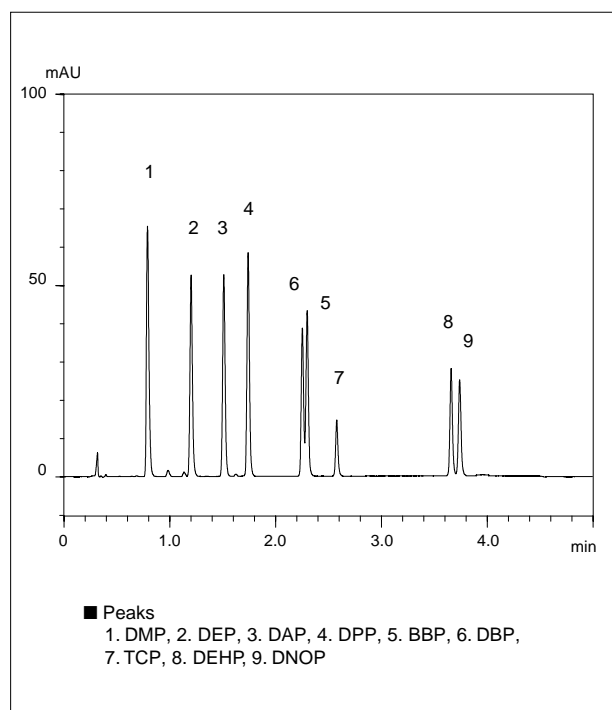


Fig.4 XR-Phenylによるフタル酸エステル9成分のクロマトグラム  
…水/アセトニトリル移動相の場合  
Chromatogram of a Standard Mixture of 9 Phthalates  
on XR-Phenyl … Water/Acetonitrile Mobile Phase

Fig.1で得られた結果を基に、同じXR-Phenylを用い、使用する移動相有機溶媒をアセトニトリルからメタノールに変更してグラジエント溶離させました。Fig.5にクロマトグラムを、Table 5に分析条件を示します。移動相にアセトニトリルを用いた場合と比較して、DBPとBBPの分離が改善され、全体的にバランスよく分離できています。

Table 5 分析条件  
Analytical Conditions

Column	: Shim-pack XR-Phenyl (50 mm L. × 3.0 mm I.D., 2.2 μm)
Mobile Phase	: A; Water B; Methanol
Time Program	: B Conc. 60 % (0.00 min) → 90 % (3.00 min) → 90 % (4.00 min) → 60 % (4.01 min) → 60 % (5.00 min)
Flow Rate	: 1.0 mL/min
Column Temp.	: 45 °C
Injection Volume	: 4 μL
Detection	: SPD-20AV at 254 nm
Flow Cell	: Semi-micro Cell

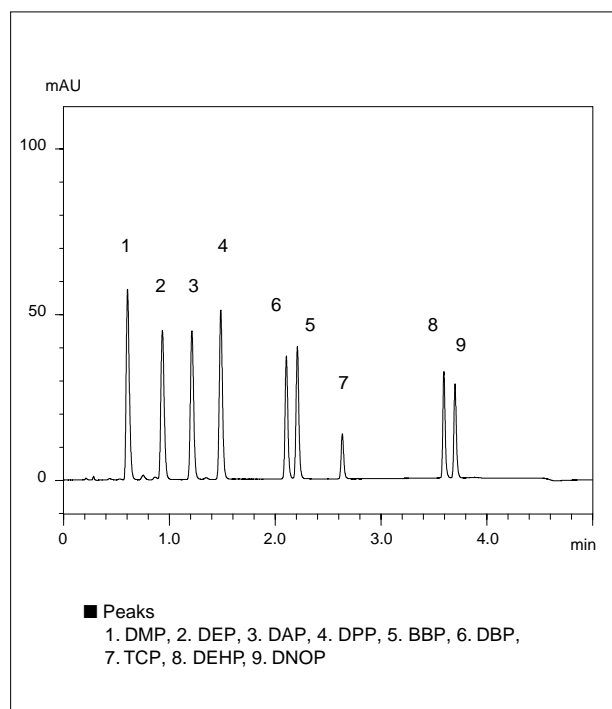


Fig.5 XR-Phenylによるフタル酸エステル9成分のクロマトグラム  
…水/メタノール移動相の場合  
Chromatogram of a Standard Mixture of 9 Phthalates  
on XR-Phenyl … Water/Methanol Mobile Phase

## フタル酸エステル類の構造

Structures of Phthalates

Fig.6に今回検討で用いましたフタル酸エステル類9成分の構造式を示します。なお、りん酸トリクレジル (TCP)

はフタル酸エステル類ではありませんが、可塑剤として用いられるため対象成分としました。

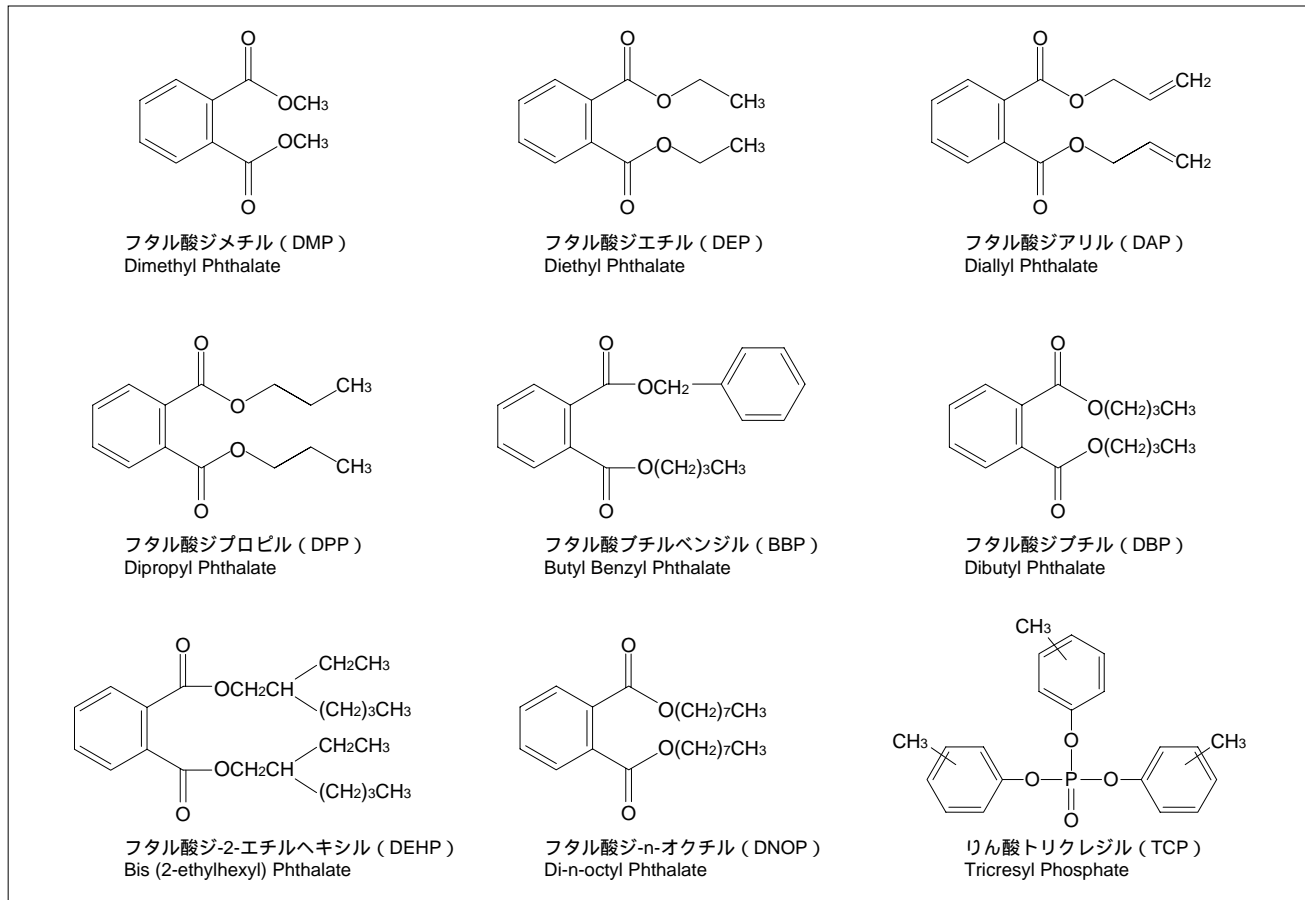


Fig.6 フタル酸エステル類の構造  
Structures of Phthalates

## まとめ

### Conclusion

高速高分離用カラム“Shim-pack XRシリーズ”の逆相クロマトグラフィーカラムXR-ODS, XR-C8, XR-Phenylを用いて、フタル酸エステル類の保持挙動と高速分析条件を検討しました。

フタル酸エステル類に対する各カラムの保持挙動をまとめると次のようになります。

- 1) XR-ODSとXR-C8は共に直鎖アルキル基が固定相として結合しているため、類似した選択性を示す。
- 2) XR-C8はXR-ODSと比較して疎水性相互作用が弱く、同等の分離が得られる場合には、XR-C8を用いることにより有機溶媒使用量の削減が期待できる。
- 3) 固定相としてフェニル基が結合しているXR-Phenylでは、分析種によってXR-ODSやXR-C8と保持挙動が異なる場合がある。

4) XR-Phenylでは電子を有する分析種との相互作用により保持が強まる傾向にあり、特長的な分離ができる可能性がある。

5) XR-Phenylはアセトニトリル移動相においてはXR-C8より保持力が弱いですが、メタノール移動相ではXR-C8より保持が強まる。これはアセトニトリルの電子が固定相と分析種間の相互作用を弱めることが一因と推測できる。

以上、フタル酸エステル類の分析における検討結果をご紹介しましたが、逆相クロマトグラフィーで高速分析条件を最適化する際、XR-ODS以外にもXR-C8やXR-Phenylをうまく活用することにより、分離改善、分離の効率化、さらには移動相有機溶媒の削減などが期待できます。

初版発行：2009年12月

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

☎ 0120-131691(携帯電話不可)  
● 携帯電話専用番号(075)813-1691

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。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>  
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。