

# 高性能 HPLC/GPC-FTIR インターフェースシステム

New

# LC-Transform®

HTX Technology 社で開発された新型の LC-Transform システムは、高い効率で HPLC 及び GPC からの移動相溶媒を蒸発させ溶質成分をゲルマニウム (Ge) ディスクに付着し、FTIR (またはラマン) の測定が容易に出来るインターフェースシステムです。LC-Transform システムはクロマトグラフィーにより分離された混合物の各成分について FT-IR 等の分光測定により簡単に迅速な分子量分布における共重合体の組成変化や、構造解析等の研究に最適です。従来の分取法と比べ、時間の短縮とコストの削減が可能になります。



## 応用例

- 混合物の分離と各成分の簡単に迅速な構造解析
- 分子量分布における、共重合体の組成変化
- 微細構造解析および樹脂の混合系の判別
- 樹脂の末端や内部構造の推定
- 分子量が近似した物質の分子構造の区別
- 異性体における第二構造式の違いの確認
- 熱分解 GC-MS のインターフェース

## LC-Transform 測定の流れ



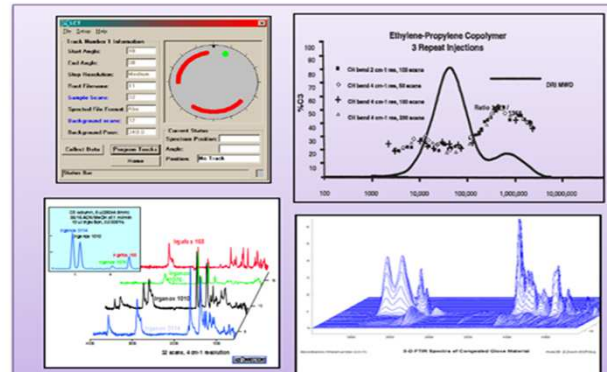
## 新製品 熱分解 GC-MS 用分取アタッチメント



熱分解 GC/MS 用分取アタッチメント

FTIR 用の Ge プレートの代わりに、熱分解 GC-MS 用のサンプルカップを取り付けられるオプションのディスクと、ディスクの回転をステップで行えるソフトウェアを開発いたしました。

これにより、GPC のフラクションを熱分解装置用サンプルカップに効率よく捕集し、GPC-PGC-MS システムとして利用する事が可能です。



# LC-Transform用熱分解GC-MSアタッチメント

熱分解GC-MS用分取アタッチメント(カタログ参照)の有効性を確認するため、2種類のポリマーと添加剤の混合物についてLC-Transform/FT-IR分析及びLC-Transform/熱分解GCMS用分取アタッチメントによる各フラクションのGC-MS分析を行いました。

高分子材料の組成分析や詳細な構造解析は、製品性能向上や品質管理のためには非常に重要です。

熱分解GC-MS法は高分子の瞬間熱分解により生成する化合物をGC-MS法で解析することにより、高分子の組成、詳細な部分構造や添加剤成分の分析には非常に有効な分析手法です。

通常、高分子材料は高機能化のため複数の樹脂を混合させ添加剤が配合されているため、詳細な分析を行うためには、各成分を出来るだけ分離することが必要になります。一般には分取GPCや分取HPLCが使われていますが、分取作業は煩雑で長時間必要です。

そこで、GPCやHPLCの分取物を熱分解装置用サンプルカップに効率よく捕集出来る熱分解GC-MS用分取アタッチメントと従来のディスクの回転を連続ではなくステップで設定できる機能を追加いたしました。

これにより簡便で効率良くHPLCやGPCによる分取と分取物の熱分解GC/MSが可能になりました。

今回、2種類のポリマーと添加剤のモデル混合物について、LC-TransformによりGPC分取を行い各フラクションのFT-IR分析及び熱分解GC-MSによる分析の結果を報告します。

## GPC測定及びLC-Transform分取条件

GPC装置 : Prominence HPLCシステム(DGU-20A3/LC-20AD/SIL-20AHT/CTO-20A/SPD-20A/RID-10A/CBM-20A) (島津製作所製)

- ・濃度検出器 : 示差屈折率計(RI検出器)/UV検出器 (検出波長: 254nm)
- ・分取アタッチメント : LC-Transform 700 (HTX Technologies製)
- ・ネブライザ : 80°C, N<sub>2</sub> = 15psi
- ・スプリット比 : RI検出器 / LCT = 6/4
- ・カラム : TSKgel GMHHR-H × 2本 (7.8mmID × 30cm, 東ソー製)
- ・溶離液 : クロロホルム(和光純薬工業製HPLC級)
- ・流速 : 1.0mL/min.
- ・試料濃度 : 2mg/mL
- ・注入量 : 200μL
- ・カラム温度 : 40°C
- ・分取条件 : 90秒/1フラクション, 6フラクション (図1参照)
- ・試料前処理 : 試料を秤量し、溶離液を加えて一晩、静置溶解させた。その後、緩やかに振り混ぜ、0.5μmのPTFEカートリッジフィルターでろ過した。

試料 : (1)/(2)/(3) = 90/5/5(wt%)のブレンド

(1) 多分散ポリスチレン SRM706 (NIST)

(2) 単分散PMMA No.0006158374 (Mp=617500) (Agilent)

(3) Irganox1010 (テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン)

図1にRI検出器によるクロマトグラム (点線は分取フラクション間隔を表す) を示します。

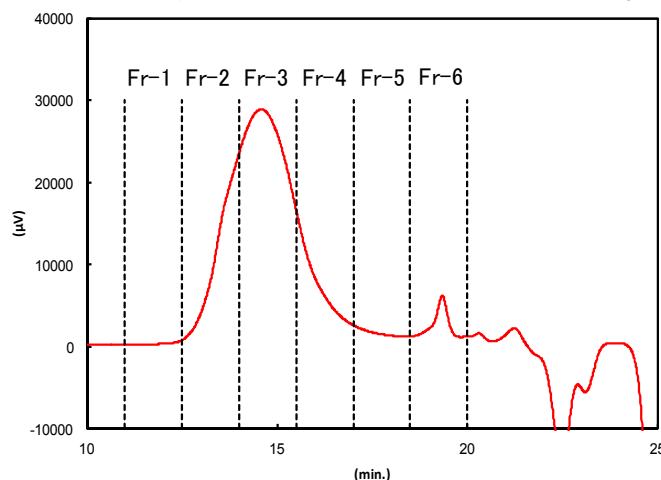


図1 RI検出器によるクロマトグラム

## FT-IRによる各フラクションの分析結果

上述の条件でLC-TransformによりGPC溶出成分をゲルマニウム (Ge)ディスクに付着させ、付着物のFT-IR測定で得られた各フラクションのスペクトルを図2に示します。

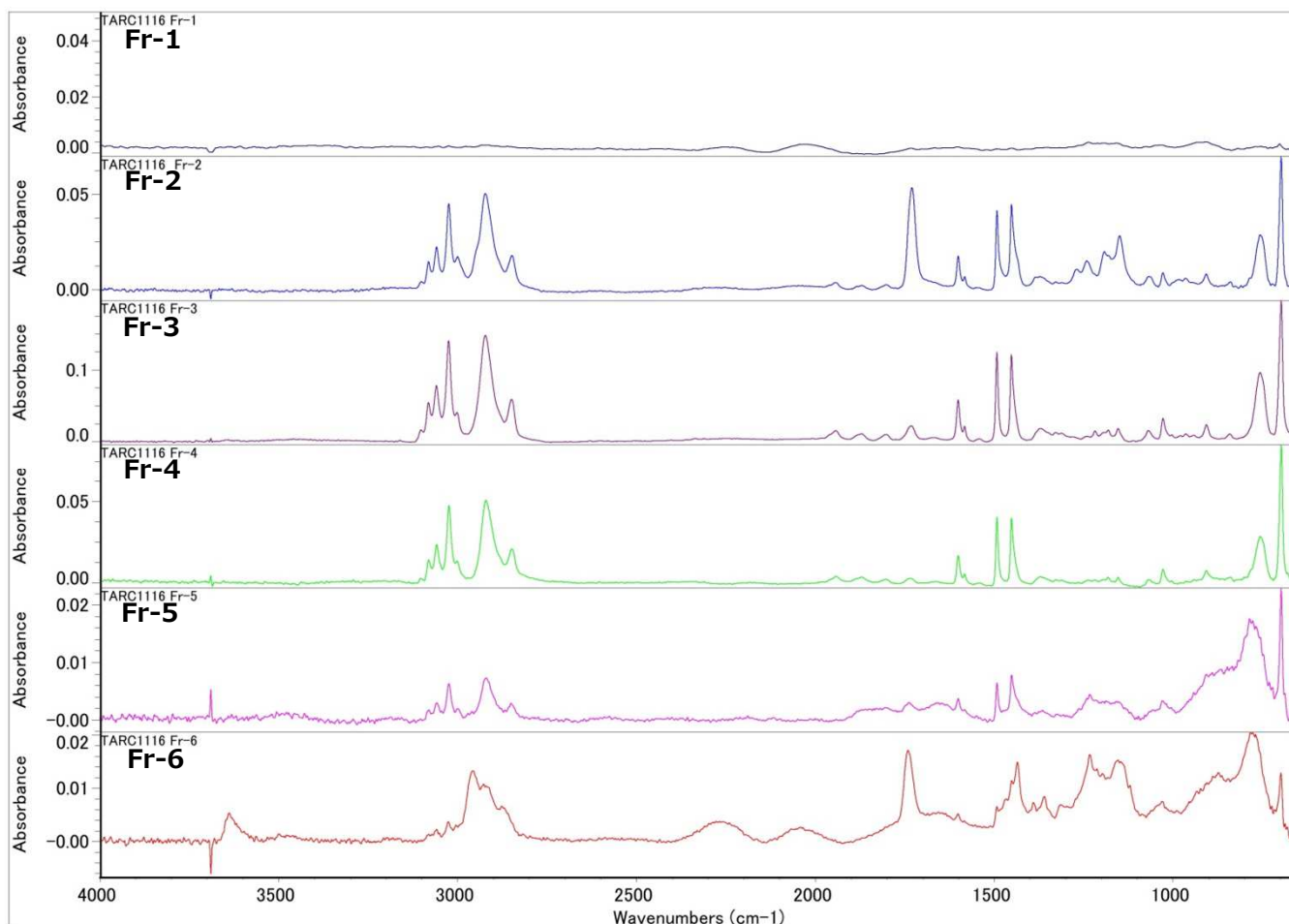


図2 各フラクションのFT-IR測定結果

各スペクトルを解析の結果、Fr-2はPMMA及びポリスチレン(PSt)、Fr-3は微量のPMMAとPSt、Fr-4及びFr-5はPStそしてFr-6はIrganox1010と予想されます。しかし、Fr-2のIRスペクトルのみではアクリル樹脂の存在は予想できますが、PMMAと同定することは困難であり熱分解GC-MS法による分析が必要です。

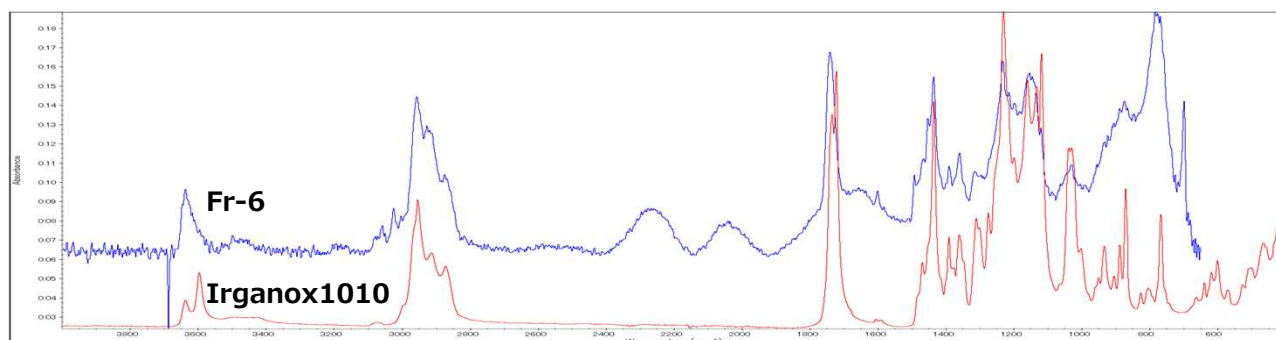


図3 Fr-6とIrganox1010のFT-IRスペクトル

図3にFr-6とIrganox1010のスペクトルを示しますが、分取することによりFT-IR分析で試料中5%程度の添加剤Irganox1010の定性がある程度可能であることがわかりました。

## 熱分解GC-MSによる各フラクションの分析結果

前述のモデル混合物（多分散ポリスチレン/単分散PMMA/Irganox1010 = 90/5/5 (wt%)）を前述のGPC測定及びLC-Transform分取条件で、熱分解GC-MS用分取アタッチメントによりGPC溶出成分を熱分解測定用試料カップに6画分に分取し、以下の条件で各フラクションの熱分解GC/MS分析を行いました。

### 熱分解GCMS測定条件

GC-MS装置	GC : Agilent6890N (アジレント製) MS : Jms-Q1000GC K9 (日本電子製)
熱分解装置	PY-2020iD (フロンティアラボ製)
カラム	UA <sup>+</sup> -5 30 m x 0.25 mm i.d., film thickness 0.25 mm(No.313)
熱分解温度	600°C
ITF	320°C
MSイオン源	200°C
MSGCITF	250°C
イオン化電流	200 µA
イオン化エネルギー	70 eV
電圧	-900 volt
注入口温度	320°C
Oven	50°C(10 min)-<10°C/min>-320°C(10 min)

各フラクションの熱分解GC-MS測定結果とマススペクトルより推測された構造を図4に示します。3.3分のピークがPMMA由来のMMAモノマー、23.6~26.0分のピークがIrganox1010由来のピーク、その他のピークはポリスチレン由来のピークです。図3より、ポリスチレンはFr-3をピークトップとして全体に検出され、PMMAはFr-2をピークトップにFr-1~3に検出され、Irganox1010はFr-6のみに見られました。

従来、LC-Transformのディスクは一定速度での連続回転でしたが、分取用のためにステップで回転角度を設定できる機能を追加致しました。同一の熱分解用試料カップに複数回の分取が可能のため、特に低濃度の試料や添加剤等の少量成分の分析も可能となります。

そこで、分取回数(1~3回)の違いによる相対的定量性の評価を行いました。PMMAは3.3分のピーク、Irganox1010は3本のピーク、ポリスチレンはその他8本のピークの強度(TIC)を合計した結果、分取回数が1回に対して、分取回数2回および3回の相対値はPMMAは2.6倍および3.2倍、またポリスチレンは2.4および2.7倍となり、理論値通りではありませんが傾向としては理論値に沿った結果が得られ、同一カップへの複数回分取の場合でも再現性良く各フラクションの分取が行われることがわかりました。

以上の結果から、LC-Transformによる1回のGPC分取を行うことで、熱分解GC-MSにより主成分であるポリスチレン及び試料中に各5%しか配合されていないPMMAやIrganox1010の定性分析が可能であったことから、LC-Transform用熱分解GC-MS分取アタッチメントの有効性が確認することが出来ました。

さらに複数回の分取が、ほぼ定量性良く行えることから、試料中濃度の低い成分についても複数回の分取を行うことにより分析が可能になると考えられます。

今回の熱分解GC/MS分析及びデータ提供につきましては名古屋工業大学大学院工学研究科大谷教授にLC-TransformによるGPC分取とFT-IR測定及びデータ提供につきましては(株)東ソー分析センター様にご協力をいただきました。

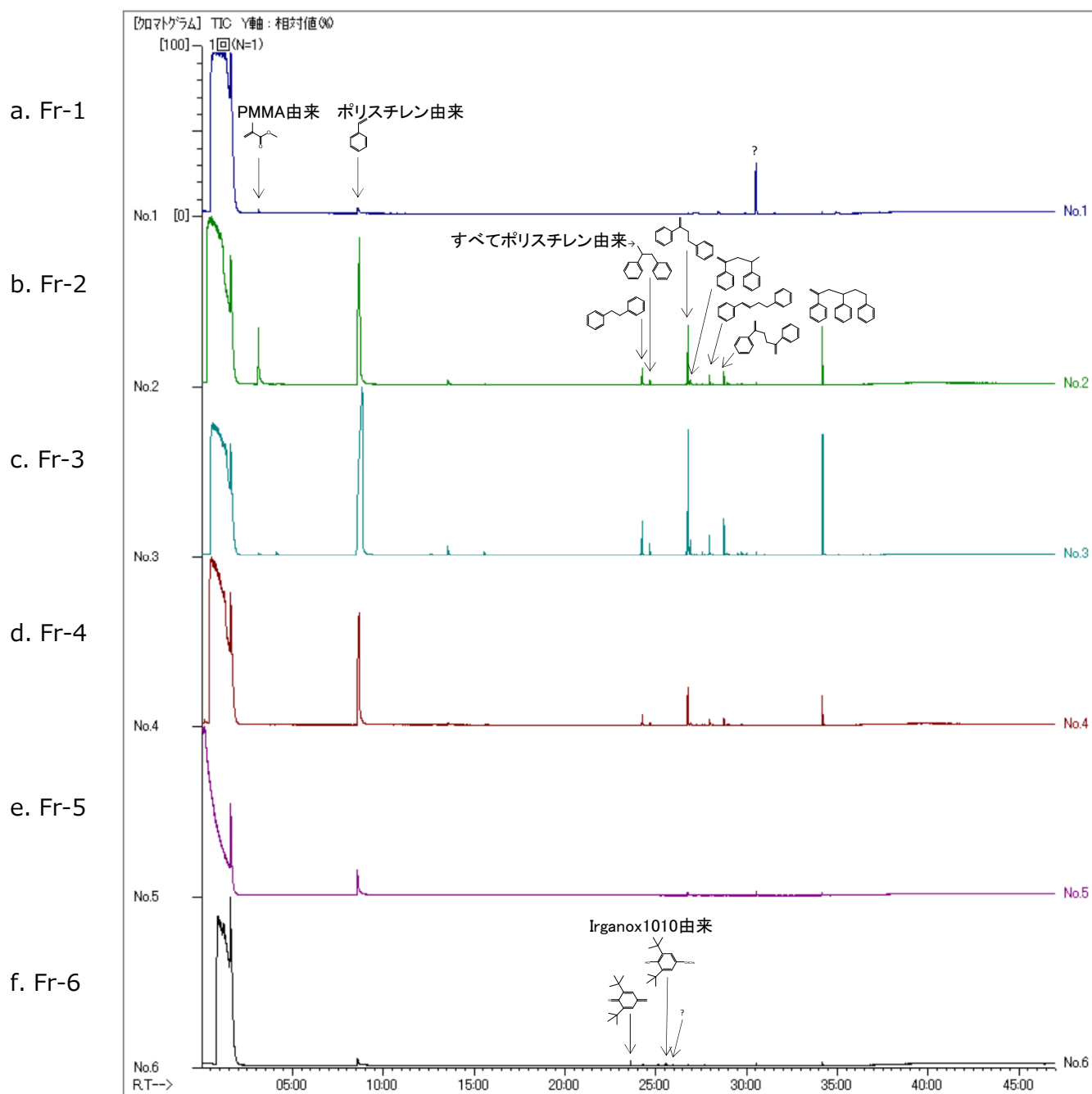


図4 分取回数1回 (N=1)の各フラクションの熱分解GC/MS測定結果