

HLC—801 データ集

目次

- | | |
|--------------------------------------|------------------------------------|
| 1. はじめに | 3. 3 市販ステアリン酸中の不純物の分離 |
| 2. G1000Hによる低分子量化合物の分離 | 3. 4 ポリスチレン オリゴマーの分離 |
| 2. 1 ベンゼン, トルエン, キシレンの分離 | 3. 5 " |
| 2. 2 n-パラフィンの分離 | 3. 6 ポリエチレングリコール 200の分離 |
| 2. 3 多環芳香族炭化水素の分離 | 3. 7 " 400 " |
| 2. 4 フェノール類の分離 | 3. 8 フェノール樹脂の分離 |
| 2. 5 フェナセチン, アミノピリン, カフェインの分離 | 3. 9 エポキシ樹脂の分離 |
| 2. 6 塩ビ可塑剤 (DOP, DBP, DEP, DM P) の分離 | 3.10 整髪料中の添加剤の分離 |
| 2. 7 脂肪酸の分離 | 3.11 軟質塩ビ中の添加剤の分離 |
| 2. 8 ガソリンの分析チャート | 4. ミックス ゲル によるポリマーの分子量分布の測定 |
| 2. 9 o, m, p-フェニレンジアミンの分離 | 4. 1 標準ポリスチレンの分離例 |
| 3. G2000Hによるオリゴマー, 低分子化合物の分離 | 4. 2 ポリスチレン Dow 666 の分子量分布 |
| 3. 1 n-パラフィンの分離 | 5. G4000Hによる測定例 |
| 3. 2 " | 5. 1 標準ポリスチレンの分離例 |

1. はじめに

1960年代後半になって液体クロマトグラフィー(LC)の高速化が可能になり、それよりLCはデイリーの分析手段としてガスクロマトグラフィー(GC)と比較され得るようになった。

この高速化を可能にしたのは高圧定流量ポンプ、高圧サンプルバルブ、高感度検出器の開発であり、それと並行して行われた分離担体の種々の改良、開発の結果であった。

しかし、このLCにおいてもGCと同様に多様化したサンプルを処理するために多くの分離担体が必要とされ、測定者はサンプルごとに分離担体の選択と溶媒組成の検討に多くの時間をさかなければならない。

東洋曹達工業㈱が新しく開発した高速液体クロマトグラフ HLC—801 は上に述べた各部品に新しいアイデアを導入した画期的なLCであり、さらに HLC—801 用 TSK—GEL HタイプはこれまでのLC用分離担体にはないユニークな性質と将来性を持っている。

分離の原理はこれまでのLCの分配、吸着と異なり、Gel Permeation Chromatography (GPC), すなわちこれまで不可能と考えられてきた分子サイズの差による分離である。その分離としては分子量の差が10~15あれば簡単に分離でき、さらにカラムを長くすれば(約8フィート)異性体の分離さえ可能である。

このようにLCの分野において最も理想的な分離メカニズムであると言われながら、分離能が劣るためにほとんど振り返られなかった、GPCのメカニズムによる分離をその極限にまで飛躍さすことによって理想的なLC用分離カラムが生まれたのである。

以下に HLC—801 による分離例を示し、説明を加える。

2. G1000Hによる低分子量化合物の分離例

G1000Hカラムは低分子量化合物(分子量500以下)専用のカラムであり、その秀れた分離能により分子量10~15の差があるサンプルの分離分析ができる。このG1000Hにより分離可能なサンプルとしては直鎖炭化水素、芳

香族炭化水素, アルコール類, 脂肪酸, 高分子添加剤, 医薬品, 酸化防止剤, 食品類, 天然化合物からの抽出物等, 化合物の種類, 極性に無関係に使用溶媒に可溶なサンプルならどんなサンプルでも分離できる。

溶媒としては分配, 吸着クロマト等を使用されている混合溶媒あるいはグラジェントの必要はなく, 水以外のどんな溶媒でも使用できる。

以下に示すように測定条件としては, 全てカラムに G 1000H, 溶媒にテトラヒドロフランを用いたが, これらの測定例と液固, 液々クロマトによる測定例の測定条件, 分離能力を比較すれば HLC-801 の測定の簡便さと分離能力の優秀さが理解される。

2.1 ベンゼン, トルエン, キシレンの分離

ベンゼン, トルエン, キシレンのように, それぞれ約 1.5\AA しか分子サイズが異なっていないサンプルでも約 30分で測定できる例である。溶出順序がキシレン, トルエン, ベンゼンの順であることより, この様に小さな分子の分離のメカニズムさえ GPC によっていることを示している。

2.2 n-パラフィンの分離

従来の GPC では数十時間必要としていた測定時間を一挙に 30分にまで短縮した画期的な測定例である。

石油化学製品, 試薬, 高級アルコールの原材料等の品質管理, 研究用測定方法として用途は広い。

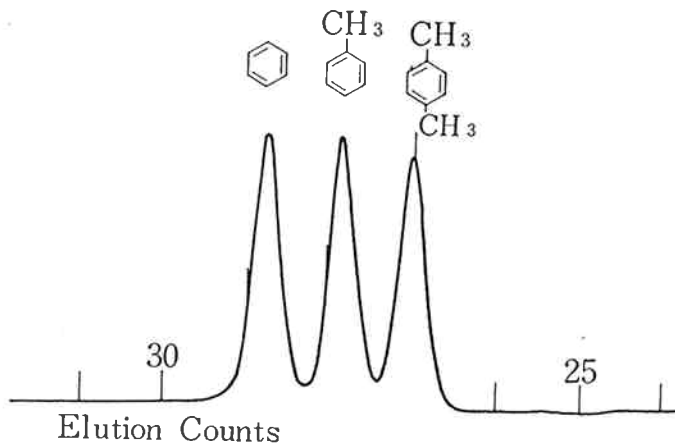


図2.1 ベンゼン, トルエン, キシレンの分離

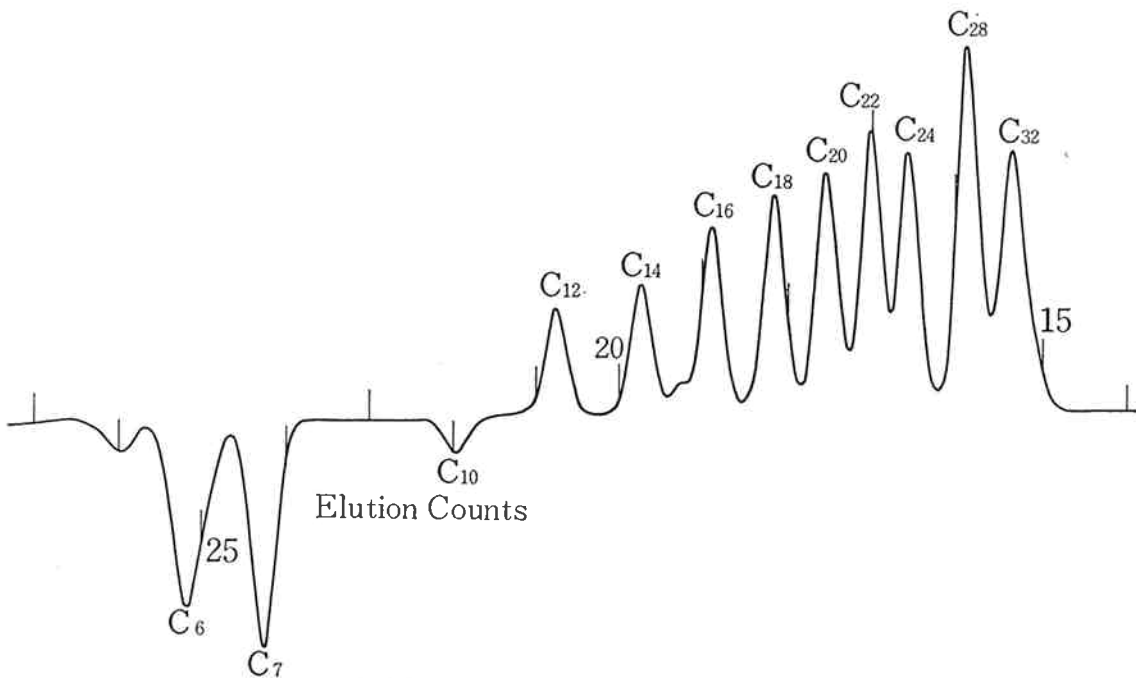


図2.2 n-パラフィンの分離

2.3 多環芳香族炭化水素の分離

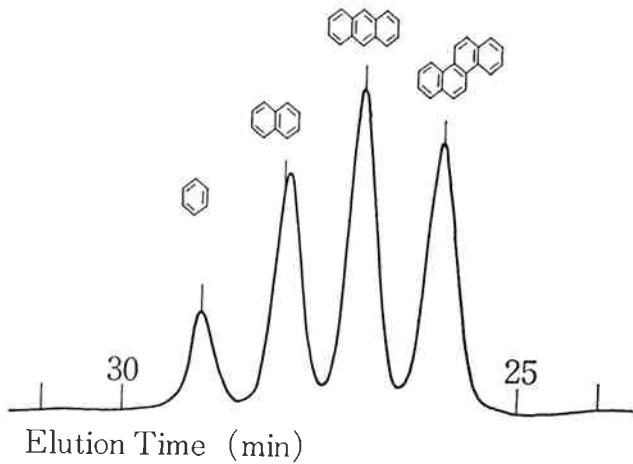


図2.3 多環芳香族炭化水素の分離

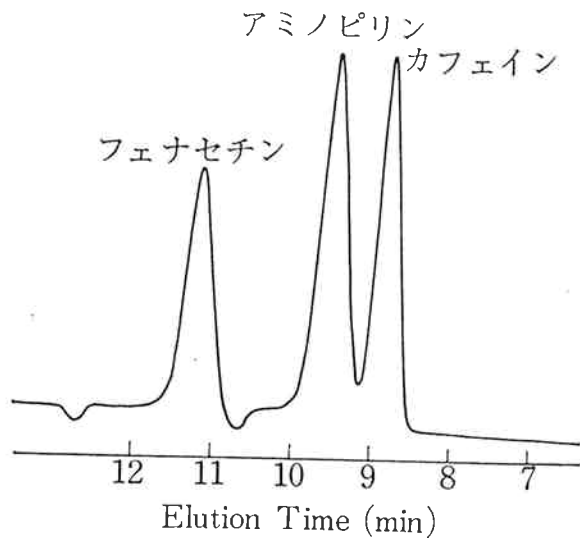


図2.5 フェナセチン, アミノピリン, カフェインの分離

2.4 フェノール類の分離

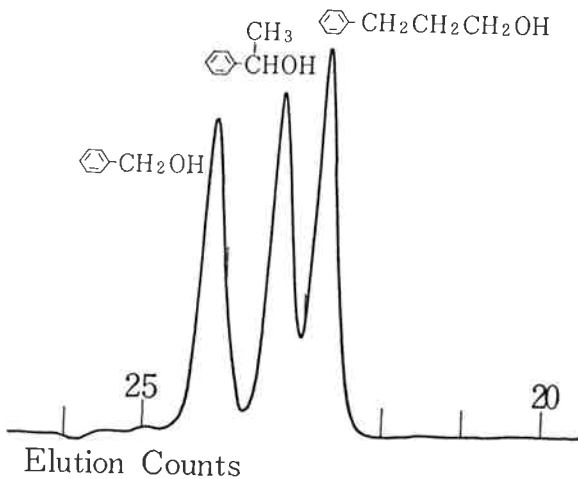


図2.4 フェノール類の分離

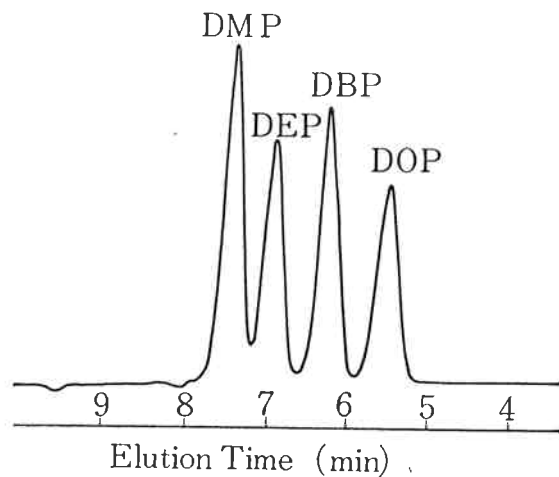


図2.6 塩ビ可塑剤の分離

2.5 フェナセチン, アミノピリン, カフェインの分離

風邪薬, 下熱剤の主成分であり, LCの標準サンプルとして分離能を比較される。ここではG1000H 6, 2フィート カラムを用いたが, G1000H 8を用いれば数分で完全分離可能であろう。

2.6 塩ビ可塑剤 (DOP, DBP, DEP, DMP) の分離

塩ビの可塑剤として軟質塩ビ中に多量に含まれてお

り, 第2のPCBと話題になっている物質である。塩ビポリマー中からの抽出は(3.11)で述べるが, G1000H 6, 2フィート カラムによってわずか8分で分離されている。

2.7 脂肪酸の分離

脂肪酸は食品中に添加されているし, 天然物にも多く存在する。炭素数の少いものから多いものまで短時間に精度よく分離された例が図2.7であり, 市販脂肪酸の不純物の測定例は図3.3に示してある。

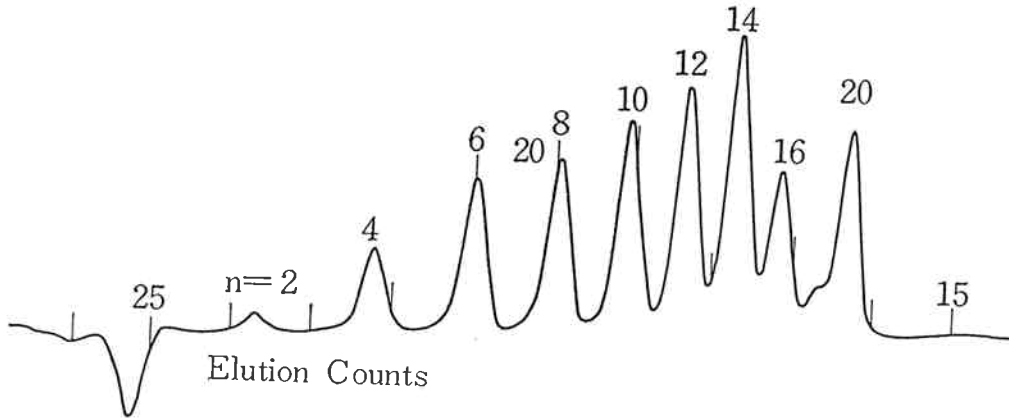
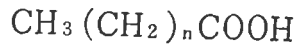


図2.7 脂肪酸の分離

2.8 ガソリンの分析チャート

ガソリン中には直鎖炭化水素, 芳香族炭化水素が含まれているが, G1000H, 2フィート カラムによって直鎖, 芳香族炭化水素の分離がなされ, さらに直鎖炭化水素はその成分に分離されている。直鎖, 芳香族炭化水素は屈折率が異なるが, それぞれの検量線を求めておけば定量できる。

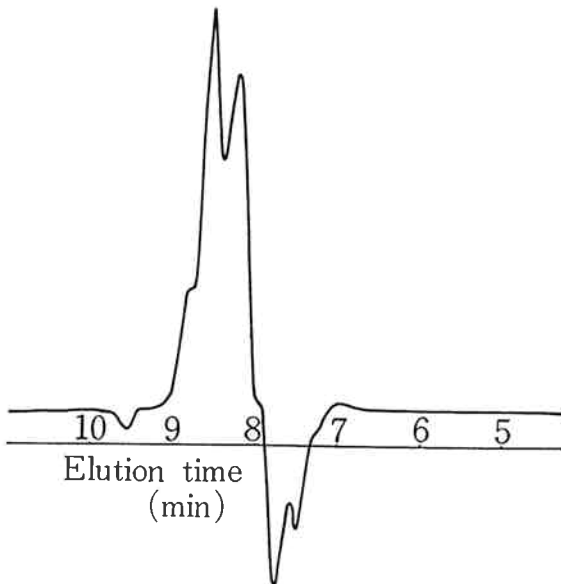


図2.8 ガソリンの分析チャート

ウツトの間と非常に早くでてくる。

しかし一般に LCと 言われている分離順序とは逆に p, m, oの順に溶出してくるのも興味深い。

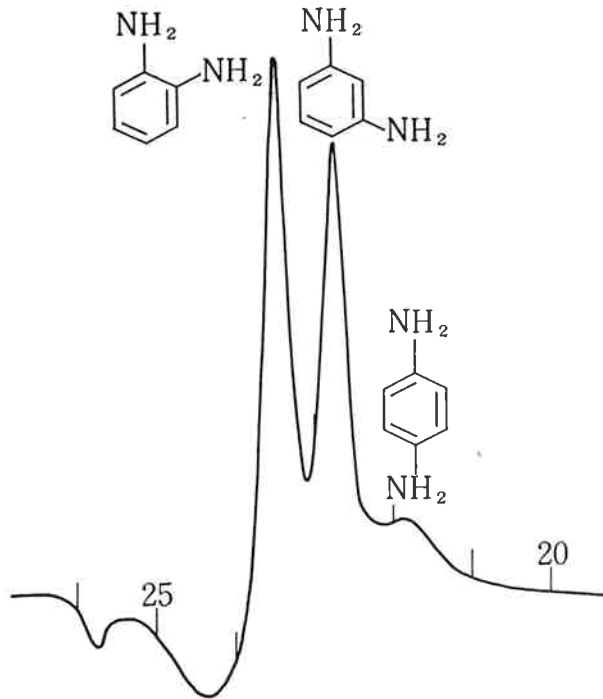


図2.9 o, m, p-フェニレンジアミンの分離

2.9 o, m, p-フェニレンジアミンの分離

同一条件下で o, p-キシレンの分離は $R_s=0.5$ 程度であったが, フェニレンジアミンの分離は充分行われている。加えて o, p-キシレンは27~28カウントで溶出されているのに対してフェニレンジアミンは21~24カ

3. G2000Hによるオリゴマー, 低分子化合物の分離例

G1000Hが低分子量化合物専用のカラムであるのに対してG2000Hはオリゴマーから低分子量化合物まで広く応用できる。特にオリゴマー領域の化合物と低分子量化

化合物の両者が存在するサンプルにおいてはG2000Hは欠かせないカラムである。測定可能分子量の上限はポリスチレン分子量で約10,000程度までである。応用範囲としては合成高分子におけるオリゴマーの分離, 分子量分布の測定 (ポリエチレングリコール, ポリスチレン, エポキシ樹脂, ウレタン樹脂, ポリブタジエン等), 天然物からの抽出物, 油脂, 石油製品, 高分子中の添加剤, 食品中の添加剤, 医薬品, 化粧品, 塗料その他G1000Hで測定されるものを含む。

さらにG2000HはG1000Hの代りに使用しても相当程度の分解能を有しておりその幅広い分離範囲からしてもHLC-801で最も使用頻度の高いカラムと考えられる。

3.1 n-パラフィンの分離

図2.2と比較するとG2000Hの分解能がどの程度か推定できる。しかし、炭素数32のピークの前に出ているショルダーの分解能はG2000Hの方がよく、G2000Hの特性がよくでている。

3.2 n-パラフィンの分離

図2.2, 3.1と同じサンプルについてカラム12フィートとこれまでの3倍の長さで測定した。

図に見られる様に炭素数14, 32のピークのショルダーが相当よく分離され、特に炭素数32のサンプルが純品でないことがよくわかる。

3.3 市販ステアリン酸中の不純物の分離

図3.3に見られるように、20.2, 22.0, 25.8カウントに少量の不純物が含まれている。HLC-801ではサンプルを溶媒に溶かすだけで試薬の純度測定が簡単に行え、前処理等が不用であるので品質管理用に適している。

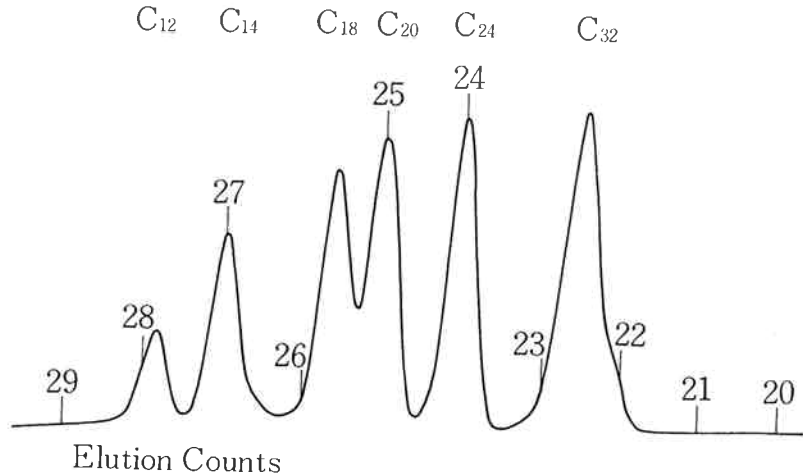


図3.1 n-パラフィンの分離

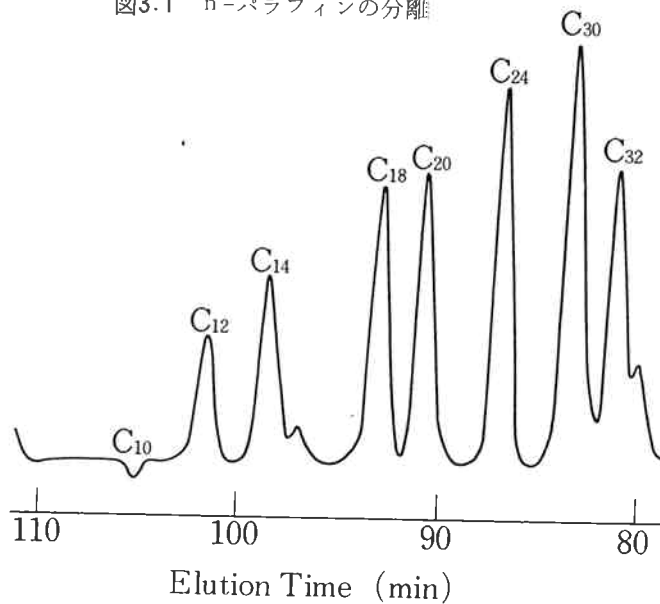


図3.2 n-パラフィンの分離
ステアリン酸

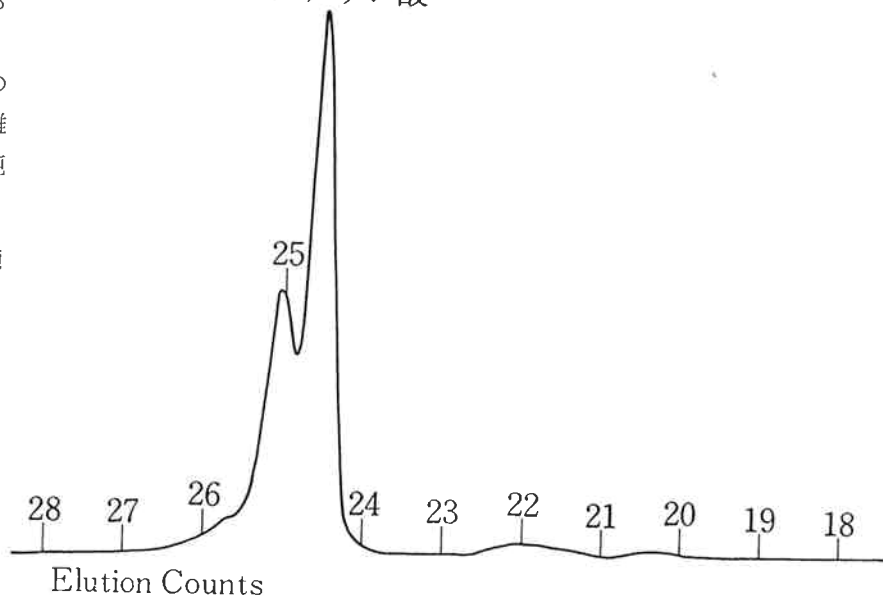


図3.3 市販ステアリン酸中の不純物の分離

3.4 ポリスチレン オリゴマーの分離

サンプルにプレッシャー ケミカルズ社製標準ポリスチレン600を使用した。図3.4に見られるように約11量体までピークが表われている。これより各量体の標準サンプルがなくても標量線を引くことができるので各オリゴマーの分子量分布を計算することが可能なことを示し

ている。このように分解能の良いGPCチャートを得るために従来のGPCでは数十時間必要とし、実用上オリゴマーの正確な分子量分布を得ることは不可能であったが、HLC-801が初めてそれを可能にした。以下に各ポリマーについての測定例を示す。

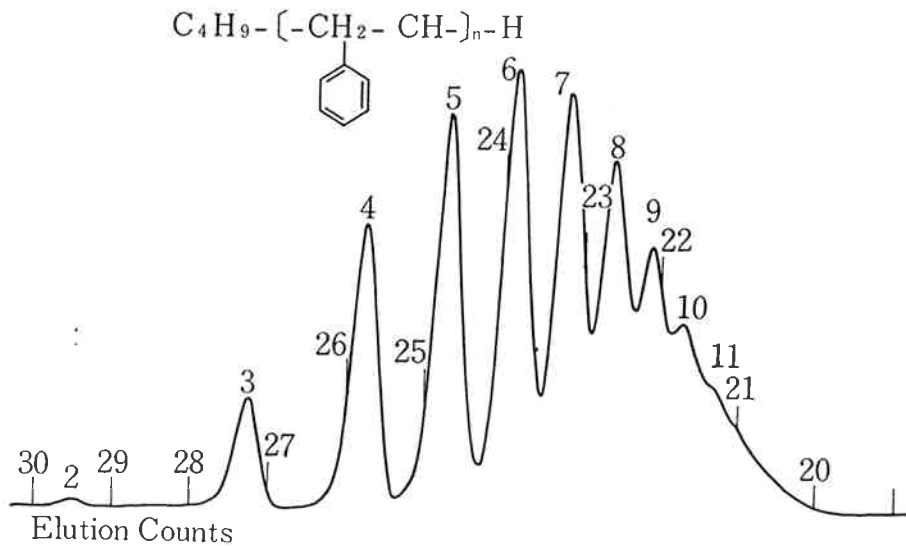


図3.4 ポリスチレン オリゴマーの分離

3.5 ポリスチレン オリゴマーの分離

図3.4ではカラム長さが4フィートに対してここでは8フィートのカラムを使用した。図3.4に比べて約13量体まで分離され、各ピーク間の分離も相当良くなっている。

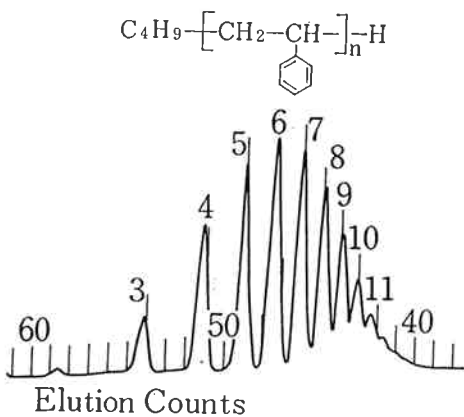


図3.5 ポリスチレン オリゴマーの分離

3.6 ポリエチレングリコール 200の分離

市販試薬ポリエチレングリコール 200を用い(3.5)と同じ条件で測定した。(CH₂-CH₂-O)の差によって図3.5と同様よく分離されている。

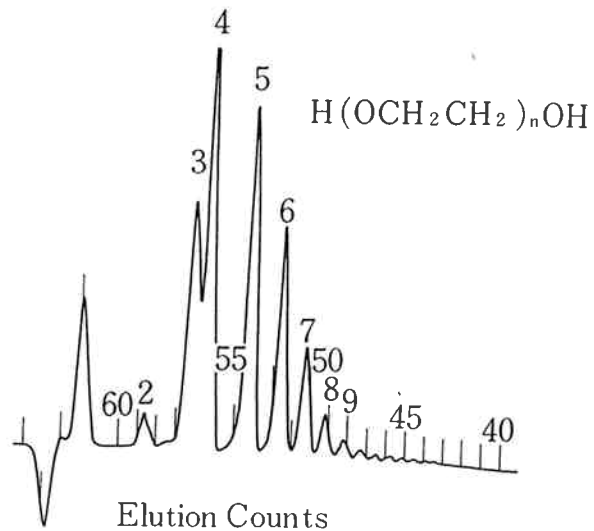


図3.6 ポリエチレングリコール 200の分離

3.7 ポリエチレングリコール 400の分離

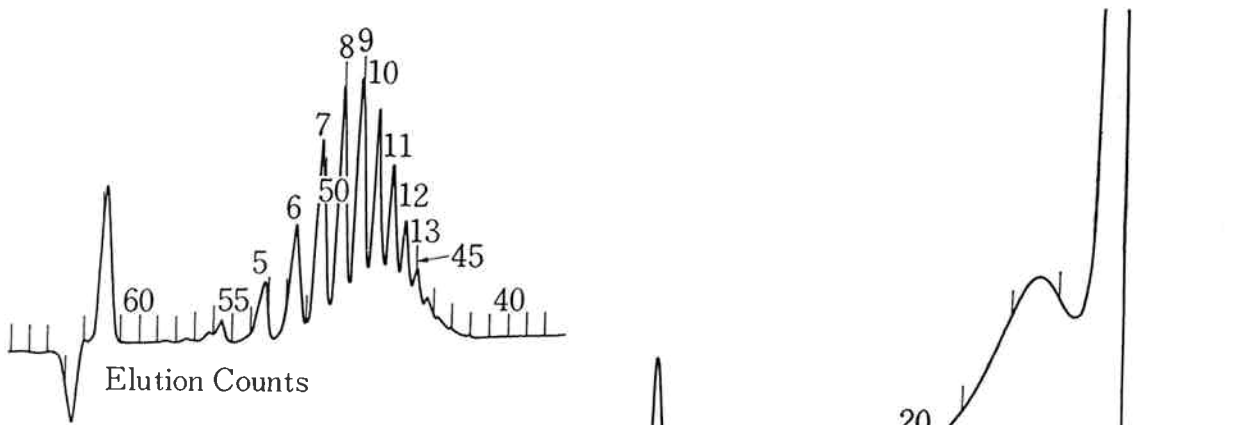
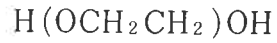


図3.7 ポリエチレングリコール 400の分離

3.8 フェノール樹脂の分離

図3.4, 3.6 ポリスチレン, ポリエチレングリコールと異なり, 2量体以上で複雑な生成物を生じているようである。

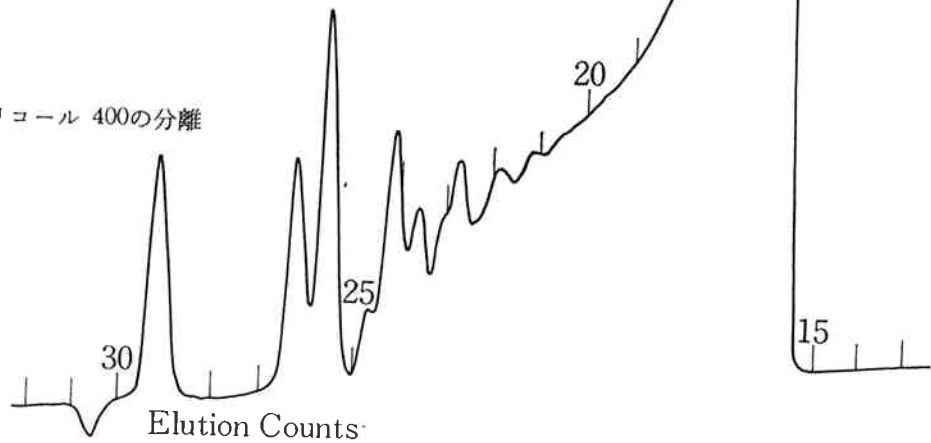


図3.8 フェノール樹脂の分離

3.9 エポキシ樹脂の分離

エポキシ樹脂は割合分子量が低いので, 図にも見られるように HLC-801 では, 約30分で完全分離される。

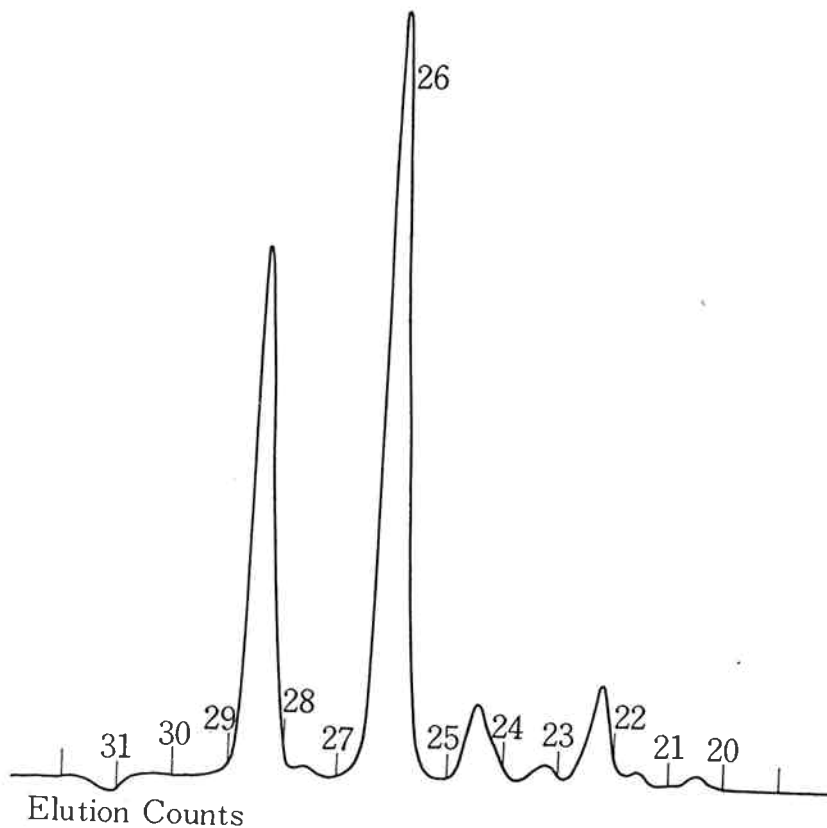


図3.9 エポキシ樹脂の分離

3.10 整髪料中の添加剤の分離

整髪料中には増粘剤、香料、その他種々の添加剤、水等が含まれているが、HLC-801ではこれらを抽出す

ることなく、そのまま溶媒中に溶かすだけで全成分を分離できる。

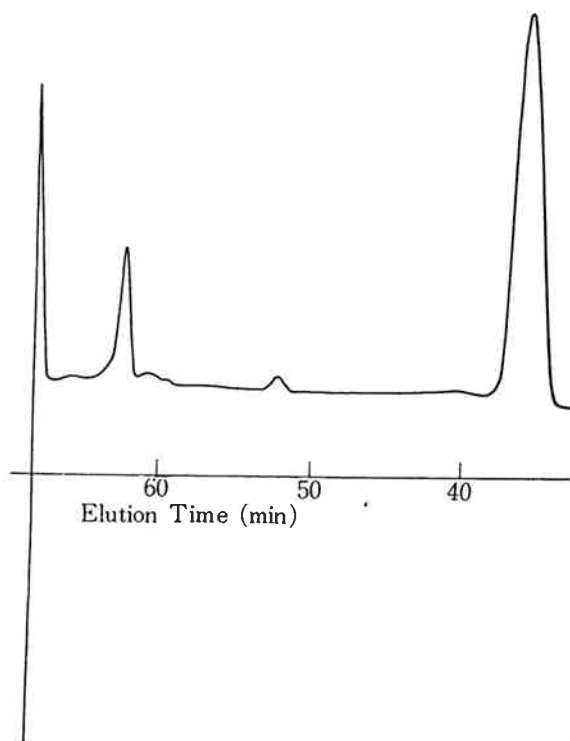


図3.10 整髪料中の添加剤の分離

3.11 軟質塩ビ中の添加剤の分離

軟質塩ビ1gを小さく切り、クロロホルム10mlに1中夜浸した後ろ過し、クロロホルム抽出液をインジェクトした。図2.6に見られるDOP、DBP等分子量の小

さな添加剤のみならG1000Hで充分であるが、図に見られるように相当分子量の高い添加剤の場合はG2000Hが必要である。抽出方法、時間さえ設定すれば定量が可能である。

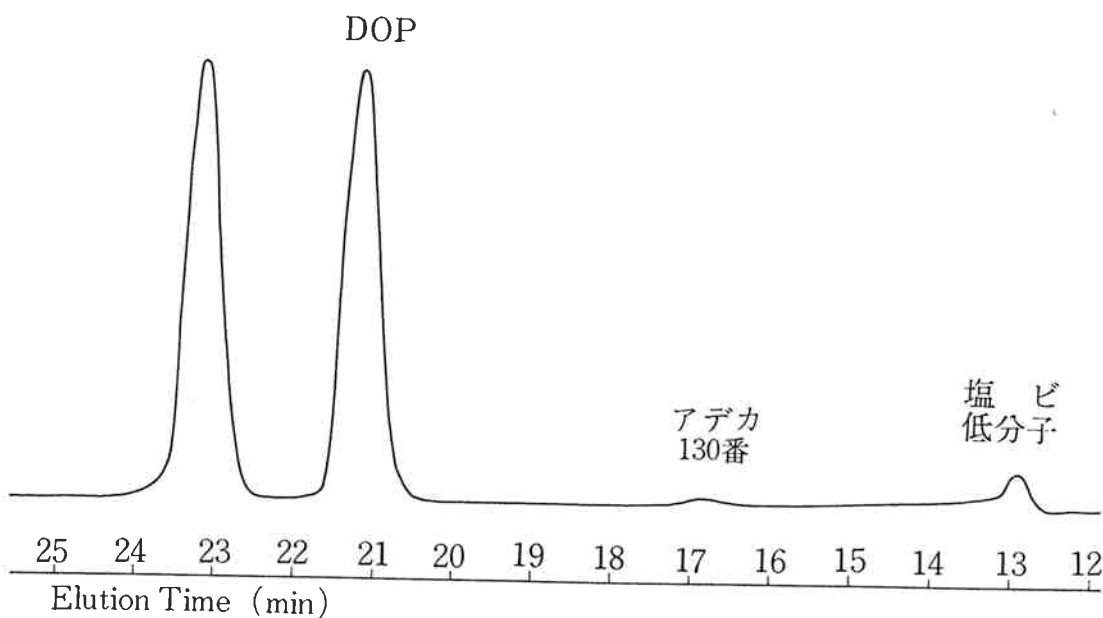


図3.11 軟質塩ビ中の添加剤の分離

4. ミックスゲルによるポリマーの分子量分布の測定

合成高分子の分子量分布を測定する従来のGPCでは数時間の測定時間を必要としていた。その高速化が話題になってからも数年経っているが、未だ高速GPCは市販されていず、高速GPC測定可能な装置があっても使用する担体は従来のゲルを使用し、分解能、測定時間も不十分である。HLC-801では装置の高速化のみならずカラムの分解能を従来のものより10~20倍に改良し、わずか20分でポリマーの分子量分布を測定可能にしたものである。

ミックスゲルは G7000~G3000 までのゲル5種類を

等量ずつ混合したゲルをパッキングしたカラムであり、従来のTSK-GEL Sタイプと同様な検量線を持つ。カラム長さは4フィートでよく、全ての合成高分子（結晶性高分子等の常温で不溶なものは除く）に適用できる。

4.1 標準ポリスチレンの分離例

プレッシャケミカルズ社製標準ポリスチレン 11000, 51000, 10000, 2030 の混合物の分離例である。図に見られる如く分離能がよい測定が30分で行われており、高速GPCとして重合研究、品質管理等、これまでの物性研究以外の使い方を可能にした。

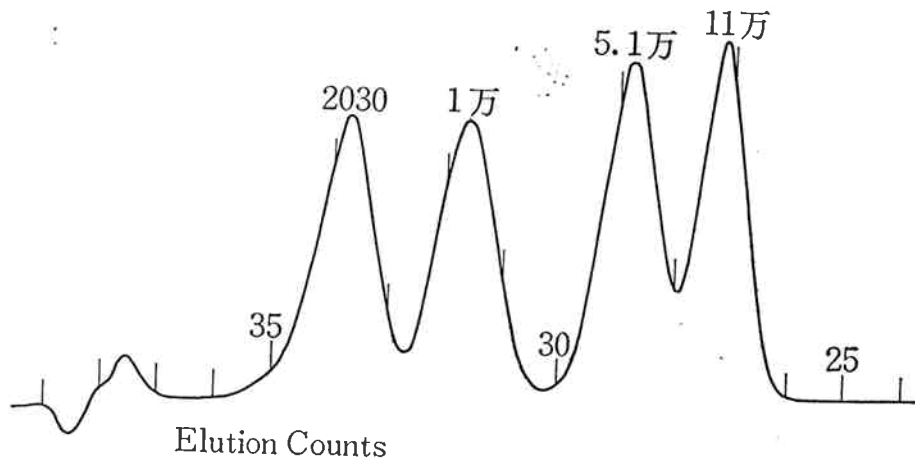


図4.1 標準ポリスチレンの分離例

4.2 ポリスチレン Dow 666 の分子量分布

物性研究において標準サンプルとされている Dow 666

の分子量分布を HLC-801 で測定した例である。

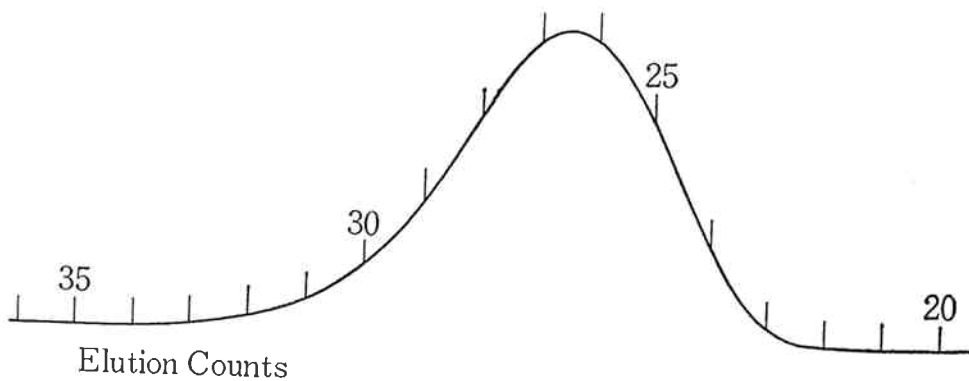


図4.2 ポリスチレン Dow 666 の分子量分布

5. G4000Hによる測定例

GPCカラムはポアサイズの大きさによってG1000～G7000までの7グレードあり、ポリマーの分子量分布によってその中から適当な組み合わせで用いられて来た。その中である分子量範囲を精密に測定したい時は同一グレードのカラムを多数連結して測定すれば、それが可能であると知られながら従来のGPCでは時間がかかり過ぎてほとんど行われなかった。HLC-801ではカラムの長さが4フィートと短かく、測定時間も短かいために容

易にその精密測定が可能になった。その例をG4000Hカラムを用いて次に示す。

5.1 標準ポリスチレンの分離例

図4.1と比較すればその分離能のよいことが理解できよう。特に51000と10000との間の R_s は1.46から1.86にもなっており、単一カラムによる精密分別がわずか1～2時間で行えるという便利さをHLC-801は持っている。

以上

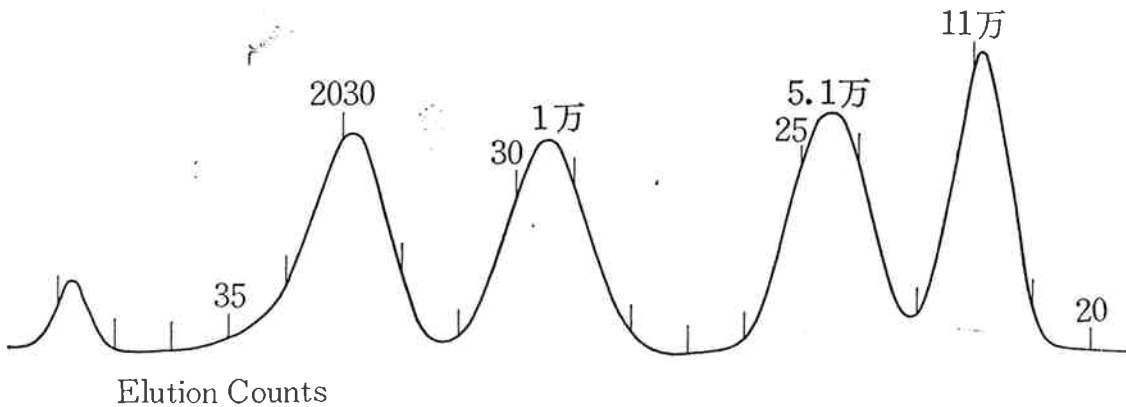


図5.1 標準ポリスチレンの分離例