

## 製品紹介

# 高速液体クロマトグラフHLC-807による 応用測定例(第1集)

## 目次

1. はじめに
2. 装置及びその構成
3. 応用例
  - 1) フェノール樹脂の分取
  - 2) 鎖状炭化水素のリサイクル分離例
  - 3) アスファルトに添加されたゴムの同定, 定量
  - 4) 高分子への応用

### はじめに

液体クロマトグラフィーは最近のエレクトロニクス, 精密機械工学の発達による装置の開発, 改良, 及びカラム充填技術の発展による応用面の拡大により, 定性, 定量分析の手段として異常な速度で発展普及した。現在では分析装置として, ガスクロマトグラフとともに研究室にはなくてはならない存在となっている。

しかしながら, 液体クロマトグラフの1つの問題点は液体クロマトグラフが混合成分の分離に使われる装置であり, 分離された成分が各々何であるか決定出来ない点にある。すなわち, 分離成分の構造決定には他の分析機器を使わなければならない。一般には物質の構造決定には, 元素分析, IR, NMR, MS等の機器が用いられる。従って未知混合物質の分析には, 液体クロマトグラフィーにより分離し, 他の分析装置にて分離物質の構造決定を行なうと云った手順がとられる。

それでは上述のIR, NMR等による構造決定を行なうためにはどの程度の試料量を必要とするかが問題となる。これらすべての機器を使うとすれば, 最底で10mg, 一般には50mg以上の試料量を必要とする。通常の実験用液クロカラム(内径2mmφ)のカラムにて処理出来る量は多くて数mgであり, MS, UV, IR, などの微量測定可能な分析法のみの試料調整に使用が限られ, また多量の純物質を捕集するために多量の試料を一度に分析用分離管に注入すれば著しく分離能力が低下

し, その目的を達することが出来ないし, また微量成分の捕集も困難となる。50mg以上の混合物を分離するためには内径7mm~20mmのカラムが必要となる。

この様な太いカラムを使用する場合, 装置としても高耐圧, 高流量ポンプ, 高流量に耐える検出器フローセル等の配慮を必要とする。東洋曹達ではこの様な要求に応じた分取型高速液体クロマトグラフHLC-807を, 1973年11月に発表し, 同時に販売開始した。現在多くの分析化学者, 有機合成化学者, 薬学者, 生化学者に使用され好評を得ている。

HLC-807は高圧, 高流量ポンプ(max. press. 350kg/cm<sup>2</sup>, max. flow rate 780ml/hr.), 及び光路の短かいUVフローセル, 小容積アキュムレーター等に注意を払って設計されており, 特にリサイクルが行なえる点に特徴がある。通常使用されるカラムは内径20mm, 長さ60cm 2本であるので一般分析用液体クロマトグラフィーの500倍近い処理能力を有している。また有機系, 水系GPC, 分配, 吸着クロマトグラフィー, イオン交換クロマトグラフィーとすべてのクロマトグラフィーが可能で, まさにオールマイティのクロマトグラフである。

### 装置及びその構成

分取型高速液体クロマトグラフHLC-807の流路系統図を図1に示す。本装置の送液系, 接液部の材質は耐溶媒性, 耐食性のすぐれたステンレス, ルビー, テフロンを用いてあり, 移動相として使用される溶媒として, 一般の有機溶剤, 水, 弱酸, 弱塩基水溶液が使用可能である。

バルブ操作により循環クロマトを行なうことが可能である。分取クロマトを行なう場合, 大口径カラムが使用されるが, より高分離能を要求される場合一般には長いカラムが用いられる。長いカラムを用いると高価な充填剤が多量に必要なため, カラム圧損のため, より高圧ポンプが必要となる。この様な問題は循環クロマトグラ

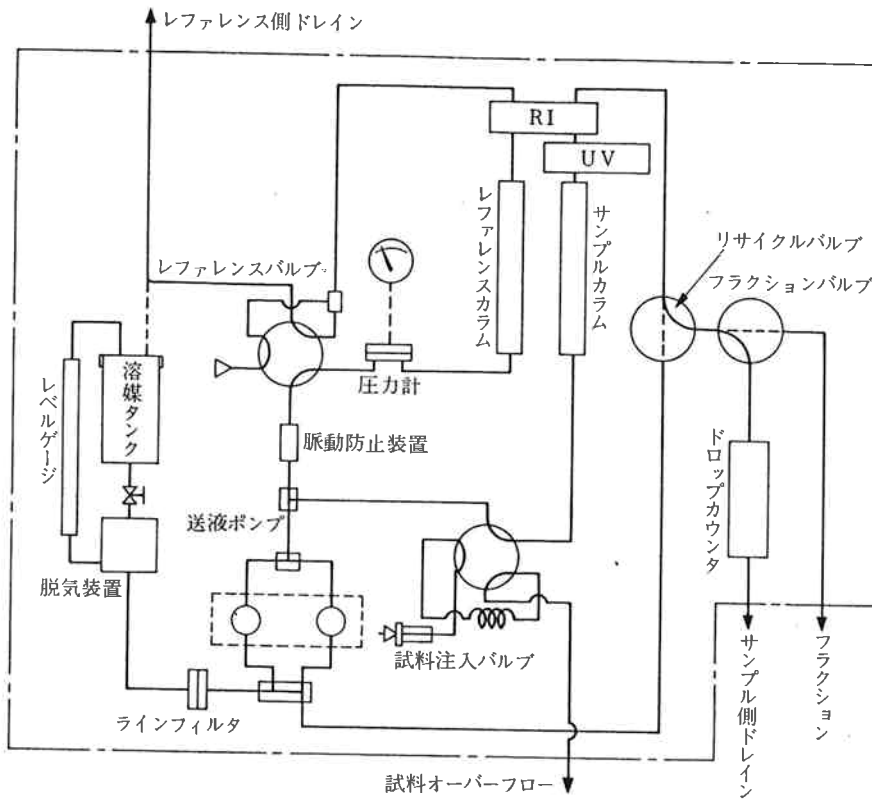


図1 HLC-807流路系統図

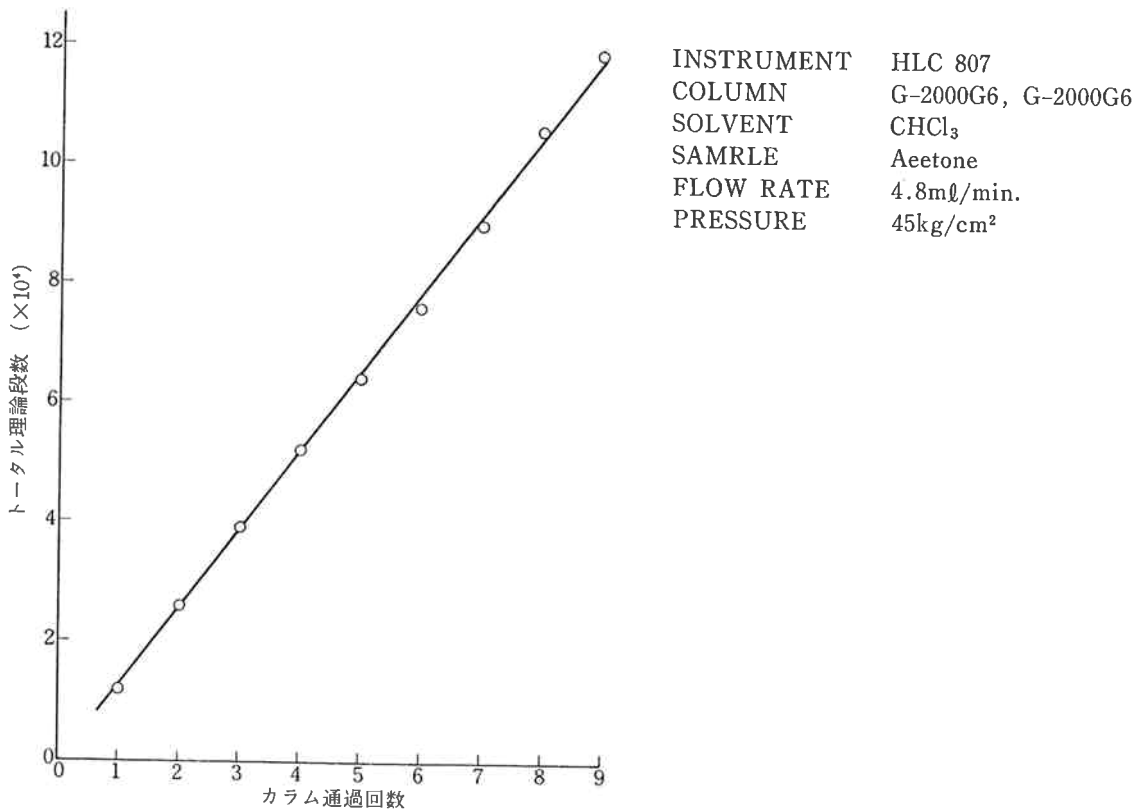


図2 リサイクル回数とトータル理論段数の相関

フィーを行なうことにより完全に解決される。循環クロマトグラフィーを行なう場合、ポンプシリンダー溶積等カラム外デッドボリウムが問題となるがHLC-807のカラム外デッドボリウムは700 $\mu$ lでリサイクルによる装置内のピークの広がり再混合の影響はほとんど無視出来る。ちなみに、有機系GPCカラムG2000G2本を用い、アセトンを試料として循環クロマトグラフを行なった結果を図2に示す。リサイクル回数と理論段数は略々比例している。また9回のリサイクルによりトータル120,000段の理論段数が得られる。

表1にHLC-807の仕様、表2に分取用バックドカラムの一覧を記す。

表1 HLC-807仕様

品名	規格
ポンプ(デュアルポンピングシステム)	最高吐出圧力 350 kg/cm <sup>2</sup> 最高吐出流量 780 ml/hr
サンプリングバルブ (六方切り換えバルブ)	サンプル注入量 20 $\mu$ l~10 ml 試料ループ交換可能
RI検出器 (フレネル反射方式)	検出感度 $1 \times 10^{-7}$ RI 測定範囲 1.30~1.60
UV検出器	検出感度 0.0002 O.D. 測定波長 254 nm
サイズ	750(W) $\times$ 1000(H) $\times$ 455(D) mm
重量	60kg
電源	AC 100V 200W 50/60Hz

応用例

[1] フェノール樹脂の分取

ノボラックフェノール樹脂はフェノール、クレゾール、キシレノール、またはレゾルシノールなどのフェノール類とホルマリン、パラホルムアルデヒドなどのアルデヒド類との縮合反応で得られる樹脂状物質である。用途としては電機器具、高分子添加剤、各種成形加工品等広範である。

一般に高分子は平均分子量、分子量分布、及び分子構造の相違によりその特性はきわめて異なる。例えば接着剤等に使用する場合、平均分子量、分子量分布の相違により流動特性が異なり、その加工性に大差を生じる。また分子構造上の相違(フェノール樹脂の場合は-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH基、-OH基等の数、結合位置の相違)により接着強度への影響が見られ、成品特性は大きく左右すると考

表2 HLC-807用バックドカラム一覧

グレード	充填剤	用途	カラム規格	
			内径 mm	長さ cm
G1000G	スチレンージビニルベンゼンゲル	有機溶媒系GPC	20	60
G2000G	"	"	"	"
G3000G	"	"	"	"
G4000G	"	"	"	"
G5000G	"	"	"	"
G6000G	"	"	"	"
GMIXG	"	"	"	"
L S-110	ポーラスポリマーゲル	L S C · L L C	20	60
L S-120	"	"	7.6	"
L S-130	"	"	20	"
L S-140	"	"	7.6	"
L S-150	"	"	20	"
L S-160	"	"	7.6	"
L S-170	"	"	20	"
L S-310	シリカゲル	L S C	7.6	"

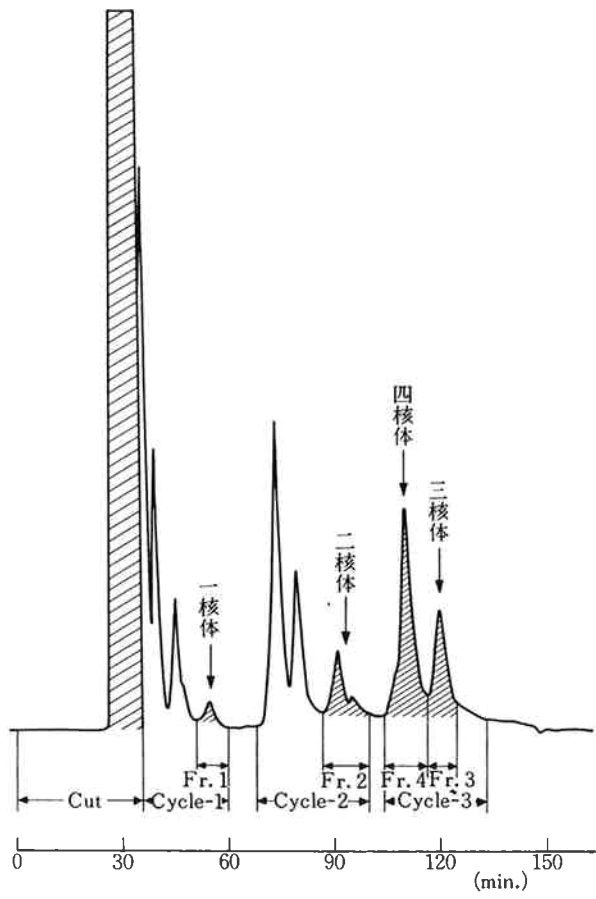
注) 1. その他特注品としてイオン交換ゲル・水系GPCゲルが提供される  
2. 内径60cmのカラムも提供される。

えられる。したがってフェノール樹脂の平均分子量、分子量分布、及び分子構造の定量的測定は意義深い。

平均分子量、分子量分布はすでに前回報告した様に東洋曹達製高速GPC装置、HLC-801Aにて容易に測定出来る。

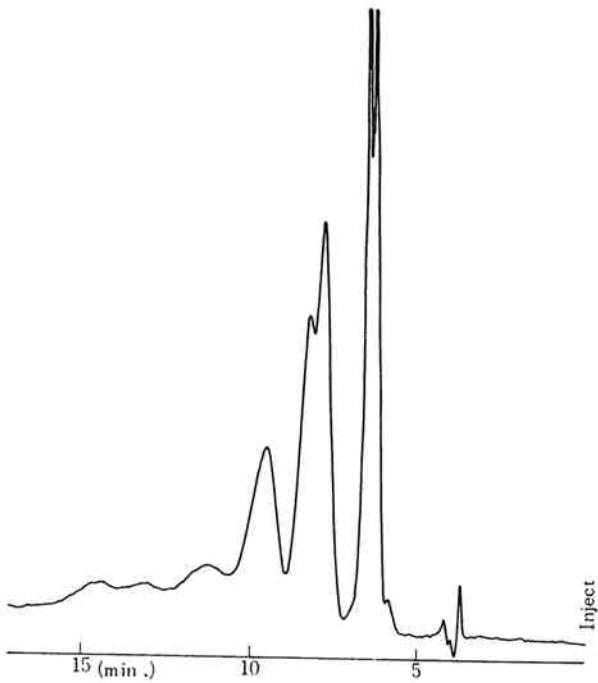
分子構造は分取型液体クロマトグラフにて分子種別に分離し、NMR、IR、MS等により構造決定するのが常道であろう。ここでは分取型高速液体クロマトグラフHLC-807にて市販ノボラックフェノール樹脂を分子サイズ別に分離し、その分取物を分析用高速液体クロマトグラフHLC-802を用いて、分配、吸着クロマトグラフィーを行なった結果を図3、図4、に示す。この2つの図より、フェノール樹脂には同一分子量の中に化学的性質の異なる多くの物質が含まれていることがわかる。

[2] 鎖状炭化水素のリサイクル分離例



INSTRUMENT	HLC-807
SAMPLE	Phenol Resin
COLUMN	G2000G × 2
SOLVENT	Chloroform
INJ. VOL.	3ml
SAMPLE CONC.	3.0%
FLOW RATE	4.6ml/min.
COLUMN PRESSURE	40kg/cm <sup>2</sup>
DETECTOR	UV 254nm

図3 フェノール樹脂のGPCによる分取



Sample	Fraction 4
Column	LS-110 4mmφ × 600mm
Mobile Phase	Methanol/H <sub>2</sub> O 80/20 V/V
Inj. Vol.	20μl
Range	.04 10mV
Flow Rate	1.7ml/min.
Chart Speed	10mm/min.
Pressure	110kg/cm <sup>2</sup>
Temp.	R. T.
Instrument	HLC-802

図4 フェノール樹脂フラクション4の分配吸着クロマトグラフィー

循環クロマトグラフィーにより平均カーボン数約40の  
パラフィンワックスを分離した結果を図5に示す。この  
ように分子量の大きい炭化水素を分子量別に単離するに  
は理論段数の高く、かつ長いカラムを必要とするが、こ  
こで示した様にリサイクルを行なうと短いカラムにて  
も分離される。

[3] アスファルトに添加されたゴムの同定, 定量

構造材料等に使われるアスファルトには、耐衝撃性、  
靱性を与えるために合成ゴムが添加される。このゴムの  
種類、添加量により材料特性に大きな影響を与える。分  
取用GPCカラムを用いてブレンド体よりゴム分を分離  
分取した例を図6に示す。試料注入量10cc, 試料濃度  
5%である。したがって1回に処理された試料量は500  
mgである。フラクション1を濃縮し、IR測定を行な  
った結果このゴム分は Butadiene-Styrene Copolymer で  
あることがわかった(図7)。参考として、図8にHLC-  
801Aによるゴム分の定量を行なった時のパターンの一  
部を示す。ゴム分のアスファルト分は完全に分離して  
いるので、ピーク1の面積よりゴム分の割合が計算出来  
る。

[4] 高分子への応用

高分子の分子特性、即ち平均分子量、分子量分布、分  
子構造はその高分子の機械特性、加工性等に影響を与  
える三要素である。高分子化学工業の発達とともに高分子  
の物性研究が、特に溶液物性に関する研究がさかんに行  
なわれる様になった。

一般に高分子のオーバーオールな特性は各分子種が相  
補的に影響し合うと考えられ、厳密な物性研究を行なう  
ためには広い分子量分布をもった高分子を分布の狭いフ  
ラクションに分割し、その各フラクションについて詳しく  
調べる必要がある。

したがって物性研究を行なうにあたって、まず手初め  
に分子量別に分別を行なう必要がある。今まで、高分子  
の分別法として、Desreux 法, Baker-Williams 法が一  
般的であった。しかし、これらは操作が複雑であり、ま  
た一回の分別に1日から数週間を要している。分取型高  
速液体クロマトグラフはその迅速、操作の簡便さにより  
有望な高分子分別装置として使える。

HLC-807により多分散ポリスチレンの分別を行な  
った結果が図9、と表3である。

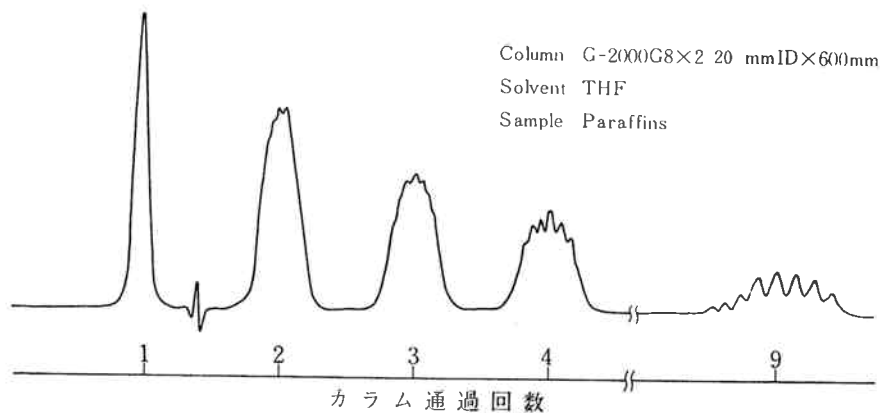
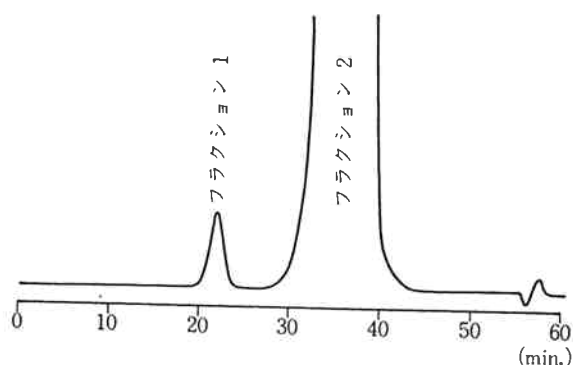


図5 鎖状炭化水素のリサイクル操作による分離例



Sample	アスファルト-ゴムブレンド体
Column	G-4000G x 2 (20mmID x 600mm)
Mobile Phase	THF
Injection Volume	10ml
Sample Concn.	5.0%
Flow Rate	4.6ml/min.
Instrument	HLC-807

図6 アスファルト-ゴムブレンド体の分取

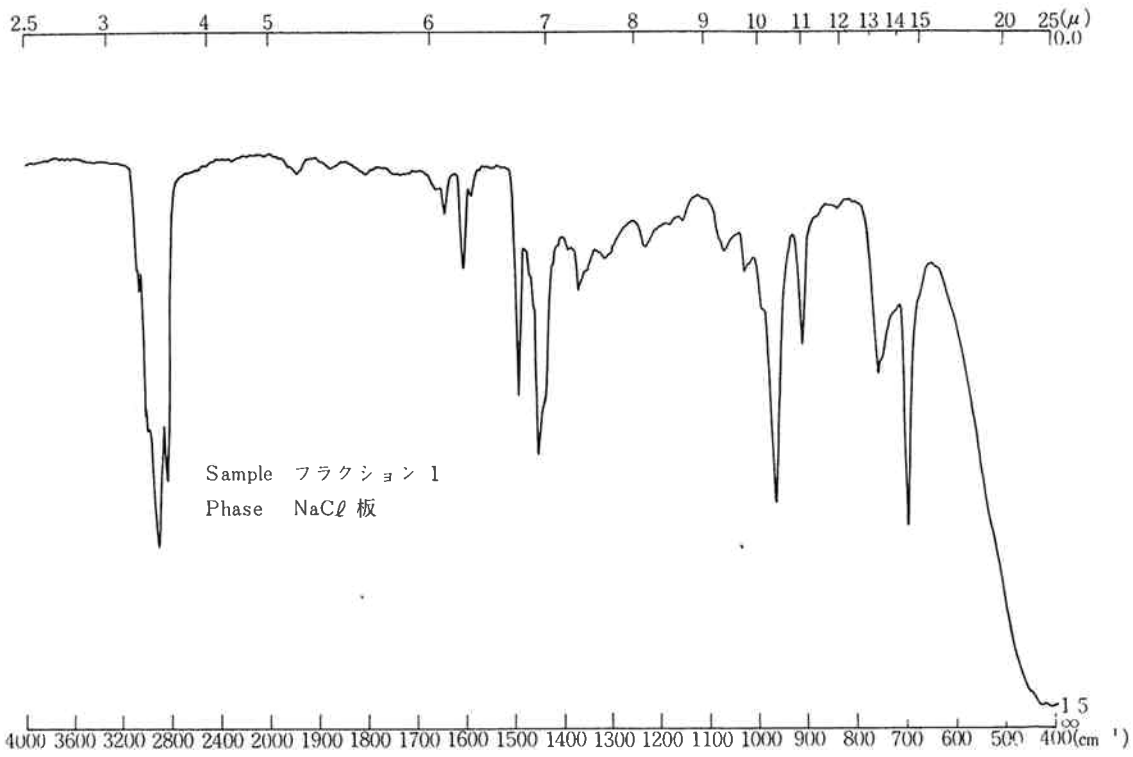


図7 フラクション1のIR測定

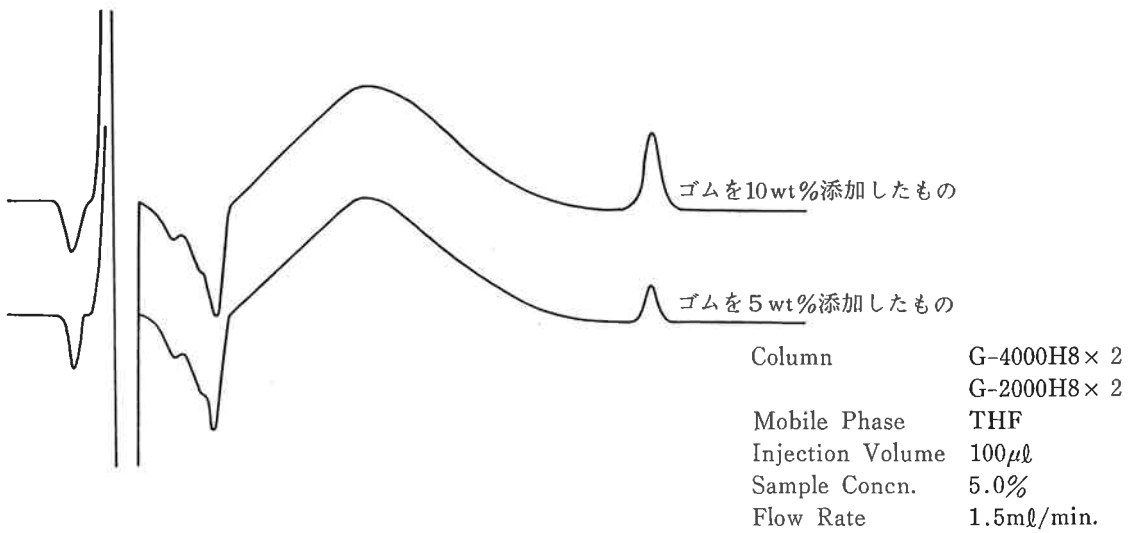


図8 アスファルト-ゴムブレンド体中のゴム分の定量

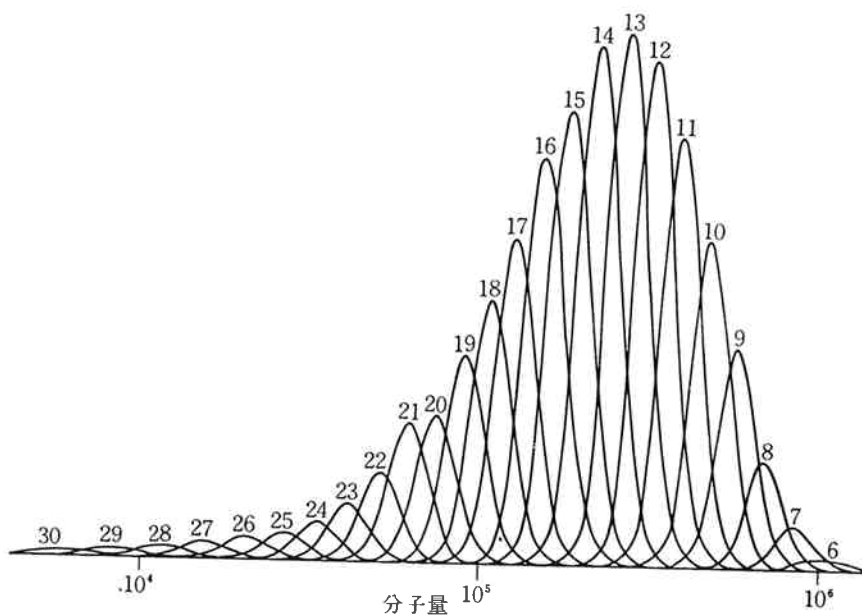


図9 フラクシンの分子量分布曲線

表3 多分散ポリスチレンのGPCによる分別結果

フラクション No.	重量 (mg)	Mn × 10 <sup>-4</sup>	Mw × 10 <sup>-4</sup>	Mw/Mn
6	2	109.	111.	1.017
7	8	90.8	92.5	1.019
8	20	76.7	78.0	1.018
9	42	62.3	63.5	1.020
10	64	51.5	52.5	1.020
11	84	41.7	42.5	1.020
12	102	34.7	35.4	1.020
13	110	28.7	29.3	1.022
14	110	23.3	23.8	1.022
15	96	18.9	19.4	1.022
16	86	15.9	16.3	1.023
17	68	13.0	13.3	1.022
18	54	11.0	11.2	1.022
19	42	9.14	9.35	1.022
20	30	7.52	7.68	1.021
21	28	6.16	6.23	1.020
22	18	5.12	5.22	1.020
23	12	4.09	4.18	1.021
24	8	3.33	3.40	1.021
25	6	2.63	2.69	1.024
26	5	2.01	2.06	1.026
27	4	1.52	1.56	1.028
28	3	1.13	1.16	1.031
29	2	0.83	0.85	1.033
30	1	0.59	0.61	1.035
トータル	1005	13.7 <sup>a)</sup>	27.2 <sup>b)</sup>	1.99 <sup>c)</sup>

- a)  $\sum w_i / \sum (w_i / Mn_i)$
- b)  $\sum (Mw_i w_i) / \sum w_i$
- c) b)/a)

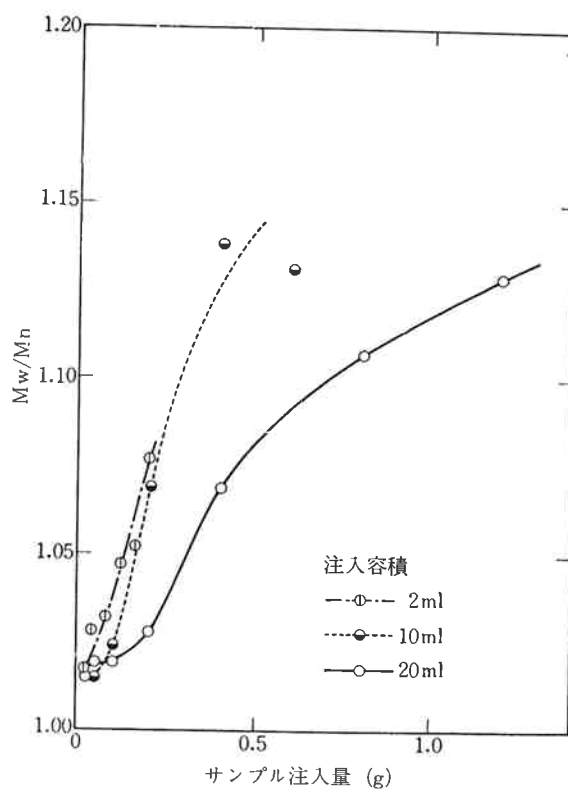


図10 試料注入量と分別物のQ値の関係

図10より一回に約 1g の試料を注入しても、Mw/Mn の比が1.1~1.5程度の広がりをもつ区分を得ることが出来る。したがって1日に約 15g 程度の多分散ポリマーを分別出来る。  
以上