



若林 慧¹, 赤路 佐希子², 中野 ひとみ²

¹株式会社 堀場製作所, ²株式会社 堀場テクノサービス

はじめに

LC-Ramanシステムは高速液体クロマトグラフ(HPLC)-ラマン顕微鏡複合装置です。高速液体クロマトグラフィーにより分離した混合試料中成分の情報を、ラマン分光法により取得します。LC-Ramanシステムは、構造異性体や類縁体を含む混合試料の分析に、特に威力を発揮します。事例として、エステル部分が異なるパラヒドロキシ安息香酸エステル(パラベン)の混合試料の分析例を図1に示しています。

本アプリケーション資料では、LC-Ramanシステムを用いた高分子化合物の分析事例について、ご紹介いたします。

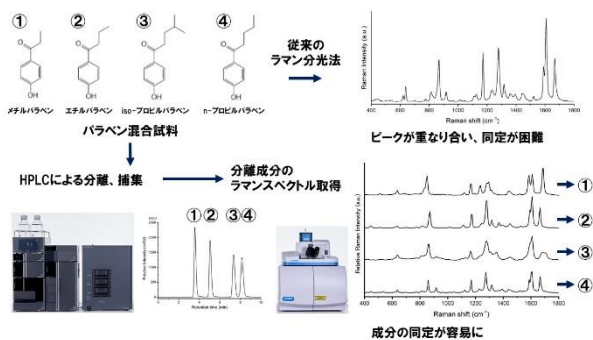


図1. LC-Ramanシステムを用いた
パラベン混合試料の分析事例

1. 2-ビニルピリジン-メタクリル酸メチルブロック共重合体組成の分子量依存性確認

ビニルピリジンを含む共重合体は自己組織化や金属錯形成能、pH応答性などを有し、様々な分野で活用されています。共重合体の物性や機能特性はモノマーの組成比に強く依存するため、その情報は、合成反応の成否判断や、生成物の品質管理において、特に重要です。今回は、LC-Ramanシステムを用いて、市販の2-ビニルピリジン-メタクリル酸メチルブロック共重合体(Poly(2-vinylpyridine - block - methyl methacrylate); VP-MM)の分子量とモノマー組成の関係について検証しました。まず、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて、VP-MMを分子量ごとに分離し、各分子量の共重合体溶出液を専用プレートに捕集しました。GPCでは、多孔質充填剤を詰めたカラム中で、充填剤表面の細孔に入り込む物質の大きさの違いによって、分離を行います。分子量の大きな物質の保持時間は短く、分子量の小さな物質の保持時間は長くなります。

図3のクロマトグラムでA,B,Cと示した溶出画分を蒸発乾固させ、析出物をラマンスペクトル測定に供試しました。

VP: Poly(2-vinylpyridine) MM: Poly(methyl-methacrylate)

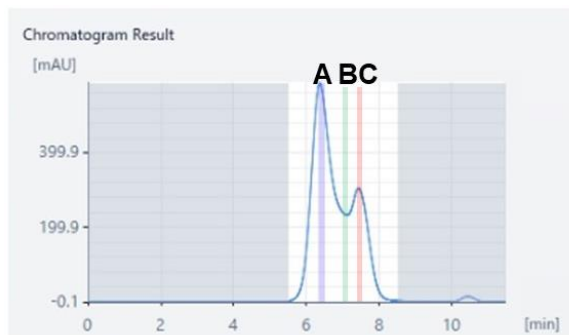
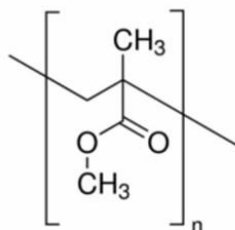
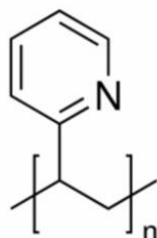


図2. VP-MMのクロマトグラム

図3にMM標品のラマンスペクトルと、A,B,C各溶出画分析出物のラマンスペクトルを示しています。各析出物のラマンスペクトルを比較すると、AからCにかけて信号強度が増加しているラマンバンド（破線）と、低下しているラマンバンド（実線）を確認しました。信号強度が増加しているラマンバンドの内、1213 cm⁻¹と1547-1607 cm⁻¹はピリジン環の伸縮振動、3061 cm⁻¹は芳香環に含まれるC-H結合の伸縮振動由来であると考えられます。以上の結果から、VP-MMは、分子量ごとにモノマー組成比が異なり、低分子量の共重合体ほど2-ビニルピリジンの割合が多いことが示唆されました。

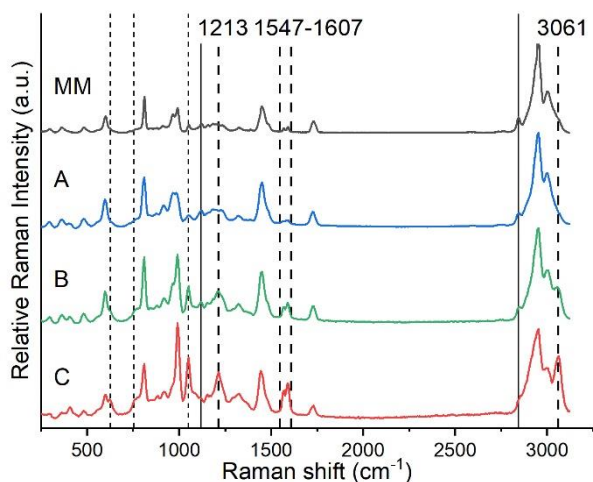


図3. VP-MM析出物のラマンスペクトル

2. 専用ソフトウェア LiChRa

LiChRa™は、HPLCとラマン顕微鏡のシームレスな使用を実現するために開発された専用ソフトウェアです。従来装置ごとに異なるソフトウェアを介して行っていた装置制御、データ取得およびデータ管理を、LiChRaを用いることで一元的に行うことができます。

最後に

LC-Ramanシステムを用いることで、従来のラマン分光装置単体では得られなかった、共重合体モノマー組成の分子量依存性に関する知見が得られることを確認しました。LabSpec 6オプションモジュールであるKnowItAllラマンスペクトルデータベースと組み合わせることで、他の共重合体についても同様な分析を短時間かつ容易に実施可能であり、高分子の特性評価における活用が期待されます。

本資料のデータは島津製作所と共同で取得しました。GPC分析条件の詳細等については島津製作所発行の技術資料も併せてご確認ください。

LiChRaは株式会社堀場製作所および株式会社島津製作所の商標です。

LiChRaはクロマトグラムの分画区間と、専用プレート上のスポット箇所の対応付け機能をはじめとする分析サポート機能を有しており、ウィザードに従って操作するだけで簡単に試料のラマンスペクトルを取得できます（図4）。また、LiChRaを使用して取得した分析データは、専用のデータベースに保存されます。過去に取得したデータはData Viewerから閲覧することが可能です（図5）。

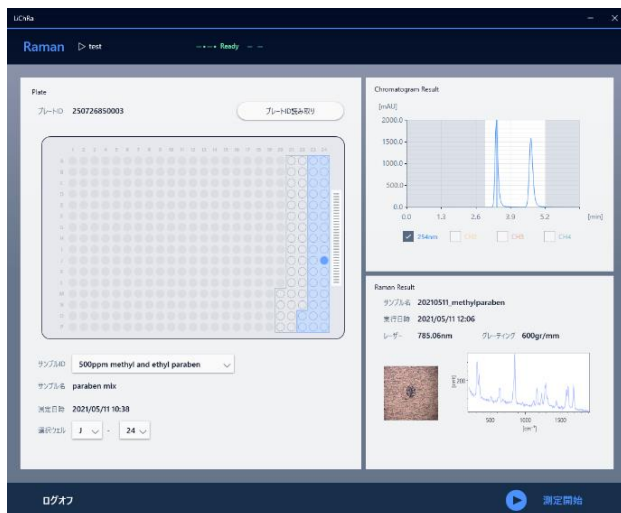


図4. ラマンスペクトル取得用画面

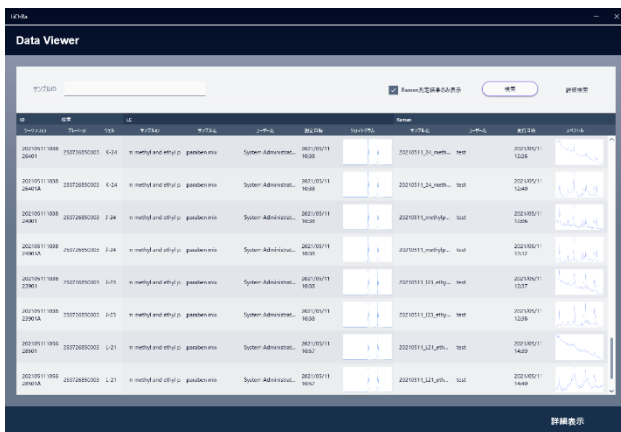


図5. 取得データ一覧表示画面 (Data Viewer)

株式会社堀場製作所

〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 075-313-8121
http://www.horiba.co.jp

東京 03-6206-4721 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町二丁目6番 (神田淡路町二丁目ビル)
名古屋 052-433-3450 〒451-0051 名古屋市西区則武新町三丁目1番17号 (Biznum名古屋4F)
大阪 06-6390-8011 〒532-0011 大阪市淀川区西中島七丁目4番17号 (新大阪上野東洋ビル4F)
九州 092-292-3593 〒812-0025 福岡市博多区店屋町8番30号 (博多フコク生命ビル1F)

●製品の技術的なご相談をお受けします。カスタマーサポートセンター

フリーダイヤル **0120-37-6045**

受付時間/9:00~12:00、13:00~17:00

【祝祭日を除く月曜日~金曜日】

※携帯電話・PHSからでもご利用可能です。

※一部のIP電話からご利用できない場合がございます。