

## LC-Ramanシステムを用いた高分子化合物の品質分析(1)

長井 悠佑、日光 政隆、渡部 悦幸

### ユーザーベネフィット

- ◆ 分離とともに目的成分の定性情報が得られます。
- ◆ 組成推定に関する情報が得られます。
- ◆ 煩雑な処理をすることなく共重合体のモノマー組成変化を確認できます。

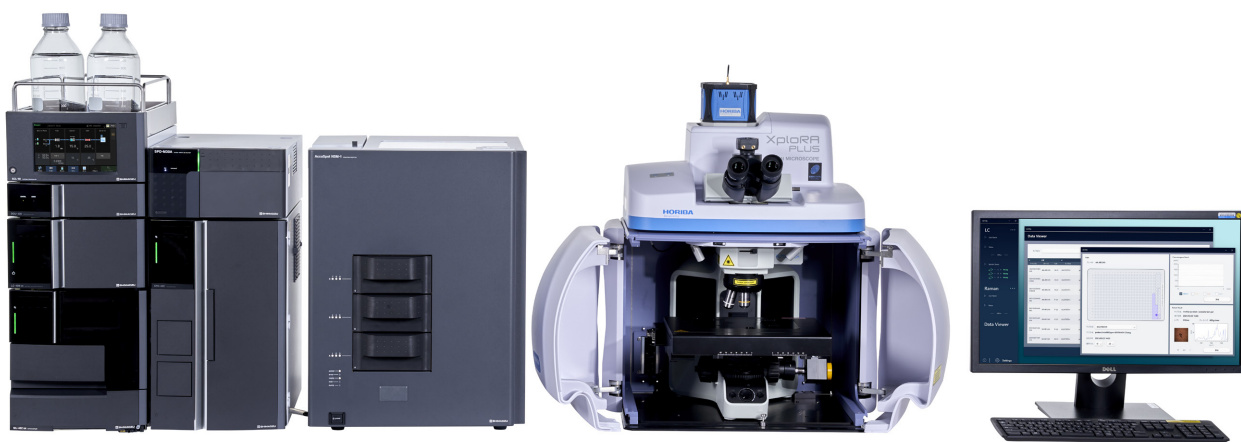


図1 LC-Ramanシステムの外観

### ■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を用いて分離し、専用プレート上に捕集した混合試料中の成分を、ラマン顕微鏡を用いて、そのラマンスペクトルを取得します。紫外可視吸光度検出器や質量分析計では判別の難しい構造異性体や類縁体の判別が可能です。

本アプリケーションニュースでは、このユニークな機能を、高分子化合物の品質分析に適用した事例をご紹介します。

### ■AS樹脂のGPC分離による組成確認

スチレンとアクリロニトリルの共重合体であるAS樹脂は様々な樹脂製品に用いられています。高分子化合物であるため、一般には、ある程度の分子量分布を持ちます。また、共重合体であるため、スチレンとアクリロニトリルが相互に結合した状態にあります。結合の様式によって、ブロック重合、グラフト重合、ランダム重合などに分類されます。低分子域から高分子域に至る広い分布を持つ共重合体の場合、分子量によって構成単位である2つ以上のモノマーの組成比が変化する場合もあり、合成反応の良否、成分の品質管理の上でも、分子量によるモノマーの組成比を管理することには一定の意義があると考えられます。ここでは市販AS樹脂をTHFに溶解して超迅速分析用GPC用カラムにより、分子量順に溶出するクロマトグラム上の異なる溶出位置、即ち異なる分子量の溶出液を専用プレートにスポットングして、ラマン測定に供しました。表1にGPC分離の分析条件を、図2に得られたGPCクロマトグラムとポリスチレン標準品で作成した校正曲線を示します。

ラマン向けスポットングのため低流量を用いていますが、超迅速分析用GPCカラムを用いることで、10分以内に分析が終了しています。分子量とモノマー組成の関係を観察するため図2に示した3か所でスポットング (A、B、C) を行いました。溶出の早い部分が分子量の大きな画分となります (校正曲線をご参照ください)。これら3つのプレート上のスポットをラマン測定した結果を図3と図4に示します。

表1 GPC分析条件

System	: LC-Ramanシステム
Column	: Shodex HK-404L (150 mm×4.6 mm I.D., 3.5 μm)
Flow rate	: 0.2 mL/min
Eluent	: THF
Column temp.	: 40 °C
Sample	: AS resin (0.2% w/v in THF)
Injection volume	: 10 μL
Vial	: LabTotal™ for LC 1.5 mL, Glass*1
Detection (PDA)	: 260 nm (SPD-M30A)
Split ratio	: 9 : 1
Spotting time	: 20 sec.
Spotting plate	: Hudson PL-PC-000040-P

\*1 P/N : 227-34001-01

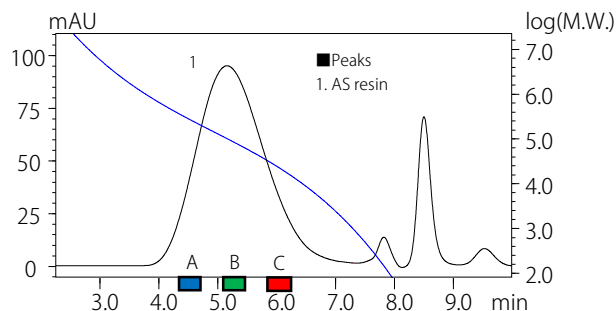


図2 AS樹脂のGPCクロマトグラム

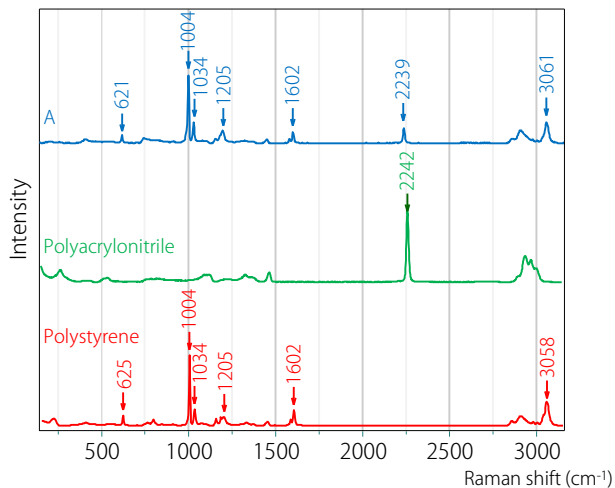


図3 AS樹脂とポリアクリロニトリル、ポリスチレンのラマンスペクトル比較

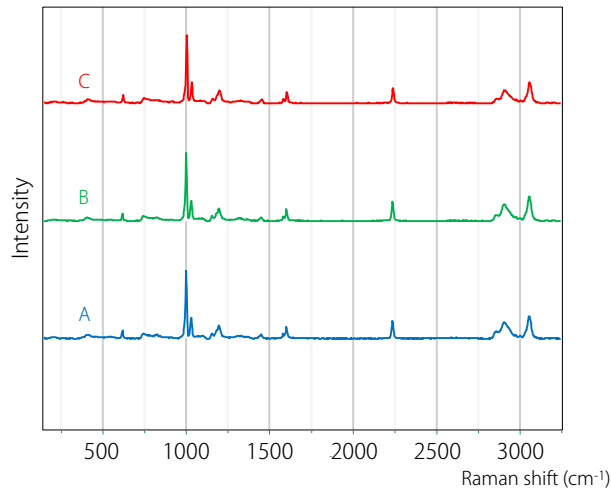


図4 AS樹脂の分子量別画毎のラマンスペクトル比較

## ■ AS樹脂のラマン測定

ラマンスペクトルの測定は、ラマン顕微鏡 XploRA PLUSを用いて図2のクロマトグラムでA、B、Cと示した溶出部分をプレート上にスポッティング・乾固させた試料およびリファレンスとしてポリアクリロニトリルとポリスチレンを用いました。532 nmレーザーを試料に照射し、散乱光を分光した後、CCD検出器でスペクトルを取得しました。図3にポリアクリロニトリル、ポリスチレンおよびクロマトグラムにおける区画A由来のラマンスペクトルを積層表示しています。溶出部分A由来のラマンスペクトルには、矢印で示す箇所においてポリアクリロニトリルおよびポリスチレンのラマンスペクトルと共通するピークが得られました。

図2のクロマトグラムにおける溶出部分A、BおよびC由来のラマンスペクトルを重ね合わせて図4に示します。分子量の大きな溶出部分A（分子量20万程度）、分子量が中程度の溶出部分B（分子量5万程度）および分子量の小さな溶出部分C（分子量6000程度）において観察される主要なラマンピークは共通していました。ポリアクリロニトリル由来のピーク（2242 cm<sup>-1</sup>）およびポリスチレン由来のピーク（1004 cm<sup>-1</sup>および1602 cm<sup>-1</sup>）における強度はいずれも溶出部分Bにおいて最も強く検出されており、測定箇所における存在量が他の溶出部分に比べて多いことがわかります。また、両ピークの強度推移においては溶出箇所による特徴は見られなかったことから、共重合体を構成するモノマー組成は分子量に依らずほぼ一定で、分子量依存性は認められないと考えられます。

## ■ 統合ソフトLiChRa™

LC-Raman統合ソフトウェア：LiChRaは、HPLC用ソフトウェアLabSolutions™および顕微ラマン用ソフトウェアLabSpec6を制御し、分析、測定したデータの管理を行うためのソフトウェアです。LiChRaを使用することで、LC-Ramanの分析操作をストレスなく実施できるようになるだけでなく、HPLCの分析結果とRamanの測定結果の一元管理が簡単にできるようになります。

LiChRaでは図5に示すように、左のランチャからLC、Raman、Data Viewerという3つの画面を選択できます。図5右上のLC制御部では、ウィザードに従って設定を入力すれば、クロマトグラムの分画区間とプレート上のスポット箇所の対応付けが簡単にできます。

ラマン測定においても、各プレートが持つ固有のプレートIDを自動照合して、確実にラマンスペクトルとクロマトグラムの分画区間の対応が取れた状態で、図5右下のData Viewerで保管管理されます。各データにはサムネイルのスペクトルと該当画分の得られたクロマトグラムが表示され、必要なデータの選択を容易にしています。

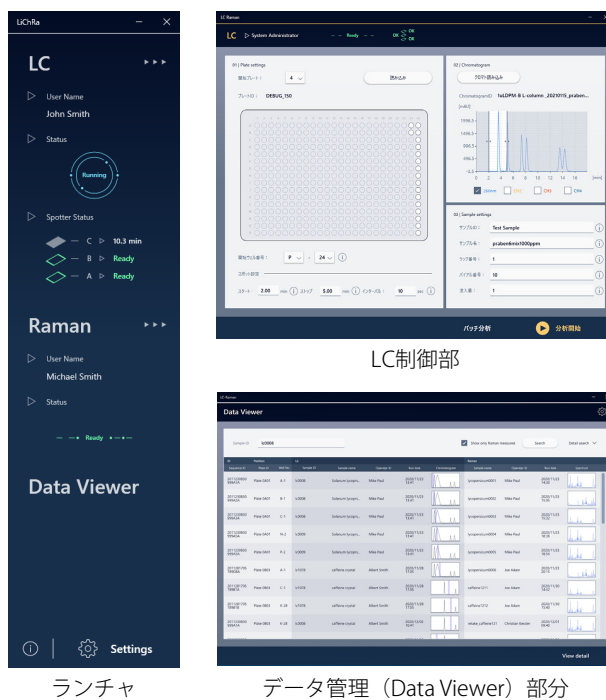


図5 統合ソフトウェア LiChRaの基本画面

## ■ まとめ

HPLCとラマン検出を併用することで、従来HPLC単独では不明瞭であったり、煩雑な複合的手法が必要であった高分子のキャラクタリゼーションが短時間かつ容易に実行可能であることが確認できました。さらに市販スペクトルライブラリーなどの利用で広範な応用が期待されます。

LabSolutions、LabTotalは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

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。

\*本資料のデータは堀場製作所と共同で取得しました。測定条件の詳細等は、堀場製作所発行の技術資料も併せてご参照ください。

**株式会社 島津製作所** 分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

01-00198-JP 初版発行：2021年7月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

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。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>  
閲覧には、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/>

© Shimadzu Corporation, 2021