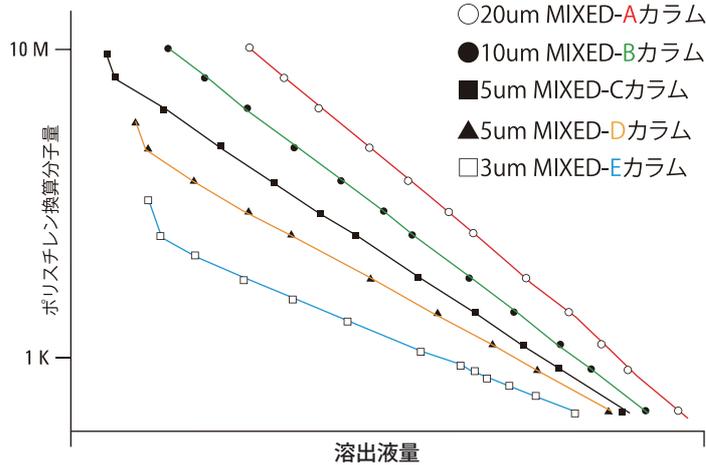


アジレント・テクノロジー社製 Infinity II LC 及び μ RI 検出器と Mini Mixed-B GPC カラム (ID4.6mm x 250mm) を用いた 分子量 1,000 万 超標準の測定と省溶媒・高速分析の検討

1. はじめに

昨今、GPC 分析において、省溶媒・高速化のニーズが高まっている。同時に、低・中分子量領域だけでなく、200 万 MW を超えるサンプルを含む測定ニーズも高い。そこで、アジレント・テクノロジー社の μ RI 検出器 (セルサイズ:2.5 μ L) を組み込んだ Infinity II LC とサイズの異なる 2 つの Mixed-B GPC カラム (直線性保証範囲: 500 to 1,000 万) を用いて、1,320 万 PS 標準物質を含む PS 標準物質の測定と校正曲線の作成を行い、分析時間・分子量計算結果などの比較検討を行った。

☆PlgelMixedシリーズGPCカラム 校正曲線



2. Mixed-B カラム性能 (※メーカー保証値)

- 直線性の範囲: 500 to 10,000,000g/mol (PS 換算)
- 段数: >35,000p/m
- 最大使用圧力: 15MPa
- 最大使用温度: 220°C

3. 実験

GPC カラムは ID7.5mm x 300mm と ID4.6mm x 250mm の Mixed-B カラムを用いて、ポリマーの分析比較を試みた。Mw1,320 万のポリスチレン標準物質と EasiVial ポリスチレン標準キット (それぞれ Agilent 社製) を測定し、検量線を作成した。分析対象ポリマーとして、NIST706a を使用した。校正曲線は三次式を利用した。

Easi Vial PS-H	
	6,570,000
RED	482,000
	19,500
	1,230
Yellow	3,187,000
	217,000
	9,590
Green	580
	1,074,000
	7,0500
	4,730
	162

※EasiVial PS-H (ポリスチレン標準キット)

EasiVial は溶媒を添加するだけで調整が完了します。

赤・黄・緑、それぞれに 4 つの異なる PS 標準物質がコーティングされています。

4. 分析条件 1 (Mini Mixed-B ID4.6mm x 250mm x 1 本)

- 流速: 0.3ml/min
- 溶離液: THF
- 試料: EasiVial PS-H + PS13.2M, NIST 706a

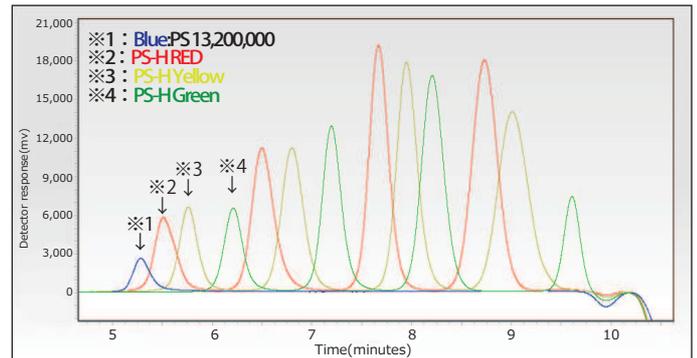


図 1. PS 標準物質の重ね書き

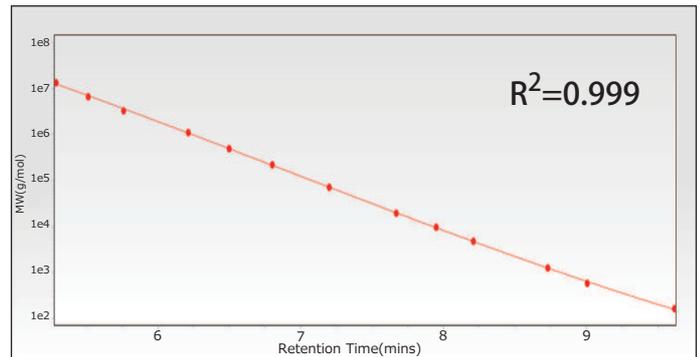


図 2. GPC 校正曲線

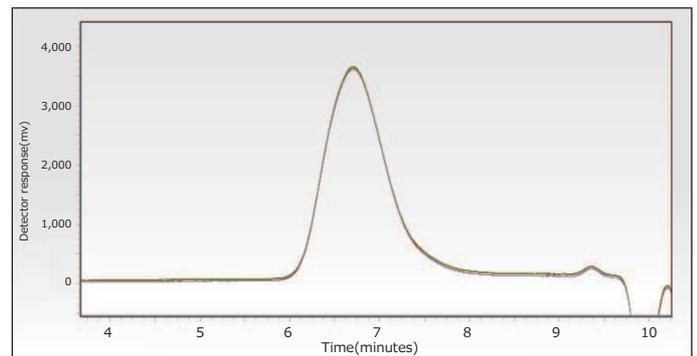


図 3. NIST706a のクロマトグラムの重ね書き (n=3)

	Mp	Mn	Mw	PD
AVE	266,767	48,967	303,267	6.190
SD	1,179	170	998	0.003
RSD(%)	0.45	0.35	0.33	0.05

表 1. NIST706a (n=3) の分子量計算結果



分析条件 2 (Mixed-B ID7.5mm x 300 x 1 本)

- 流速 :1ml/min(THF)
- 試料 :EasiVial PS-H + PS13.2M, NIST706a

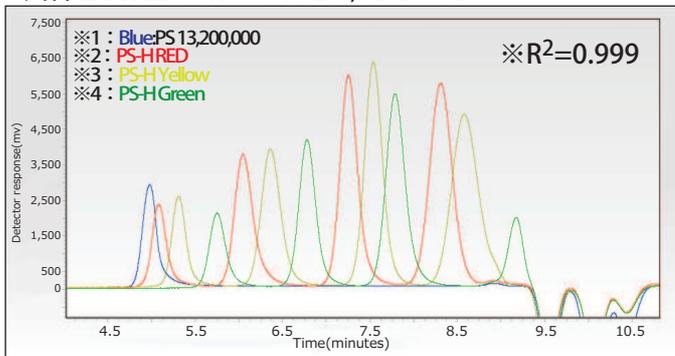


図 4. PS スタンダードの重ね書き

	Mp	Mn	Mw	PD
AVE	248,667	47,333	291,667	6.191
SD	2,867	471	1,700	0.0005
RSD(%)	1.16	1.00	0.59	0.01

表 2. NIST706a(n=3) の分子量計算結果

分析条件 3 (Mini Mixed-B ID4.6mm x 250mm x 1 本)

- 流速 :0.5ml/min(THF)
- 試料 :EasiVial PS-H + PS13.2M, NIST706a

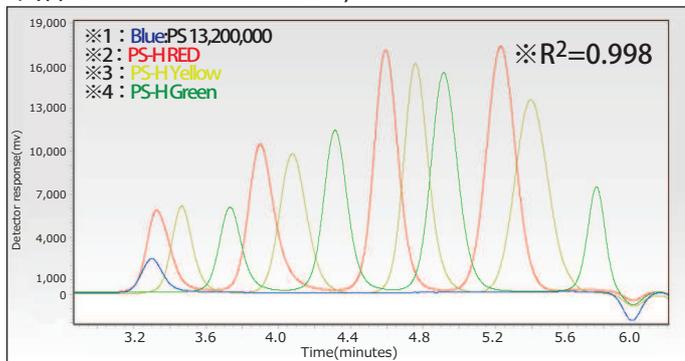


図 4. PS スタンダードの重ね書き

	Mp	Mn	Mw	PD
AVE	255,967	47,033	290,867	6.186
SD	2,357	403	2,671	0.004
RSD(%)	0.93	0.86	0.92	0.07

表 3. NIST706a(n=3) の分子量計算結果

分析条件 4 (Mini Mixed-B ID4.6mm x 250mm x 1 本)

- 流速 :0.6ml/min(THF)
- 試料 :EasiVial PS-H + PS13.2M, NIST706a

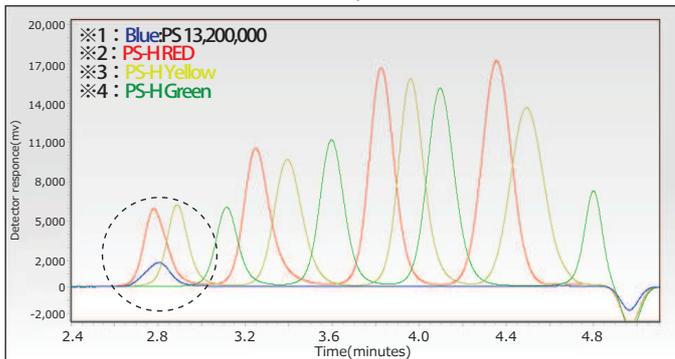


図 6. PS スタンダードの重ね書き

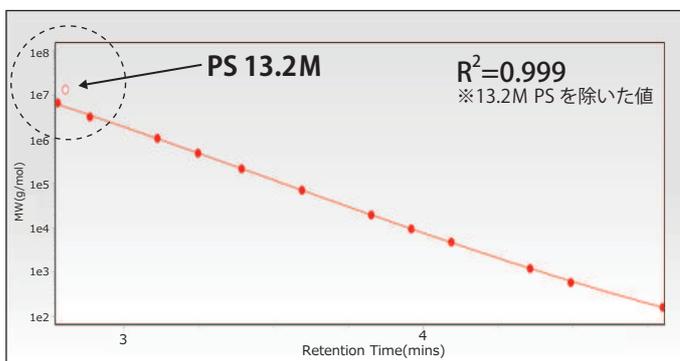


図 7. GPC 較正曲線

※分析条件 4 のつづき

	Mp	Mn	Mw	PD
AVE	262,800	48,200	298,500	6.20
SD	3,207	356	2,099	0.003
RSD(%)	1.22	0.74	0.71	0.06

表 4. NIST706a(n=3) の分子量計算結果

5. 注入量依存の確認と VanDeemeter カーブ

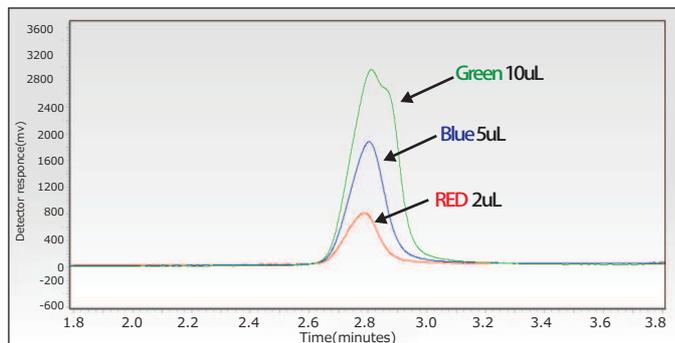


図 8. PS13.2M 注入量依存の確認

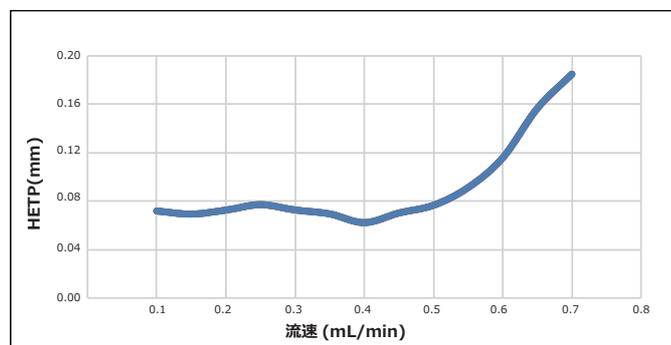


図 9. Van Deemeter カーブ (RI, PS13.2M)

6. 結果 / 考察

MiniMixed-B を用いて、広範囲分子量領域 (162 to 1,320 万) で良好な分離が得られた。較正曲線の直線性も、 $R^2=0.999$ と良好であり、分子量計算も ID7.5mm の Mixed-B カラムと同等の結果が得られ、且つ溶媒消費量も約 1/3 に抑えることができた。流速を 0.3ml/min から 0.5mL/min に流速を上げたが、較正曲線の直線性に大きな違いは見られず、分子量の計算結果への影響が無かった。しかし、流速を 0.6mL/min に上げた場合、ポリスチレン 1,320 万スタンダードはポリスチレン 657 万より後ろに溶出した (図 7)。ポリマーのコンフォーメーションに変化が起きたことが原因と考えられる。そこで、注入量依存の確認 (図 8) と Van Deemeter カーブ (図 9) を作成し検証した。注入量が大きくなると、ショルダーピークが生じることや、ピーク形状の悪化が確認された。Van deemeter カーブより、0.1ml/min から 0.5mL/min 付近までカラム効率が良いことが確認された。流速が 0.6mL/min であっても、ポリスチレン 1320 万を除けば、結果は良好であった。Agilent Infinity II LC は送液精度や注入精度が高く、RSD(%) は良好であった。また、2.5uL セル RI 検出器の方が通常の 8uL セル RI 検出器より分離度が高い結果が得られた。本実験において、アジレント・テクノロジー社製 Infinity II LC 及び μ RI 検出器と Mini-MixedB カラムを使用してポリスチレン 1,320 万分子量を含むポリマーの測定において、省溶媒と分析時間短縮の有用性が確認できた。一方で、高分子量領域の分離において、不必要な高压分析はポリマーの形態変化やカラムの劣化が早まるという点を考慮しておく必要がある。