

蛍光リグニンスルホン酸ポリマーの SEC-MALS 解析

はじめに

リグニンは全ての維管束植物に見られる遍在的な細胞壁の成分であり、セルロースに次いで2番目に多い生体高分子です。リグニンスルホン酸などのようなリグニン誘導体は、クラフト紙から特殊な自動車用フィルターの製造まで、広範囲にわたる多くの異なる産業的アプリケーションを有します。

リグニンの分岐、分子量及びサイズ分布は、リグニンに最も適した用途を決定する際に重要な役割を果たします。HP-SEC と組み合わせた多角度光散乱(SEC-MALS)は、これらのポリマーの分子量や半径、それらの分布やモーメントの物性解析において優秀なツールです。MALS は線状高分子(分岐高分子と同じようには溶出ししない)のカラム校正に依存せず、これらの特性を決定するための絶対法を構成します。

リグニンは著しい吸光度を示し、その相当な部分がより長い波長で再発光します。すなわち、蛍光発光です。吸光と蛍光に関するこのような現象は光散乱測定を行う上で、重大な問題となります：これらは検出される光散乱信号に悪影響を与え、ほとんどの光散乱装置で解釈することをほぼ不可能にします。散乱光の吸収は信号を減少させ、その後の蛍光は信号を増加させますが、それぞれ予測することができません。

しかし、[DAWN 多角度光散乱\(MALS\)検出器](#)を用いれば、光散乱解析を行う際に使用するレーザー光の実効透過率を前方レーザーモニターで測定できます。ASTRA クロマトグラフィーソフトウェアは検出体積に達する以前のレーザー強度の損失を考慮に入れるために情報を用いて解析を補正します。

さらに、特定のフォトダイオードの前に狭い干渉フィルターを配置することで、あらゆる蛍光光子を遮断して散乱光子のみを透過できます。

結果と考察

リグニンスルホン酸試料の光散乱信号におけるフィルターを掛けていない蛍光強度を図1に示します。本実験では、偶数番号の検出器(#2-18)には入射レーザー波長以外の全ての波長の光を除去する干渉フィルターを取り付けました。奇数番号の検出器にはフィルターはありません。フィルターを取り付けた検出器は、フィルターのない検出器と比較して大きく減少した信号を示しました。

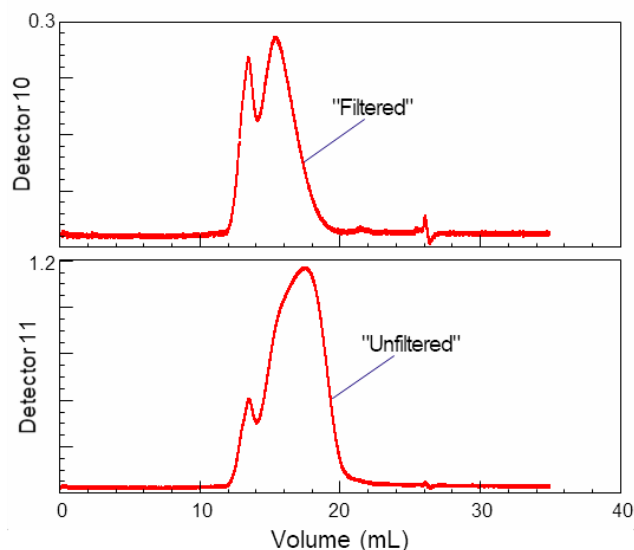


図1. LS 信号は、干渉フィルターを使用している検出器 10 番では蛍光の影響を除去できます。フィルターの入っていない検出器 11 番の散乱強度との違いに注意してください。

分子量の計算のために、[Optilab 示差屈折率検出器](#)を用いて、各溶出画分のポリマー濃度を測定します。図 2 にはフィルターのない検出器と取り付けられている検出器の結果を対比させてあります。フィルターを使用せずに決定した見掛けの分子量値は、予想される $\log(M)$ -溶出体積の依存性に従いません。これに対して、蛍光遮断フィルターを使用することで予想される挙動を回復し、正しい結果を与えます。このグラフは、光散乱検出器を用いてリグニンのような蛍光ポリマーの絶対分子量やサイズを決定するときの蛍光補正の重要性や必要性を強調しています。

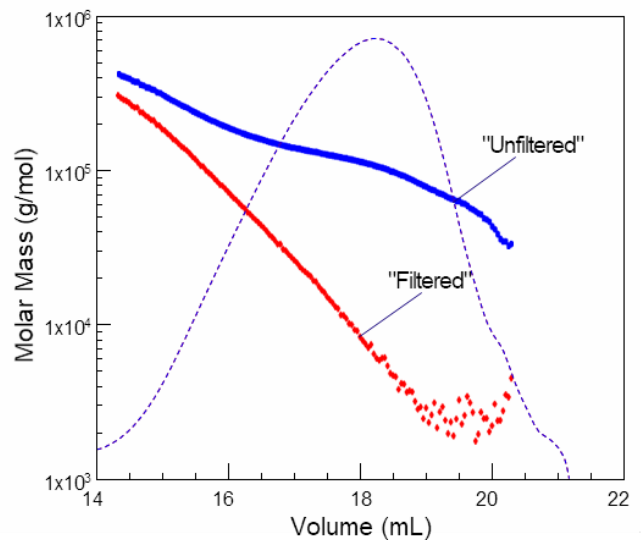


図 2. 奇数検出器(フィルターなし)と偶数検出器(フィルターあり)のどちらかで計算されたかに応じて、2つの非常に異なる分子量分布が得られました。重ねてあるクロマトは RI です。

