

SEPARATION REPORT

有機溶媒系サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）用
細孔多分散型セミマイクロカラム
TSKgel SuperMultiporeHZ シリーズについて

—— 目 次 ——

	ページ
1. はじめに	1
2. 特長	1
3. 基本的性質	2
3-1. 細孔特性	2
3-2. 分離性能	3
3-3. 理論段高さの流速依存性	5
3-4. 較正曲線の流速依存性	6
3-5. 試料注入量の影響	7
3-6. 試料濃度の影響	8
3-7. クロマトグラムの凹凸現象	12
4. 応用例	18
5. おわりに	19

1. はじめに

サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）は、高分子の分子量及び分子量分布を求める方法として広く普及しています。

SECは、分子量標準物質を用いて作成した較正曲線から分子量を求める方法ですが、分子量分布の広い高分子を測定する場合には、細孔径の異なるカラムを複数本接続する方法、または細孔径の異なる充てん剤を最適な比率で混合したミックスベッド型カラムによる方法が用いられます。この場合、分子量標準物質により得られたデータから近似した較正曲線と実際の較正曲線とのズレまたはクロマトグラムの歪みが問題となる場合があります。これらの問題を解決するために、弊社では単一粒子内に幅広い細孔径を有した細孔多分散型充てん剤（TSKgel MultiporeHXL-M）¹⁾を商品化しています。

今回、TSKgel MultiporeHXL-Mの特性を維持しながら、単分散微粒子充てん剤による高性能化及び省溶媒セミミ

クロ（4.6 mmID×15 cm）化を実現し、さらにオリゴマーや低分子試料を対象にした低分子用細孔多分散型充てん剤、および高分子試料を対象にした高分子用細孔多分散型充てん剤を新たに開発、上市しました。

ここでは、これら有機溶媒系SEC用細孔多分散型セミマイクロカラム TSKgel SuperMultiporeHZ シリーズの特長、基本的性質及び応用例についてご紹介します。

2. 特長

TSKgel SuperMultiporeHZ シリーズは、単分散微粒子充てん剤を充てんした有機溶媒系のサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）用セミマイクロカラムです。TSKgel MultiporeHXL-Mの特性を維持しながら、TSKgel MultiporeHXL-Mと同等の分離が1/2の時間で達成され、溶媒消費量も1/6に低減することができました。

TSKgel SuperMultiporeHZ シリーズの基本的性質を表-1、2に、特長について表-3にまとめました。

表1 TSKgel SuperMultiporeHZ シリーズの物性一覧表

	TSKgel SuperMultiporeHZ-N	TSKgel SuperMultiporeHZ-M	TSKgel SuperMultiporeHZ-H
充填剤基材	Poly (Styrene/divinylbenzene)	Poly (Styrene/divinylbenzene)	Poly (Styrene/divinylbenzene)
粒子径	3 μ m (単分散粒子)	4 μ m (単分散粒子)	6 μ m (単分散粒子)
排除限界分子量 (PSt/THF)	120,000	2,000,000	40,000,000*
中心細孔径	8 nm	14 nm	————
分子量分画範囲 (PSt/THF)	300 ~ 50,000	500 ~ 1,000,000	1,000 ~ 10,000,000
カラム理論段数	16,000 TP/15 cm	20,000 TP/15 cm	11,000 TP/15 cm
カラムサイズ	4.6 mmID.×15 cm	4.6 mmID.×15 cm	4.6 mmID.×15 cm
ガードカラムサイズ	4.6 mmID.×2 cm	4.6 mmID.×2 cm	4.6 mmID.×2 cm

*：推定値

表-2 細孔多分散型SECカラムの性能一覧表

商品名	理論段数 (TP/カラム)	非対称係数	カラムサイズ (mmID×cm)	粒子径 (μ m)
TSKgel SuperMultiporeHZ-N	20,000/15 cm	0.7 ~ 1.4	4.6 × 15	3.0
TSKgel SuperMultiporeHZ-M	16,000/15 cm	0.7 ~ 1.4	4.6 × 15	4.0
TSKgel SuperMultiporeHZ-H	11,000/15 cm	0.7 ~ 1.4	4.6 × 15	6.0
TSKgel MultiporeHXL-M	16,000/30 cm	0.7 ~ 1.4	7.8 × 30	6.0

Conditions

Eluent	: THF	Detection	: UV 254 nm (UV-8020 microcell)
Flow rate	: 0.35 mL/min (4.6 mmID×15 cm) 1.0 mL/min (7.8 mmID×30 cm)	Sample	: DCHP (0.5%)
Temperature	: 25 °C	Inj. volume	: 1 μ L (4.6 mmID×15 cm) 20 μ L (7.8 mmID×30 cm)

3. 基本的性質

3-1. 細孔特性

TSKgel SuperMultiporeHZシリーズには、表-1、表-2に示すように、低分子用カラム1種類と高分子用は分子量分画範囲の異なるカラム2種類の計3種類があります。

図-1に、THFを溶離液として、標準ポリスチレンキット (PStQuick) で作成した較正曲線を示します。

測定可能な分子量分画範囲は、低分子用のTSKgel SuperMultiporeHZ-Nは、およそ50,000～500であり、高分子用のTSKgel SuperMultiporeHZ-Mは、およそ

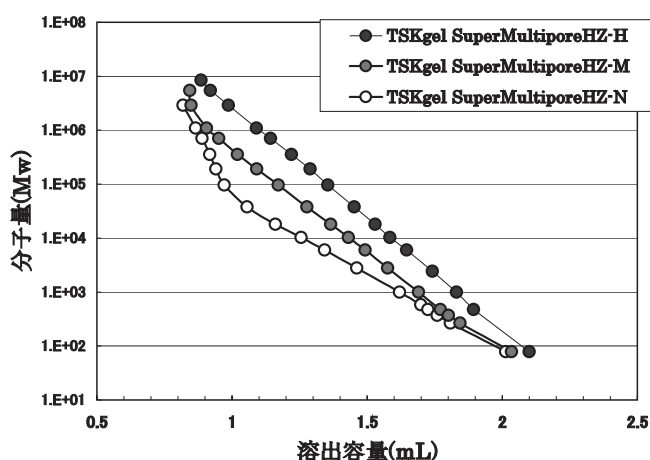


図-1 TSKgel SuperMultiporeHZシリーズの較正曲線
カラム： TSKgel SuperMultiporeHZシリーズ
(4.6 mmID × 15 cm)

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

温度：25℃

試料：標準ポリスチレンキット (PStQuick kit-H) および
ベンゼン

注入量：5μL

1,000,000～500、もう1つの高分子用のTSKgel Super MultiporeHZ-Hは、およそ10,000,000～1,000になります。いずれも測定可能な分子量分画範囲において直線性を有した較正曲線になっています。

図-2は、低分子用のTSKgel SuperMultiporeHZ-Nと、細孔径の異なるカラムを複数本接続したカラム系 (TSKgel SuperHZ4000 + 3000 + 2500 + 2000) との較正曲線を比較したものです。TSKgel SuperMultiporeHZ-Nは、TSKgel SuperHZシリーズのカラムを複数本接続した系と比較して、低分子領域の較正曲線の傾きが緩やかであることが解ります。

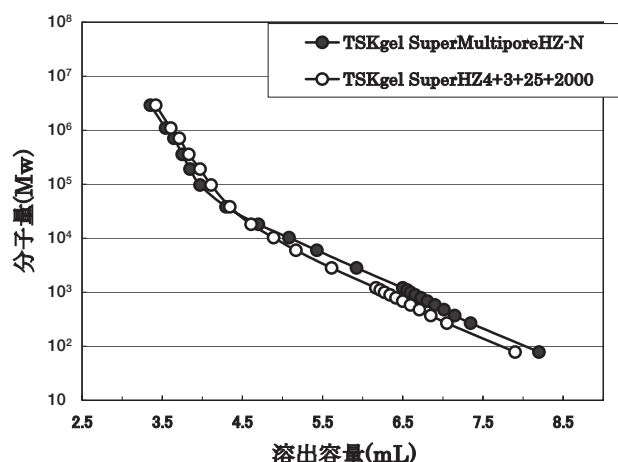


図-2 TSKgel SuperMultiporeHZ-NとTSKgel SuperHZの較正曲線

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-N

TSKgel SuperHZ4000 + 3000 + 2500 + 2000

(4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

温度：25℃

試料：標準ポリスチレンキット (PStQuick kit-H) および
ベンゼン

注入量：5μL

表-3 TSKgel SuperMultiporeHZシリーズの特長

特 長	利 点
1) 細孔多分散型充てん剤 (単一粒子内に幅広い細孔を有する)	<ul style="list-style-type: none"> ・較正曲線の直線性に優れる。 ・測定試料のクロマトグラムに歪みが観察されない。 → 分子量測定データの正確性、再現性の向上
2) 充てん剤 (単分散粒子) の微粒子化	<ul style="list-style-type: none"> ・短時間・高分離能測定が可能 → 従来カラム (30 cm) と同等の分離能を1/2の測定時間で達成可能 ・高流速測定においても分離能が低下しない ・カラム性能の安定性の向上
3) セミマイクロカラム	<ul style="list-style-type: none"> ・溶媒消費量の低減 → 従来カラム (30 cm) に比べ1/6の消費量
4) 低吸着性充てん剤の採用	<ul style="list-style-type: none"> ・幅広い種類の試料に適用可能

3-2. 分離性能

低分子用のTSKgel SuperMultiporeHZ-Nは、粒子径3 μm の充てん剤が用いられており、汎用のTSKgel H_{XL}シリーズの低分子用カラムと比較して、単位長さ当たり2倍の理論段数を有しています。そのため、**図-3**に示すように、TSKgel SuperMultiporeHZ-Nは、現行品TSKgel H_{XL}シリーズの1/2の測定時間で同等の分離を達成しています。

図-4は、TSKgel SuperMultiporeHZ-NとTSKgel SuperHZシリーズ（TSKgel SuperHZ4000 + 3000 + 2500 + 2000及びTSKgel SuperHZM-N）における、PTMEG（ポリテトラメチレンエーテルグリコール）650オリゴマーの分離を比較したものです。TSKgel SuperMultiporeHZ-Nは、TSKgel SuperHZシリーズを複数本接続したカラム系及びミックスベッド型カラム系のいずれよりも、分離能が良いことが解ります。

高分子用のTSKgel SuperMultiporeHZ-Mは、粒子径4 μm の充てん剤が用いられており、TSKgel Multipore

H_{XL}-Mに比べて単位長さ当たり2倍の理論段数があります。

図-5は、両タイプにおける標準ポリスチレンキット（PStQuick）の溶出曲線を比較したものです。TSKgel SuperMultiporeHZ-Mは、TSKgel MultiporeH_{XL}-Mの1/2の測定時間で同等の分離が得られています。

図-6は、TSKgel SuperMultiporeHZ-NとTSKgel SuperMultiporeHZ-Mの低分子領域（標準ポリスチレンA-500）における、分離を比較したものです。較正曲線が傾き緩やかで、粒子径が小さな（理論段数が高い）TSKgel SuperMultiporeHZ-Nの方が、低分子領域での分離が良いことが示されています。

図-7は、エポキシ樹脂（M_w約6,000）をTSKgel SuperMultiporeHZシリーズで測定したクロマトグラムです。

低分子用グレードであるTSKgel SuperMultiporeHZ-Nが最も高い分離能を示し、高分子用グレードであるTSKgel SuperMultiporeHZ-Hでは十分な分離が得られないことがわかります。

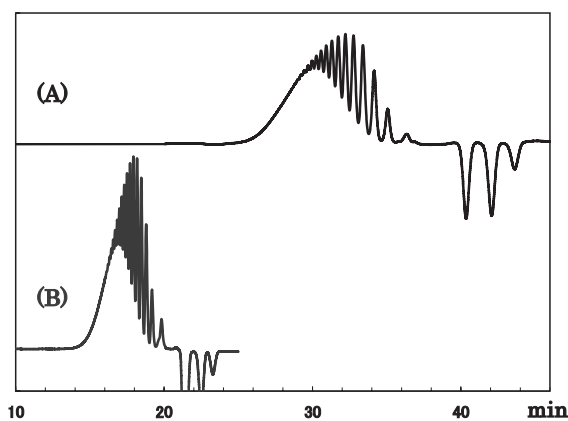


図-3 TSKgel SuperMultiporeHZ-NとTSKgel H_{XL}によるPTMEGの分離

カラム：(A) TSKgel G4000 + 3000 + 2500 + 2000H_{XL}
(7.8 mmID × 30 cm) × 4
(B) TSKgel SuperMultiporeHZ-N
(4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF

流速：(A) 1.0 mL/min
(B) 0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：(PTMEG 650) (10 g/L)

注入量：(A) 50 μL
(B) 10 μL

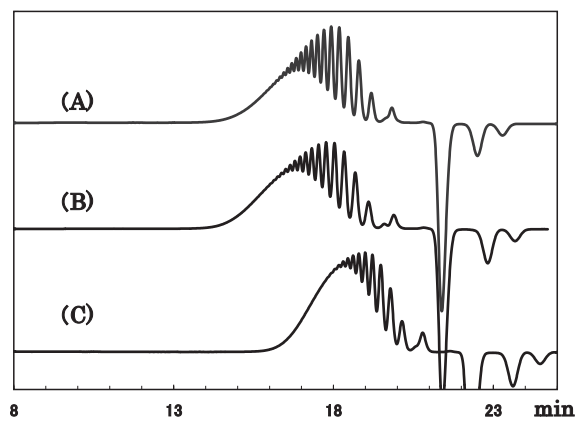


図-4 TSKgel SuperMultiporeHZ-NとTSKgel SuperHZによるPTMEGの分離

カラム：(A) TSKgel SuperMultiporeHZ-N
(4.6 mmID × 15 cm) × 4
(B) TSKgel SuperHZ4000 + 3000 + 2500 + 2000
(4.6 mmID × 15 cm) × 4
(C) TSKgel SuperHZM-N
(4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：(PTMEG 650) (10 g/L)

注入量：10 μL

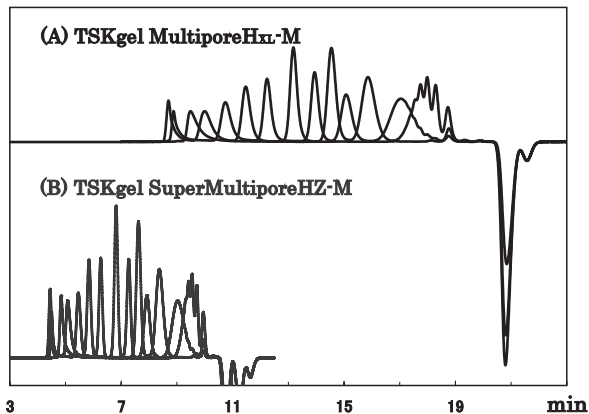


図-5 TSKgel SuperMultiporeHZ-MとTSKgel-MultiporeHXL-Mの標準ポリスチレンの溶出曲線

カラム：(A) TSKgel MultiporeHXL-M
 (7.8 mmID × 30 cm) × 2
 (B) TSKgel SuperMultiporeHZ-M
 (4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：(A) 1.0 mL/min
 (B) 0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：標準ポリスチレンキット (PStQuick kit-H)

注入量：(A) 50 μ L
 (B) 10 μ L

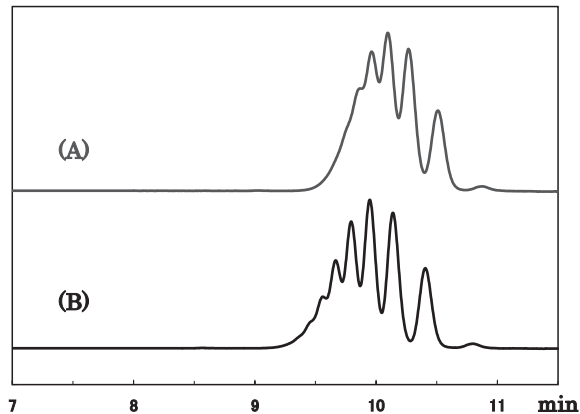


図-6 TSKgel SuperMultiporeHZ-NとTSKgel Super-MultiporeHZ-Mによる標準ポリスチレンの分離

カラム：(A) TSKgel SuperMultiporeHZ-M
 (4.6 mmID × 15 cm) × 2
 (B) TSKgel SuperMultiporeHZ-N
 (4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：UV 254 nm

温度：25℃

試料：標準ポリスチレンオリゴマー (TSKgel 標準ポリスチレン A-500) (5 g/L)

注入量：5 μ L

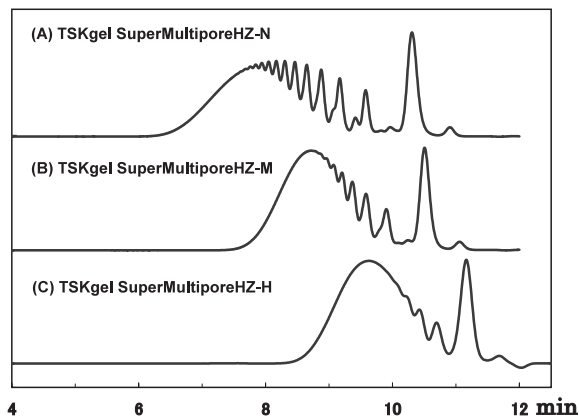


図-7 TSKgel SuperMultiporeHZシリーズによるエポキシ樹脂のクロマトグラム

カラム：(A) TSKgel SuperMultiporeHZ-N
 (4.6 mmID × 15 cm) × 2
 (B) TSKgel SuperMultiporeHZ-M
 (4.6 mmID × 15 cm) × 2
 (C) TSKgel SuperMultiporeHZ-H
 (4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：UV 254 nm

温度：25℃

試料：エポキシ樹脂 (3 g/L)

注入量：10 μ L

3-3. 理論段高さの流速依存性

低分子試料（フタル酸ジシクロヘキシル（DCHP））を用いて、TSKgel MultiporeH_{XL}-M（粒子径：6 μ m）およびTSKgel SuperMultiporeHZ-N、M、H（粒子径：3 μ m、4 μ m及び6 μ m）における、理論段高さ（HETP）と測定流速の関係を図-8に示します。粒子径6 μ mのTSKgel MultiporeH_{XL}-Mにおける最小HETPは、およそ0.035 cm/secの場合であり、これ以上高い線流速ではHETPが大きくなりカラム効率が低下しています。一方、単分散粒子を微粒子化したTSKgel SuperMultiporeHZシリーズは、TSKgel MultiporeH_{XL}-Mよりも最適線流速は速く、高速分析が可能であることを示しています。

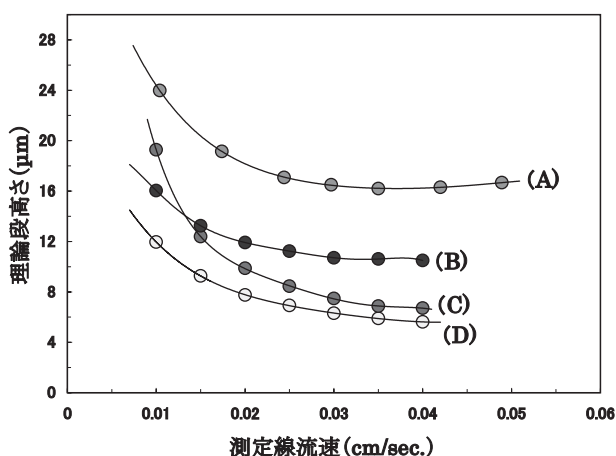


図-8 TSKgel SuperMultiporeHZシリーズおよびTSKgel MultiporeH_{XL}-Mにおける流速とHETPの関係

カラム：(A) TSKgel MultiporeH_{XL}-M (7.8 mmID × 30 cm)
 (B) TSKgel SuperMultiporeHZ-H (4.6 mmID × 15 cm)
 (C) TSKgel SuperMultiporeHZ-M (4.6 mmID × 15 cm)
 (D) TSKgel SuperMultiporeHZ-N (4.6 mmID × 15 cm)

溶離液：THF
 流速：0.10～1.40 mL/min
 検出：UV 254 nm
 温度：25℃
 試料：フタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）（5 g/L）
 注入量：(A) 20 μ L
 (B), (C) & (D) 1 μ L

図-9に、TSKgel SuperMultiporeHZ-Hにおける、高分子試料（標準ポリスチレン F-128 (M_w：1,090,000)、F-20 (M_w：190,000)、F-2 (M_w：18,100)）と低分子試料（フタル酸ジシクロヘキシル（DCHP））を用いた場合の、HETPと測定流速との関係を示します。カラムの効率からみると、低分子試料（D）では高流速でもカラムの効率は維持されますが、分子量が大きくなるほど適性流速は低くなるのが解ります。一般的に、平均分子量1万以下の試料においては高流速で測定することが可能ですが、分子量5万以上の高分子試料では低流速での測定が望ましいと言えます。

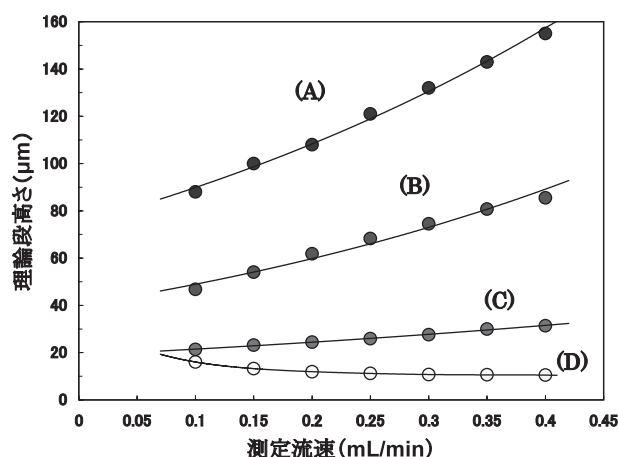


図-9 TSKgel SuperMultiporeHZ-Hにおける流速とHETPの関係

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-H (4.6 mmID × 15 cm)

溶離液：THF
 流速：0.10～0.40 mL/min
 検出：UV 254 nm
 温度：25℃
 試料：(A) 標準ポリスチレン (M_w：1,090,000) (0.25 g/L)
 (B) 標準ポリスチレン (M_w：190,000) (0.40 g/L)
 (C) 標準ポリスチレン (M_w：18,100) (0.50 g/L)
 (D) DCHP (5 g/L)
 注入量：(A), (B) & (C) 5 μ L
 (D) 1 μ L

3-4. 較正曲線の流速依存性

図-10は、TSKgel SuperMultiporeHZシリーズにおいて、測定流速を0.1 mL/minから0.35 mL/minに変えた時、標準ポリスチレンを用いて得られた較正曲線です。確認した流速範囲内においては、SEC測定で問題となるオーバーロードや分子鎖切断現象などは観察されていません。

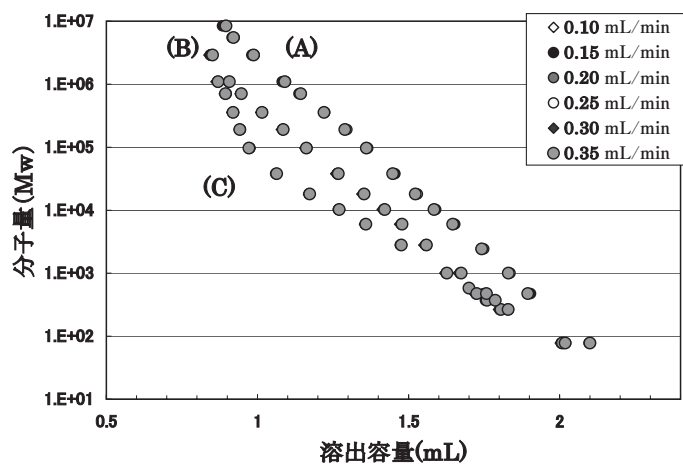


図-10 TSKgel SuperMultiporeHZの較正曲線の流速依存性

カラム：(A) TSKgel SuperMultiporeHZ-H
(4.6 mmID × 15 cm)
(B) TSKgel SuperMultiporeHZ-M
(4.6 mmID × 15 cm)
(C) TSKgel SuperMultiporeHZ-N
(4.6 mmID × 15 cm)

溶離液：THF

流速：0.10～0.35 mL/min

温度：25℃

試料：標準ポリスチレンキット (PStQuick MP-H, MP-M, MP-N)

注入量：5 μ L

3-5. 試料注入量の影響

試料注入量が、分離性能や分子量分布のデータに影響することは良く知られています。一般的にカラムサイズが小さく充てん剤の粒子径が小さくなるほど、最大試料注入量は少なくなります。

図-11に、TSKgel SuperMultiporeHZシリーズにおいて、低分子試料（DCHP）を用いた場合のHETPと試料注入量の関係を示します。TSKgel MultiporeH_{XL}-Mの最大試料注入量はおよそ50 μ Lとなっていますが、微粒子が充てんされているTSKgel SuperMultiporeHZシリーズの最大試料注入量はおよそ5 μ Lとなっています。

図-12、13に、TSKgel SuperMultiporeHZ-Nにおいて、低分子標準ポリスチレン（A-500）の注入量を変えた場合の、クロマトグラム及び標準ポリスチレン2量体/3量体の分離能を示します。この結果からも、およそ5 μ Lが最大試料注入量であることが示されています。

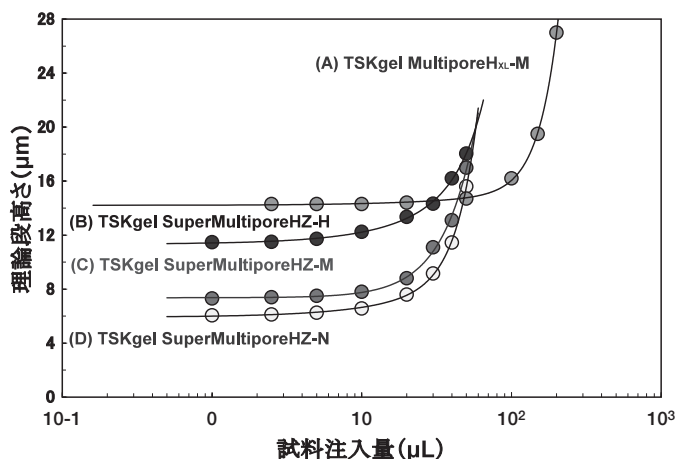


図-11 TSKgel SuperMultiporeHZシリーズ及びTSKgel MultiporeH_{XL}-Mにおける試料注入量とHETPの関係

カラム：(A) TSKgel MultiporeH_{XL}-M (7.8 mmID × 30 cm) × 2
 (B) TSKgel SuperMultiporeHZ-H (4.6 mmID × 15 cm) × 2
 (C) TSKgel SuperMultiporeHZ-M (4.6 mmID × 15 cm) × 2
 (D) TSKgel SuperMultiporeHZ-N (4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF
 流速：(A)1.0 mL/min (B), (C) & (D)0.35 mL/min
 検出：UV 254 nm
 温度：室温
 試料：DCHP (5 g/L)
 注入量：1 ~ 200 μ L

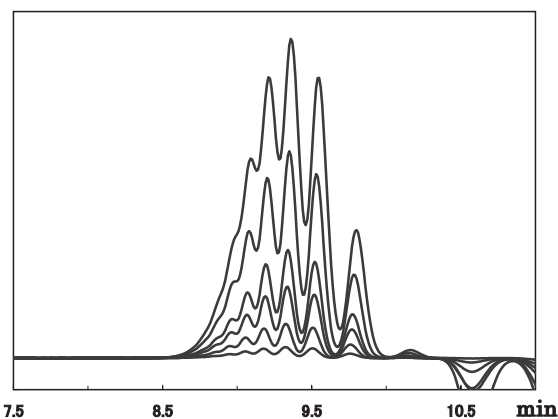


図-12 TSKgel SuperMultiporeHZ-Nによる標準ポリスチレンオリゴマーのクロマトグラムの注入量依存性
 カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-N (4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF
 流速：0.35 mL/min
 検出：RI
 温度：40℃
 試料：標準ポリスチレンオリゴマー（TSKgel標準ポリスチレンA-500）
 注入量：2, 5, 10, 15, 30, 50 μ L

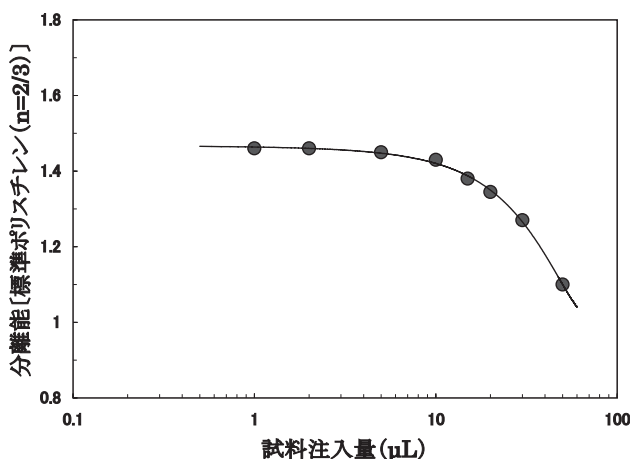


図-13 TSKgel SuperMultiporeHZ-Nによる標準ポリスチレンオリゴマー（2量体と3量体）の分離能の注入量依存性

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-N (4.6 mmID × 15 cm) × 2
 溶離液：THF
 流速：0.35 mL/min
 検出：RI
 温度：40℃
 試料：標準ポリスチレンオリゴマー（TSKgel標準ポリスチレンA-500）
 注入量：1, 2, 5, 10, 15, 20, 30 & 50 μ L

3-6. 試料濃度の影響

試料濃度の変動は、平均分子量の測定結果及び分離性能の変動につながり、充てん剤の粒子径が小さくなるほど、また試料の分子量が大きくなるほど影響を受け易い傾向があります。さらに高分子は、試料濃度が高くなると、流体力学的体積が小さくなり溶出が遅れると言われています。

図-14、図-15に、低分子用のTSKgel SuperMultipore HZ-Nにおいて、標準ポリスチレン (A-500) の試料濃度を変えた場合のクロマトグラム及び2量体/3量体の分離能を示します。この結果では、試料濃度が10 g/L以下であれば、安定した分離性能が得られることが示されています。

図-16～19は、試料濃度を変えて測定した場合のフェノール樹脂及びエポキシ樹脂のクロマトグラムと得られた平均分子量です。この場合には、試料濃度20 g/Lまで安定した平均分子量値が得られています。

図-20～23に、TSKgel SuperMultipore HZ-Mにおいて、

エポキシ樹脂、ポリスチレン (NIST SRM706) の試料濃度を変えたクロマトグラム及び平均分子量データを示します。平均分子量 (M_w) 約2万のエポキシ樹脂では、4g/Lまでは試料濃度依存性は小さく、測定に問題はないように思われますが、平均分子量 (M_w) 約25万のポリスチレンにおいては、2 g/Lよりも試料濃度が高くなると、溶出位置の遅れと平均分子量の低下がみられています。

図-24と図-25には、高分子用グレードのTSKgel SuperMultipore HZ-Hによるアクリル樹脂 (平均分子量 (M_w) 約60万) のクロマトグラムと平均分子量の試料濃度依存性データを示します。高分子用グレードにおいても、高分子試料の適正な試料濃度は、2 g/L以下であることが分かります。

このように適正な試料濃度は、試料の分子量によっても異なり、試料濃度の最適化は重要なポイントになります。

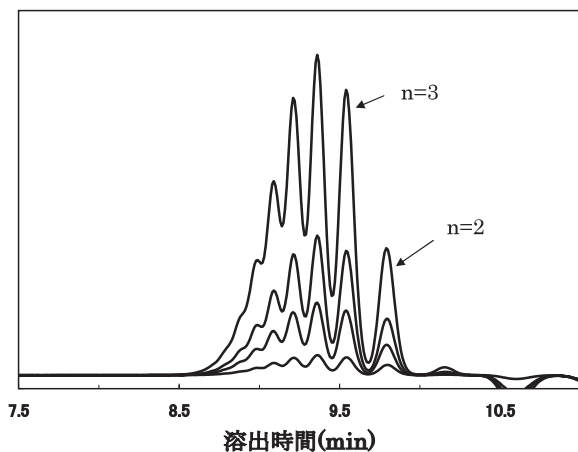


図-14 TSKgel SuperMultipore HZ-Nによる標準ポリスチレンオリゴマーのクロマトグラムの濃度依存性
カラム：TSKgel SuperMultipore HZ-N
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：標準ポリスチレンオリゴマー

(TSKgel 標準ポリスチレン A-500)

注入量：15 μ L

試料濃度：1.2, 5, 10 & 2 g/L

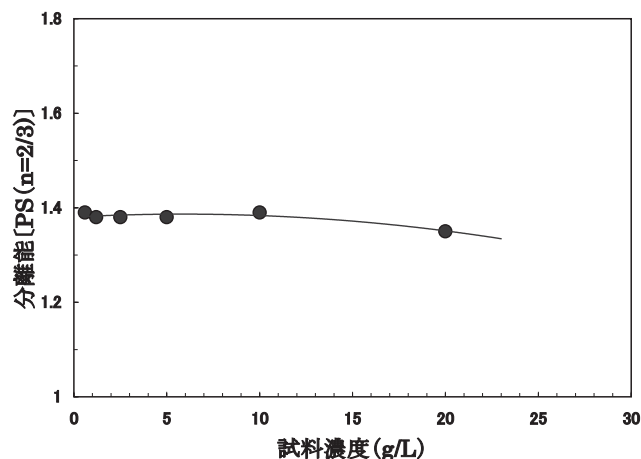


図-15 TSKgel SuperMultipore HZ-Nによる標準ポリスチレンオリゴマーの分離能の濃度依存性
カラム：TSKgel SuperMultipore HZ-N
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：標準ポリスチレンオリゴマー

(TSKgel 標準ポリスチレン A-500)

注入量：15 μ L

試料濃度：0.6, 1.2, 2.5, 5, 10 & 20 g/L

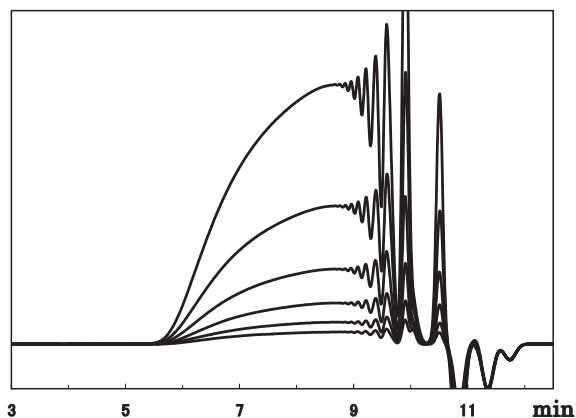


図-16 TSKgel SuperMultiporeHZ-Nによるフェノール樹脂のクロマトグラムの濃度依存性

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-N
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：フェノール樹脂 (Mw：約5,000)

注入量：15 μ L

試料濃度：0.6, 1.2, 2.5, 5, 10 & 20 g/L

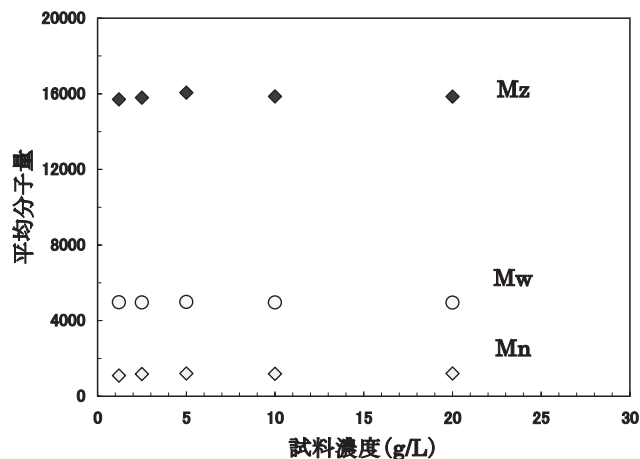


図-17 TSKgel SuperMultiporeHZ-Nによるフェノール樹脂の分子量の濃度依存性

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-N
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：フェノール樹脂 (Mw：約5,000)

注入量：15 μ L

試料濃度：0.6, 1.2, 2.5, 5, 10 & 20 g/L

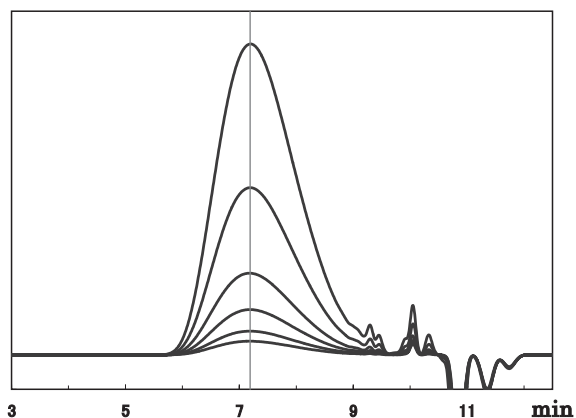


図-18 TSKgel SuperMultiporeHZ-Nによるエポキシ樹脂のクロマトグラムの濃度依存性

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-N
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：エポキシ樹脂 (Mw：約8,000)

注入量：15 μ L

試料濃度：0.6, 1.2, 2.5, 5, 10 & 20 g/L

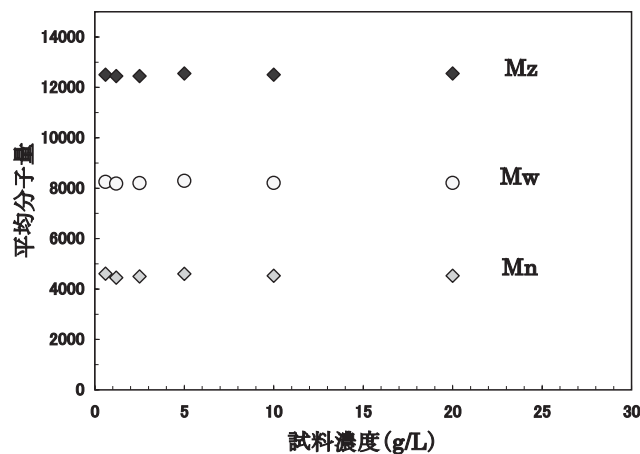


図-19 TSKgel SuperMultiporeHZ-Nによるエポキシ樹脂の分子量の濃度依存性

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-N
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

温度：40℃

検出：RI

試料：エポキシ樹脂 (Mw：約8,000)

注入量：15 μ L

試料濃度：0.6, 1.2, 2.5, 5, 10 & 20 g/L

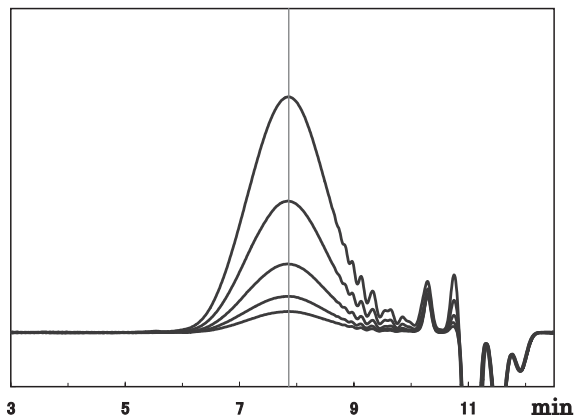


図-20 TSKgel SuperMultiporeHZ-Mによるエポキシ樹脂のクロマトグラムの濃度依存性

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-M
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：エポキシ樹脂 (Mw：約20,000)

注入量：15μL

試料濃度：0.5, 1, 1.5, 3 & 5 g/L

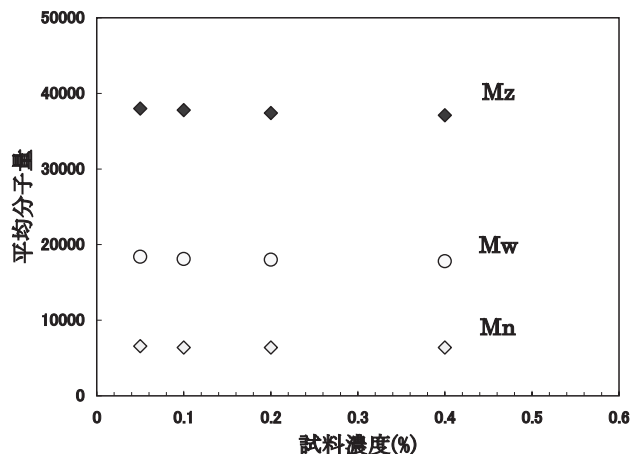


図-21 TSKgel SuperMultiporeHZ-Mによるエポキシ樹脂の分子量の濃度依存性

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-M
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：エポキシ樹脂 (Mw：約20,000)

注入量：15μL

試料濃度：0.5, 1, 2 & 4 g/L

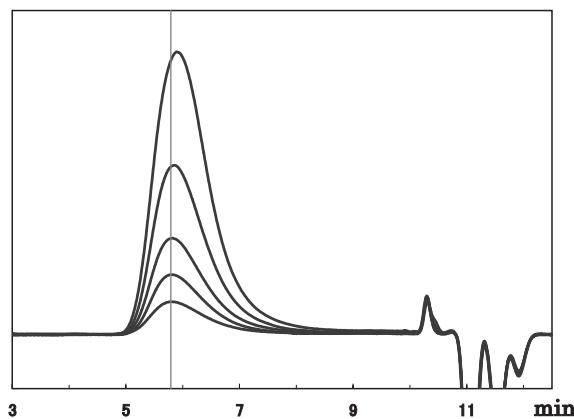


図-22 TSKgel SuperMultiporeHZ-Mによるポリスチレンのクロマトグラムの濃度依存性

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-M
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：標準ポリスチレン

(NIST SRM 706：Mw = 258,000)

注入量：15μL

試料濃度：0.5, 1, 2, 3 & 5 g/L

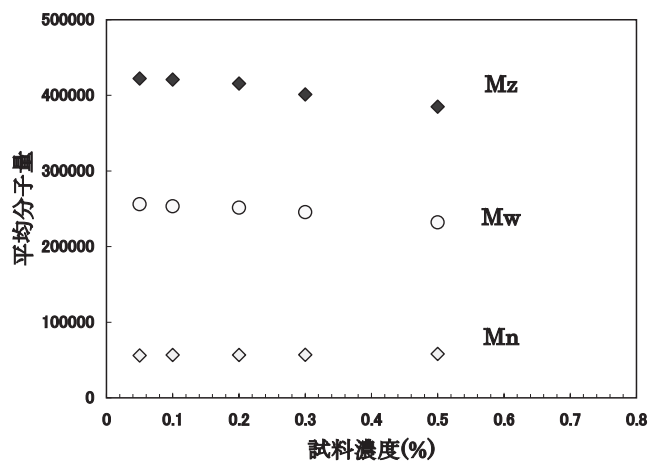


図-23 TSKgel SuperMultiporeHZ-Mによるポリスチレンの分子量の濃度依存性

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-M
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：標準ポリスチレン

(NIST SRM 706：Mw = 258,000)

注入量：15μL

試料濃度：0.5, 1, 2, 3 & 5 g/L

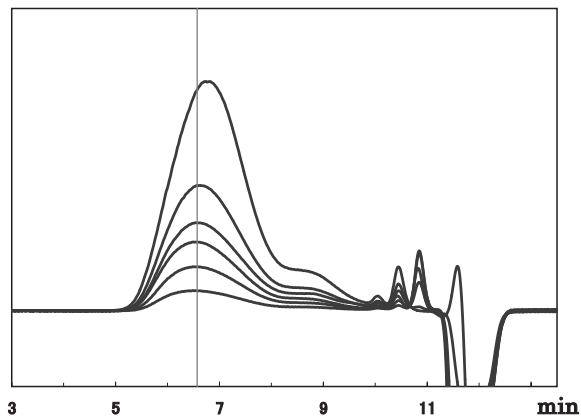


図-24 TSKgel SuperMultiporeHZ-Hによるアクリル樹脂のクロマトグラムの濃度依存性

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-H
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：アクリル樹脂 (M_w：約600,000)

注入量：15μL

試料濃度：0.3, 0.6, 1.2, 2, 3 & 5 g/L

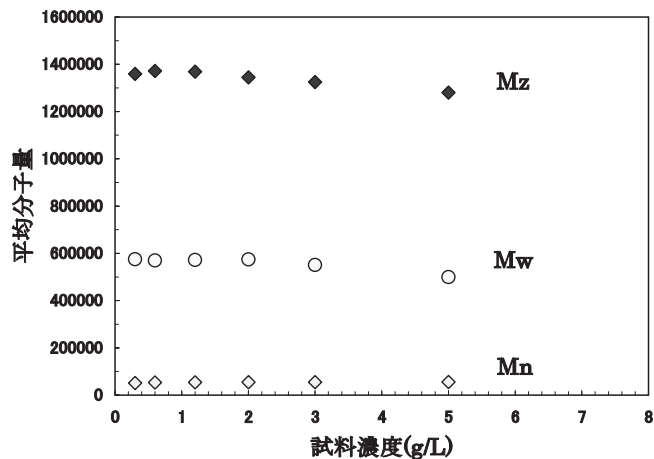


図-25 TSKgel SuperMultiporeHZ-Hによるアクリル樹脂の分子量の濃度依存性

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-H
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

温度：40℃

検出：RI

試料：アクリル樹脂 (M_w：約600,000)

注入量：15μL

試料濃度：0.3, 0.6, 1.2, 2, 3 & 5 g/L

3-7. クロマトグラムの凹凸現象

細孔多分散型SECカラムの最大の特徴は、その細孔特性（細孔構造）にあり、細孔径の異なるカラムを複数本接続したカラム系及び細孔径の異なる充てん剤を混合したミックスベッド型のカラムで観察されたクロマトグラムの凹凸現象が観られないところにあります。

3-7-1. TSKgel SuperMultiporeHZ-N

図-26にTSKgel SuperMultiporeHZ-NとTSKgel SuperHZ（3000+2500+2000）によるフェノール樹脂のクロマトグラムを示します。TSKgel SuperHZシリーズ（B）では、クロマトグラム上に歪みが観られますが、TSKgel SuperMultiporeHZ-N（A）ではこの現象が観察されません。

図-27と28にTSKgel SuperMultiporeHZ-NとTSKgel SuperHZ（3000+2000）による各種フェノール樹脂のクロマトグラムを示します。TSKgel SuperHZ（3000+

2000）を用いた場合（図-28）は、分子量の異なる各種試料のクロマトグラムの歪みが特定の溶出時間に観察されます。一方、TSKgel SuperMultiporeHZ-Nの場合（図-27）は、どの試料もクロマトグラムに歪みが観察されません。

表-4にシリコン樹脂をそれぞれTSKgel SuperMultiporeHZ-Nと市販カラム（4000と2000グレードの接続）の充てん剤のロット（市販カラムは2000グレード）が異なるカラムを用いて測定し得られた平均分子量、多分散度を示します。細孔多分散型充てんカラムであるTSKgel SuperMultiporeHZ-Nは、市販カラムに比べ平均分子量の充てん剤ロット間差が小さいことが分かります。さらに図-29にTSKgel SuperMultiporeHZ-Nによるシリコン樹脂のクロマトグラムを示します。クロマトグラムに顕著な違いは観られずロット間差が小さいことが分かります。

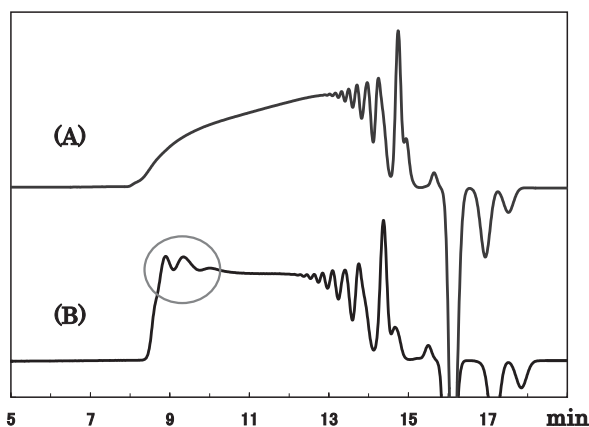


図-26 TSKgel SuperMultiporeHZ-Nと
TSKgel SuperHZによる
フェノール樹脂のクロマトグラム

カラム：(A) TSKgel SuperMultiporeHZ-N
(46 mmID × 15 cm) × 3
(B) TSKgel SuperHZ3000 + 2500 + 2000
(46 mmID × 15 cm) × 3

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：フェノール樹脂（3 g/L）

注入量：10 μ L

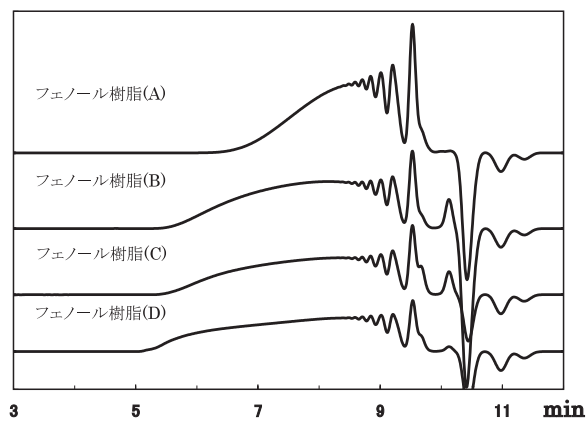


図-27 TSKgel SuperMultiporeHZ-Nによる各種フェノール樹脂のクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-N

(46 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：フェノール樹脂（3 g/L）

注入量：10 μ L

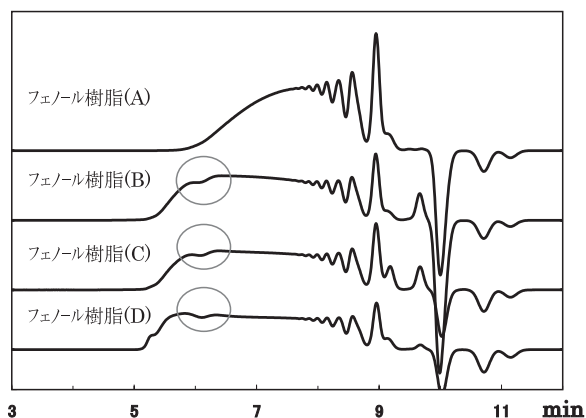


図-28 TSKgel SuperHZカラムによる各種フェノール樹脂のクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperHZ3000 + 2000
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF
流速：0.35 mL/min
検出：RI
温度：40℃
試料：フェノール樹脂 (3 g/L)
注入量：10 μ L

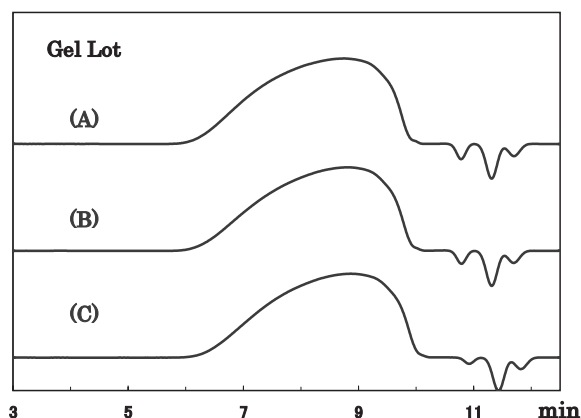


図-29 各種ロット TSKgel SuperMultiporeHZ-Nによるシリコン系樹脂のクロマトグラム

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-N
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF
流速：0.35 mL/min
検出：RI
温度：40℃
試料：シリコン系樹脂 (3 g/L)
注入量：10 μ L

表-4 各種ロットの TSKgel SuperMultiporeHZ-N と市販カラムによるシリコン樹脂の平均分子量

Column (Gel Lot)	平均分子量			多分散度	
	Mw	Mn	Mz	Mz/Mw	Mw/Mn
TSKgel SuperMultiporeHZ-N (A)	3,410	1,340	7,750	2.27	2.54
TSKgel SuperMultiporeHZ-N (B)	3,400	1,340	7,740	2.28	2.54
TSKgel SuperMultiporeHZ-N (C)	3,430	1,350	7,850	2.29	2.54
Ave. (RSD)	3,410 (0.37%)	1,340 (0.35%)	7,780 (0.64%)	2.28 (0.36%)	2.54 (0.00%)
市販カラム (4000 + 2000 グレード) (A)	3,430	1,330	7,640	2.23	2.58
市販カラム (4000 + 2000 グレード) (B)	3,480	1,310	7,990	2.30	2.66
市販カラム (4000 + 2000 グレード) (C)	3,370	1,270	7,850	2.33	2.65
市販カラム (4000 + 2000 グレード) (D)	3,540	1,320	7,710	2.18	2.68
Ave. (RSD)	3,455 (1.81%)	1,310 (1.74%)	7,800 (1.72%)	2.26 (2.60%)	2.64 (1.43%)

カラム：(4.6 mmID × 15 cm) × 2
溶離液：THF
流速：0.35 mL/min
検出：RI (HLC-8220GPC)
温度：40℃
試料：シリコン樹脂 (3 g/L) 10 μ L

3-8-2. TSKgel SuperMultiporeHZ-M

図-30と31にTSKgel SuperMultiporeHZ-MとTSKgel G (4000 + 3000 + 2500 + 2000) H_{XL}およびTSKgel SuperHZ (4000 + 3000 + 2500 + 2000) によるフェノール樹脂のクロマトグラムを示します。TSKgel H_{XL}およびSuperHZにおいては、クロマトグラムの歪みが観察されますが、TSKgel SuperMultiporeHZ-Mではこの現象が観察されません。

図-32に、試料にアクリル樹脂を用いて両グレードによるクロマトグラムを示します。フェノール樹脂同様に、

アクリル樹脂においても従来品ではクロマトグラムに歪みが観察されますが、TSKgel SuperMultiporeHZ-Mではこの現象が観察されません。

図-33に、細孔径の異なる充てん剤の混合比率を最適化したミックスベッドカラムであるTSKgel SuperH_ZMと細孔多分散型充てんカラムTSKgel SuperMultiporeHZ-Mによるフェノール樹脂のクロマトグラムを示します。この様に、充てん剤の混合比率の最適化により細孔特性を改良したミックスベッドカラムにおいても、クロマトグラムに歪みが確認されます。

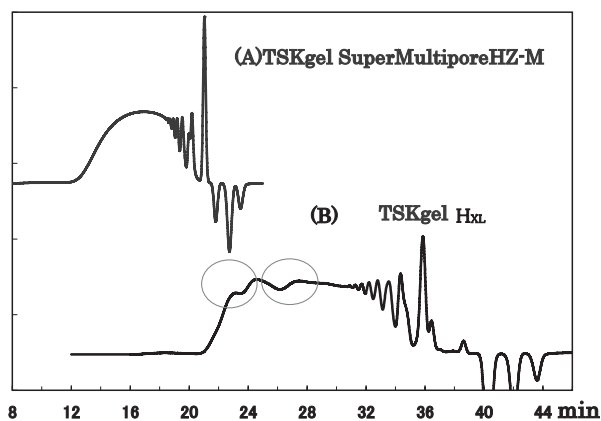


図-30 TSKgel SuperMultiporeHZ-MとTSKgel H_{XL}によるフェノール樹脂のクロマトグラム
カラム：(A) TSKgel SuperMultiporeHZ-M (4.6 mmID × 15 cm) × 4
(B) TSKgel G4000 + 3000 + 2500 + 2000H_{XL} (7.8 mmID × 30 cm) × 4

溶離液：THF

流速：(A) 0.35 mL/min
(B) 1.0 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：フェノール樹脂 (3 g/L)
注入量：(A) 10 μ L
(B) 50 μ L

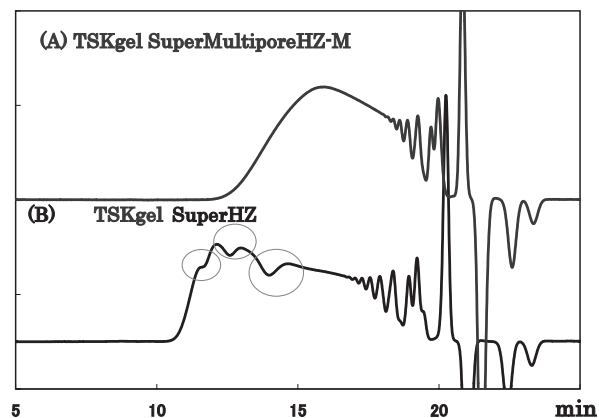


図-31 TSKgel SuperMultiporeHZ-MとTSKgel SuperHZによるフェノール樹脂のクロマトグラム
カラム：(A) TSKgel SuperMultiporeHZ-M (4.6 mmID × 15 cm) × 4
(B) TSKgel SuperHZ4000 + 3000 + 2500 + 2000 (4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：フェノール樹脂 (3 g/L)
注入量：10 μ L

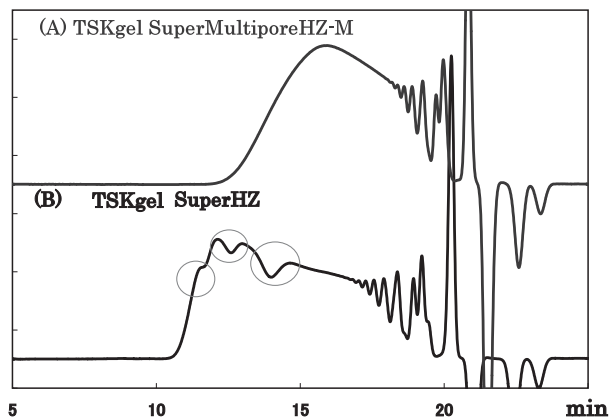


図-32 TSKgel SuperMultiporeHZ-Mと
TSKgel SuperHZによる
アクリル樹脂のクロマトグラム

カラム：(A) TSKgel SuperMultiporeHZ-M
(4.6 mmID × 15 cm) × 4
(B) TSKgel SuperHZ4000 + 3000 + 2500 + 2000
(4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：アクリル樹脂 (3 g/L)
注入量：10 μ L

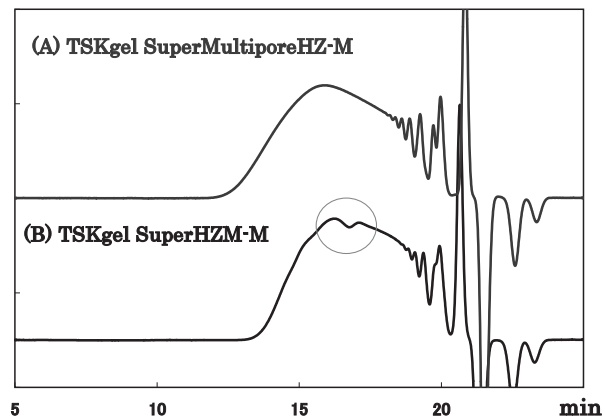


図-33 TSKgel SuperMultiporeHZ-Mと
TSKgel SuperHZM-Mによる
フェノール樹脂のクロマトグラム

カラム：(A) TSKgel SuperMultiporeHZ-M
(4.6 mmID × 15 cm) × 4
(B) TSKgel SuperHZM-M
(4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

検出：RI

温度：40℃

試料：フェノール樹脂 (3 g/L)
注入量：10 μ L

3-8-3. TSKgel SuperMultiporeHZ-H

図-34に、細孔径の異なる充てん剤の混合比率を最適化したミックスベッドカラムであるTSKgel SuperHZM-Hと高分子用である細孔多分散型充てんカラムTSKgel SuperMultiporeHZ-Hによるスチレン-アクリル共重合体のクロマトグラムを示します。

TSKgel SuperHZM-Mと同様に、充てん剤の混合比率の最適化により細孔特性を改良したミックスベッドカラムであるTSKgel SuperHZM-Hにおいても、クロマトグラムに歪みが確認されます。

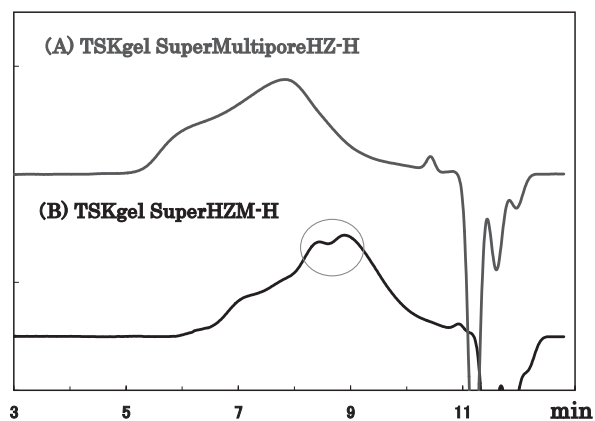


図-34 TSKgel SuperMultiporeHZ-Hと
TSKgel SuperHZM-Hによる
スチレン-アクリル樹脂のクロマトグラム

カラム：(A) TSKgel SuperMultiporeHZ-H
(4.6 mmID × 15 cm) × 2
(B) TSKgel SuperHZM-H
(4.6 mmID × 15 cm) × 2

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

温度：40℃

検出：RI

試料：フェノール樹脂 (3 g/L)

注入量：10 μ L

3-8-4. 他社品との比較

図-35に、TSKgel SuperHZM-Mと同タイプの他社ミックスベッドカラムとTSKgel SuperMultiporeHZ-Mによるフェノール樹脂のクロマトグラムを示します。

図-33と同様にミックスベッドカラムの場合はクロマトグラムに歪みが観察されました。

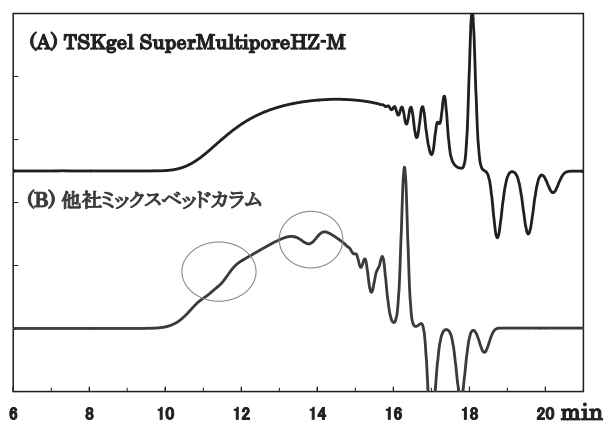


図-35 TSKgel SuperMultiporeHZ-M と
他社ミックスベッドタイプカラムによる
フェノール樹脂のクロマトグラム

カラム：(A) TSKgel SuperMultiporeHZ-M
(4.6 mmID × 25 cm)
(B) 他社ミックスベッドカラム
(4.6 mmID × 25 cm)

溶離液：THF

流速：0.35 mL/min

温度：40℃

検出：RI

試料：フェノール樹脂 (3 g/L)

注入量：10 μ L

4. 応用例

図-36～43に、TSKgel SuperMultiporeHZ-Hを用いて測定した各種ポリマーのクロマトグラムを示しました。

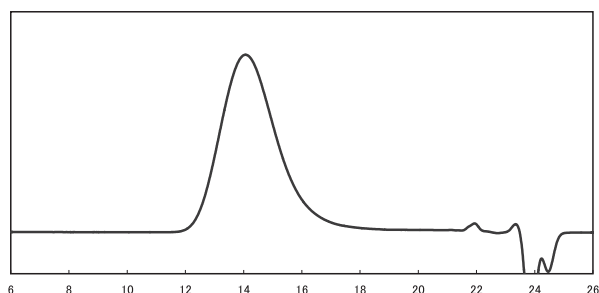


図-36 TSKgel SuperMultiporeHZ-Hによるポリイソブチレンの分離

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-H
(4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF
検出：RI
流速：0.35 mL/min
温度：40℃
注入量：3 g/L、10 μ L

いずれのポリマーも歪みのないスムーズなクロマトグラムが得られました。

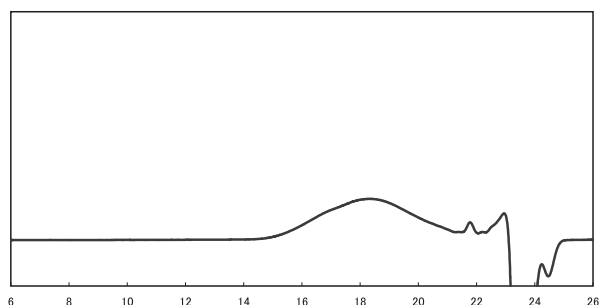


図-37 TSKgel SuperMultiporeHZ-Hによるアクリル樹脂(1)の分離

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-H
(4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF
検出：RI
流速：0.35 mL/min
温度：40℃
注入量：3 g/L、10 μ L

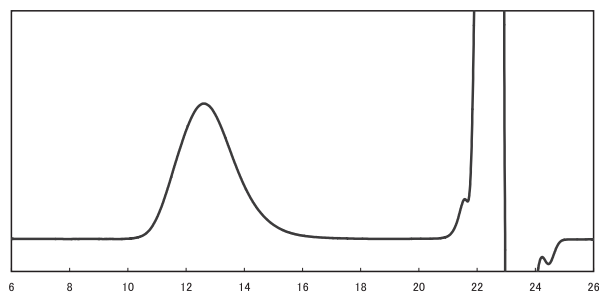


図-38 TSKgel SuperMultiporeHZ-Hによるポリスチレン(NIST SRM 706)の分離

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-H
(4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF
検出：RI
流速：0.35 mL/min
温度：40℃
注入量：3 g/L、10 μ L

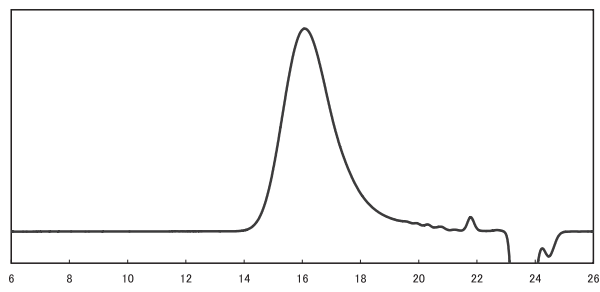


図-39 TSKgel SuperMultiporeHZ-Hによるポリブタジエンの分離

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-H
(4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF
検出：RI
流速：0.35 mL/min
温度：40℃
注入量：3 g/L、10 μ L

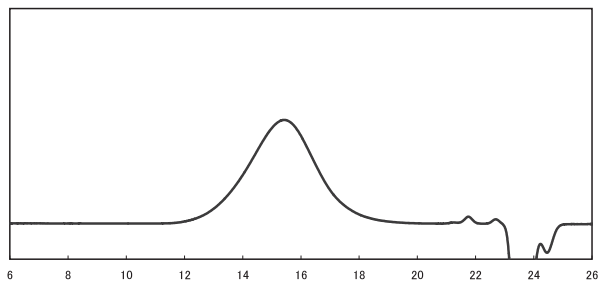


図-40 TSKgel SuperMultiporeHZ-Hによるポリビニル
 クロライドの分離

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-H
 (4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF
 検出：RI
 流速：0.35 mL/min
 温度：40℃
 注入量：3 g/L、10 μ L

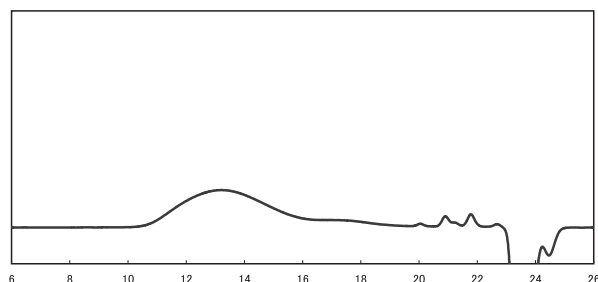


図-41 TSKgel SuperMultiporeHZ-Hによるポリカーボ
 ネートの分離

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-H
 (4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF
 検出：RI
 流速：0.35 mL/min
 温度：40℃
 注入量：3 g/L、10 μ L

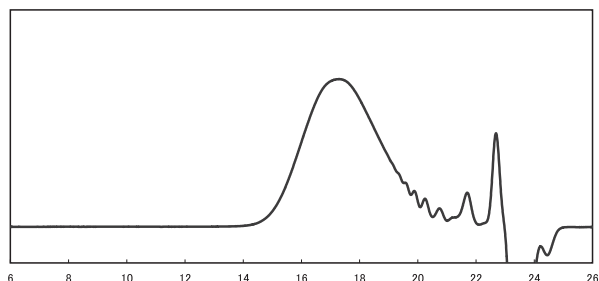


図-42 TSKgel SuperMultiporeHZ-Hによるエポキシ樹脂
 の分離

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-H
 (4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF
 検出：RI
 流速：0.35 mL/min
 温度：40℃
 注入量：3 g/L、10 μ L

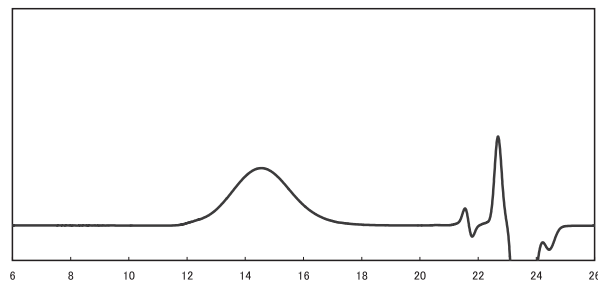


図-43 TSKgel SuperMultiporeHZ-Hによるアクリル樹脂
 (2) の分離

カラム：TSKgel SuperMultiporeHZ-H
 (4.6 mmID × 15 cm) × 4

溶離液：THF
 検出：RI
 流速：0.35 mL/min
 温度：40℃
 注入量：3 g/L、10 μ L

5. おわりに

TSKgel SuperMultiporeHZシリーズは、有機溶媒系SEC用の細孔多分散型セミマイクロカラムであり、理想的なクロマトグラムが得ることが可能です。またTSKgel MultiporeHXL-Mの特性を維持した上で、単分散微粒子充填剤による高速分析及び省溶媒セミマイクロ化を実現しました。ご使用に当たっては、高い再現性と、セミマイクロカラムにも対応している高速GPC装置HLC-8320GPCとの組合せを推奨致します。

(参考文献)

- 1) M.Nagata,T.Kato,H.Furutani,J.Liq.Chrom & Rel.Technol.21 (10) 1471-1484 (1998)



TOSOH

東ソー株式会社 バイオサイエンス事業部

東京本社 営業部 ☎(03) 5427-5180 〒105-8623 東京都港区芝3-8-2
大阪支店 バイオサイエンス ☎(06) 6344-3857 〒530-0004 大阪市北区堂島浜1-2-6
名古屋支店 バイオサイエンス ☎(052) 211-5730 〒460-0003 名古屋市中区錦1-17-13
福岡支店 ☎(092) 781-0481 〒810-0001 福岡市中央区天神1-13-2
仙台支店 ☎(022) 266-2341 〒980-0014 仙台市青葉区本町1-11-1
山口営業所 ☎(0834) 63-9888 〒746-8501 山口県周南市開成町4560
カスタマーサポートセンター ☎(0467) 76-5384 〒252-1123 神奈川県綾瀬市早川2743-1

お問い合わせe-mail tskgel@tosoh.co.jp

バイオサイエンス事業部ホームページ <http://www.tosoh.co.jp/science/>

東ソーHLCデータベース <http://www2.tosoh.co.jp/hlc/hlcdb.nsf/StartJ?OpenForm>



このパンフレットは、再生紙を使用し、大豆油インクで印刷しています。

5801SB-品番994020A