TOSOH

SEPARATION REPORT

超高速高性能セミミクロGPC用充填カラム TSK−GEL Hタイプ SuperHシリーズについて

——目　　次——

	ページ
1．はじめに	1
2．特徴	1
3．基本的性質	3
3−1．分離性能	3
3−2．理論段高さ（HETP）の流速依存性	4
3−2−1．低分子試料のHETPの流速依存性	4
3−2−2．高分子試料のHETPの流速依存性	5
3−3．ピーク検出感度	8
3−4．溶媒交換性	10
3−5．試料量	13
3−5−1．試料濃度	13
3−5−2．試料注入量	14
3−6．分子鎖切断	17
3−7．カラム測定温度	19
3−8．ハードウェア（システム）の最適化	20
3−8−1．検出器での広がり	20
3−8−2．カラムと検出器及び試料注入器における広がり	22
3−8−3．カラムとカラムの接続での広がり	23
3−8−4．その他の部分での広がり	23
3−9．ミックスカラム（リニアタイプ）	24
4．応用例	24
5．おわりに	33

東ソー株式会社

1．はじめに

高分子科学の発展とともに、多種多様の新しい高分子物質が創出され、工業的に生産された製品が多方面で活用されている現在では、生産された高分子物質の特性を充分に把握することは用途開発、品質管理など、また新規高分子物質を開発する上でも重要なことです。

高分子物質の特性の中でも特に、平均分子量や分子量分布特性の知見を得る重要性は言うまでもないことです。従来より、平均分子量や分子量分布測定法としては、沸点上昇法、光散乱法、浸透圧法、粘度法および超遠心法などの絶対法が使用されておりますが、現在では、これらの方法に変わる比較的簡便で短時間に、かつ再現性が良好などの理由により液体クロマトグラフィーの一つであるサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）法が広く普及しています。

分子の大きさに基づいて分離を行うSEC法としては、生体高分子分野で多糖類ゲルを用いてゲルろ過クロマトグラフィー（GFC）として行なわれ、一方合成高分子の分析には、1964年にJ.C.Moore[1]が架橋ポリスチレンゲルを用いた有機溶媒系ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）を適用して以来、急速に発展し今日に至っています。

当社は、1971年に有機溶媒系GPC用充填カラムTSK－GEL　Sタイプを開発・商品化して以来、表－1に示す様に絶えず高性能化、高速化を推進してきています。

1992年には、耐久性・耐溶媒交換性のさらに優れたTSK－GEL　Hタイプ　HRシリーズ（以下H_{HR}シリーズ）を開発し、今回、超高速高性能セミミクロGPCカラムとして、H_{HR}シリーズの基材を微粒子化し、超高性能化および高耐久性を実現し、さらに、環境問題に対応した省溶媒型有機溶媒系GPC用充填カラム　TSK－GEL　Hタイプ　SuperHシリーズ（以下SuperHシリーズ）を開発しました。

ここでは、TSK－GEL　SuperHシリーズの特徴、基本的性質並びに測定応用例について紹介します。

2．特徴

TSK－GEL　SuperHシリーズは、TSK－GEL　H_{HR}シリーズの基材を3μmに微粒子化した充填剤が、高度の充填技術で6.0mmI.D.×15cmのステンレスカラムに充填されたものです。

したがって、SuperHシリーズはH_{HR}シリーズと同様の細孔特性を保持し、各種溶媒への交換が容易に行なえ、さらに単位長さ当たりの理論段数がH_{HR}シリーズの2倍に向上しています。

この結果として、SuperHシリーズは次の様な特徴を有しています。

(1) 従来のH_{HR}シリーズやH_{XL}シリーズと同等の分離性能が1/2の時間で達成できる。

(2) 超高性能化されたセミミクロカラムなので、相対的感度が従来品に比べ3～4倍に向上する。

(3) 溶媒消費量は、従来の1/3に低下しており、高価な溶媒のランニングコストおよび廃液処理コストの低減化などに大きく寄与できる。

(4) 充填剤が微粒子化されているので、分離性能の測定流速依存性が非常に小さく、特に高流速領域での分離性能低下がほとんどない。

(5) 耐溶媒交換性は、H_{HR}シリーズ同様の性能を有しており、各種の有機溶媒への交換が可能で安定性、耐久性に優れている。

(6) 較正曲線における直線性に優れたミックスカラムを4グレード揃え、試料の分子量および分子量分布に応じたカラムの選択が可能となり、さらに効率的な分析が行なえる。

表－2にSuperHシリーズとH_{HR}シリーズの性能の比較を示します。また、図－1，図－2に、THF溶媒における標準ポリスチレンを使用して測定したTSK－GEL SuperHシリーズの較正曲線を示します。

表－1　TSK－GEL　有機溶媒系GPC用充填カラムの開発・商品化のあゆみ

歴年	商品名	カラム長さ (cm)	粒子径 (μm)	理論段数 (段／30cm)
1971 (昭和46年)	TSK-GEL Sタイプ	120	40	1,500
1972 (昭和47年)	TSK-GEL Hタイプ	60	10 13	8,000 6,000
1983 (昭和58年)	TSK-GEL H_{XL}シリーズ	30	5 13	16,000 8,000
1987 (昭和62年)	TSK-GEL H_{XL}新シリーズ	30	5 10	16,000 14,000
1992 (平成4年)	TSK-GEL H_{HR}シリーズ	30	5 13	16,000 8,000
1993 (平成5年)	TSK-GEL SuperHシリーズ	15	3	32,000

表－2　TSK－GEL　SuperHシリーズとH_{HR}シリーズの性能の比較

SuperHシリーズ			H_{HR}シリーズ		
グレード	粒子径 (μm)	保証理論段数 (TP/15cm)	グレード	粒子径 (μm)	保証理論段数 (TP/30cm)
SuperH1000	3	16,000	$G1000H_{HR}$	5	16,000
SuperH2000	3	16,000	$G2000H_{HR}$	5	16,000
SuperH2500	3	16,000	$G2500H_{HR}$	5	16,000
SuperH3000	3	16,000	$G3000H_{HR}$	5	16,000
SuperH4000	3	16,000	$G4000H_{HR}$	5	16,000
SuperH5000	3	16,000	$G5000H_{HR}$	5	16,000
SuperH6000	5	10,000	$G6000H_{HR}$	5	16,000
SuperH7000	5	10,000	$G7000H_{HR}$	5	16,000
SuperHM－L	3	16,000	GMH_{HR}－L	5	16,000
SuperHM－N	3	16,000	GMH_{HR}－N	5	16,000
SuperHM－M	3	16,000	GMH_{HR}－M	5	16,000
SuperHM－H	3	16,000	GMH_{HR}－H	5	16,000

理論段数測定条件

カラム；SuperH（6.0mmI.D.×15cm）

H_{HR}（7.8mmI.D.×30cm）

溶離液；テトラヒドロフラン（THF）

流速　；SuperH（0.6mℓ／min）

H_{HR}（1.0mℓ／min）

温度　；25℃

検出　；UV（254nm）

試料　；SuperH1000（p－ヒドロキシベンジルアルコール）

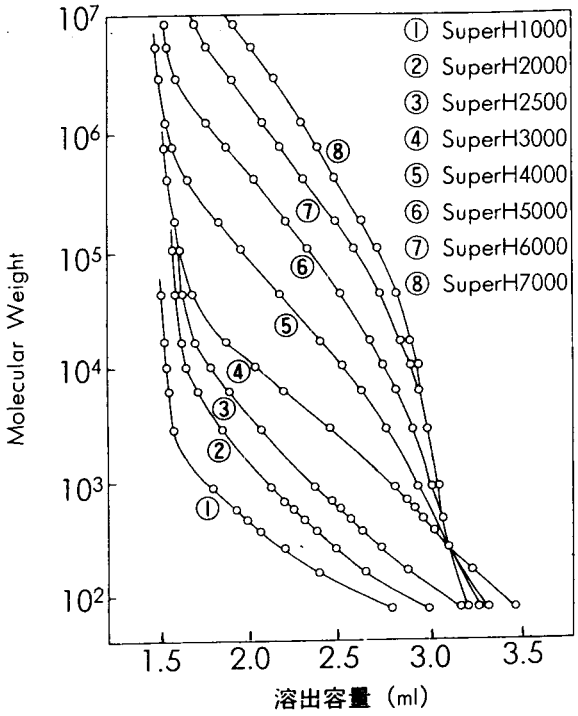
SuperH2000～7000及びSuperHM（ジシクロヘキシルフタレート）

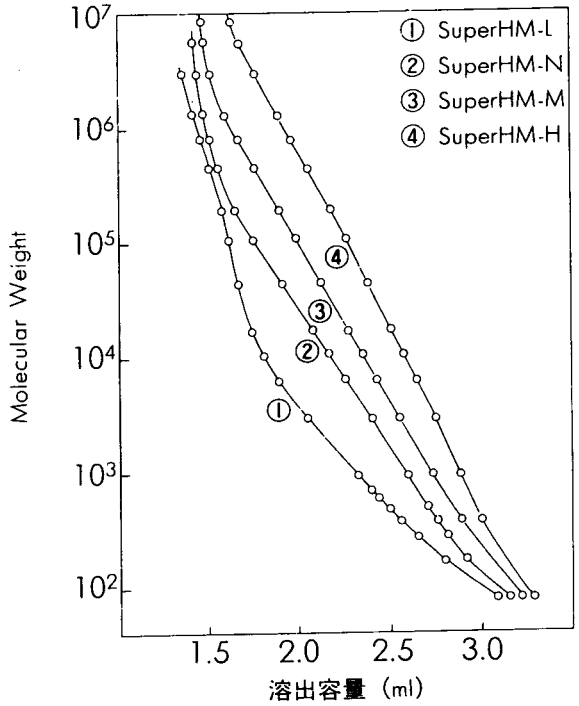
$G1000H_{HR}$～$G2500H_{HR}$（ベンゼン）

$G3000H_{HR}$，$G4000H_{HR}$，GMH_{HR}－L及び－M（n－ブチルベンゼン）

$G5000H_{HR}$～$G7000H_{HR}$，GMH_{HR}－M及び－H（ジシクロヘキシルフタレート）

カラム：TSK-GEL SuperHシリーズ 6.0mmI.D×15cm
溶離液：THF
流　速：0.6ml/min
温　度：25℃
検　出：UV(254nm)
試　料：標準ポリスチレン



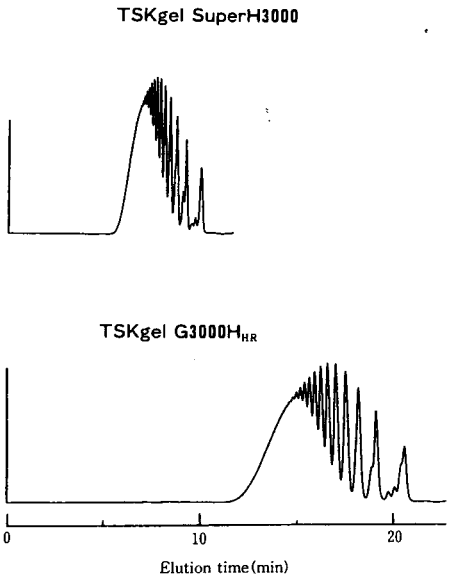


3．基本的性質

3－1．分離性能

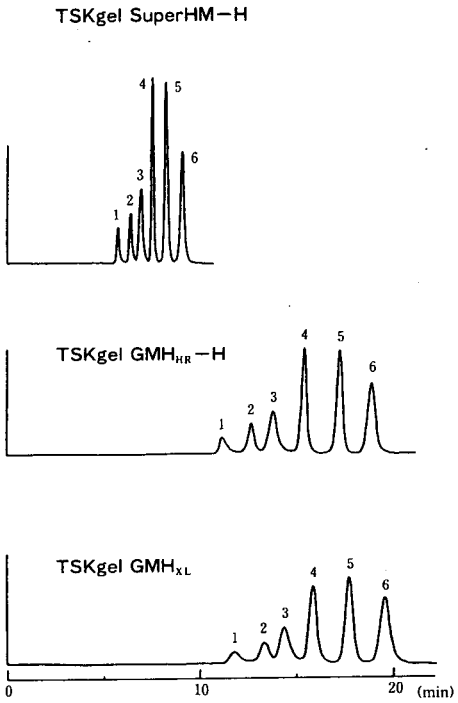
表－2に示す様にSuperH1000～SuperH5000、SuperHM－L、SuperHM－N、SuperHM－M及びSuperHM－Hの充填剤の粒子径は、従来のH_{HR}シリーズの充填剤の粒子径5μmから3μmに微粒子化し、理論段数は単位長さ当たりでH_{HR}シリーズの2倍を達成しています。その結果、SuperHシリーズは、H_{HR}シリーズの分離性能を従来の半分の分析時間で達成することができました。

図－3にSuperH3000とG3000H_{HR}によるエポキシ樹脂の分離クロマトグラムの比較を、図－4にはSuperHM－HとGMH_{HR}－H、GMH_{XL}による標準ポリスチレン混合試料の分離クロマトグラムの比較を示します。SuperHシリーズは、従来のH_{HR}及びH_{XL}シリーズの分離能を半分の分析時間で達成していることがわかります。



図－3　TSKgel　SuperH3000とTSKgel　G3000H_{HR}によるエポキシ樹脂の分離

カラム；TSKgel　SuperH3000（6.0mm I.D.×15cm×2）
　　TSKgel　G3000H_{HR}（7.8mm I.D.×30cm×2）
溶離液；THF
流速　；SuperH3000（0.6mℓ／min）
　　G3000H_{HR}（1.0mℓ／min）
温度　；25℃
検出　；UV（254nm）
試料　；エポキシ樹脂



図－4　TSKgel　SuperHM－Hと従来カラムによるポリスチレン混合物の分離

カラム；TSKgel　SuperHM－H
　　（6.0mm I.D.×15cm×2）
　　TSKgel　GMH_{HR}－H，GMH_{XL}
　　（共に7.8mm I.D.×30cm×2）
溶離液；THF
流速　；SuperHM－H（0.6mℓ／min）
　　GMH_{HR}－H，GMH_{XL}（1.0mℓ／min）
温度　；25℃
検出　；UV（254nm）
試料　；標準ポリスチレン
1．MW 8,420,000　2．MW 1,260,000　3．MW 422,000
4．MW 107,000　5．MW 16,700　6．MW 2,800

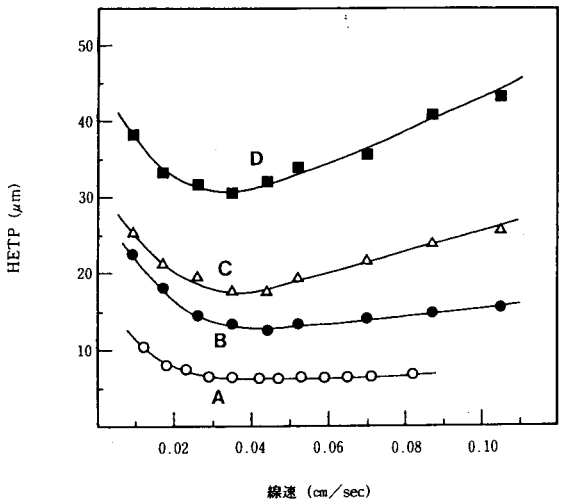
3－2．理論段高さ（HETP）の流速依存性

3－2－1．低分子試料のHETPの流速依存性

測定流速の理論段高さ（HETP）への影響は、充填剤の粒子径、試料の種類・分子サイズ、溶離液の種類・粘度及び測定温度などに大きく依存します。

試料にフタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）を用いて、SuperHM－Hと従来カラムとのHETPの測定流速依存性の比較を図－5に、図－6には、SuperH2500（試料：DCHP）とG2500H_{XL}及びG2500H_{HR}（試料：ベンゼン）とのHETPの測定流速依存性の比較を示します。

この様に、充填剤の粒子径が小さいほどHETPの測定流速依存性が小さくなることがわかります。特に、従来のカラムでは高流速領域（線速：0.045cm／sec，流速：1.2mℓ／min以上の領域）での依存性は大きくなっていますが、充填剤が微粒子化されたSuperHカラムでは、HETPの流速依存性が非常に小さいので、DCHPなどの様な低分子試料を測定する場合は、測定流速を高める（線速：0.07cm／sec，流速：1.2mℓ／min）ことによる分析時間の短縮化が図れます。

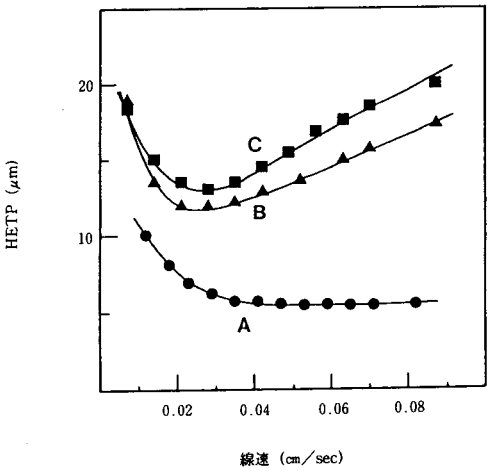


図－5　SuperH カラムと従来品による線流速と HETP の関係

カラム；A. TSKgel SuperHM－H　6 mm I.D.×15cm
B. TSKgel GMH_{HR}－H　7.8mm I.D.×30cm
C. TSKgel GMH_{XL}　7.8mm I.D.×30cm
D. TSKgel GMH_{HR}－H(S)　7.8mm I.D.×30cm

溶離液；THF　温度　；25℃　検出　；UV（254nm）

試料　；フタル酸ジシクロヘキシル（DCHP）（0.1%）
A. 3 μℓ　B,C,D. 20μℓ



図－6　SuperH カラムと従来品による線流速と HETP の関係

カラム；A. TSKgel SuperH2500　6 mm I.D.×15cm
B. TSKgel G2500H_{HR}　7.8mm I.D.×30cm
C. TSKgel G2500H_{XL}　7.8mm I.D.×30cm

溶離液；THF

温度　；25℃

検出　；UV（254nm）

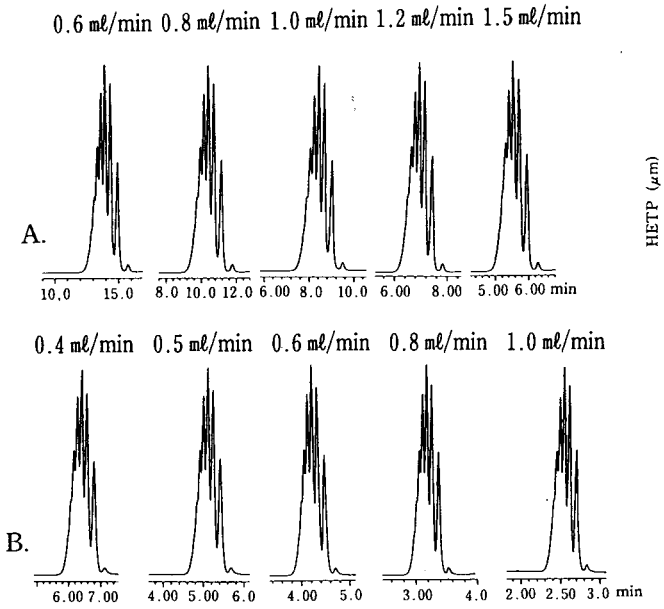
試料　；A. DCHP（0.1%），3 μℓ
B. C. ベンゼン（0.1%），20μℓ

図－7にSuperH2500とG2500H_{XL}における標準ポリスチレンA－500の分離クロマトグラムと流速の関係を示します。この様にA－500などの低分子試料においては、SuperH2500では、分離能の流速依存性がほとんど認められず、高流速領域でも高分離能を保持しています。一方、G2500H_{XL}では、流速が高くなるにしたがって分離能が低下しています。

3－2－2．高分子試料のHETPの流速依存性

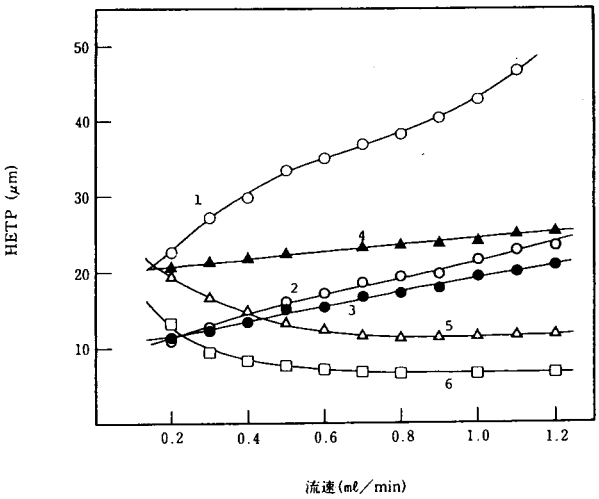
図－8では、試料に標準ポリスチレンを用いた時のSuperHM－HにおけるHETPの流速依存性を示しています。

低分子試料では、HETPの高流速領域での流速依存性が認められませんでしたが、高分子試料では、流速が高くなるほどHETPは大きくなり、流速依存性が確認されます。特に、高分子になるほどこの影響は大きくなります。



図－7　TSKgel　SuperH2500および G2500H_{XL}における標準ポリスチレンの分離の流速依存性

カラム；A. TSKgel　G2500H_{XL}　7.8mm I.D.×30cm
　　B. TSKgel　SuperH2500　6 mm I.D.×15cm
溶離液；THF
温度　；25℃
検出　；UV（254nm）
試料　；標準ポリスチレン　A－500（0.1%），10μℓ



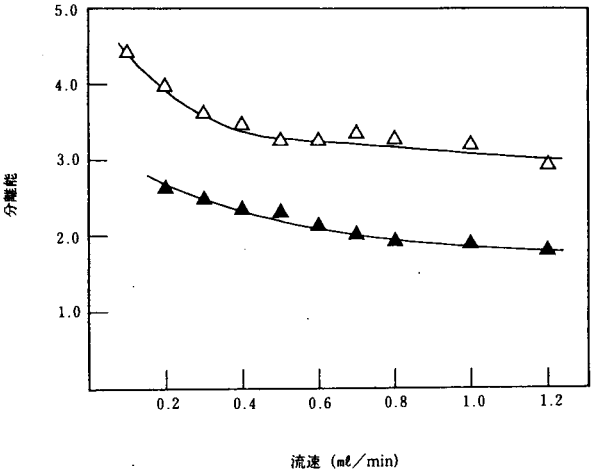
図－8　TSKgel　SuperHM－H による各分子量における流速と HETP の関係

カラム；TSKgel　SuperHM－H　6 mm I.D.×15cm
溶離液；THF
温度　；25℃
検出　；UV（254 nm）
試料　；標準ポリスチレン
　1．MW 1,260,000（○）
　2．MW 107,000（○）　3．MW 16,700（●）
　4．MW 2,800（▲）　5．MW 500（△）
　6．DCHP（□）

図－9にSuperHM－Hにおける標準ポリスチレンの分離能と流速の関係を示します。分離能の流速依存性が認められ、流速が高くなるほど分離能の低下が生じています。この様に高分子試料を分析する場合は、低流速ほど高分離能が得られます。

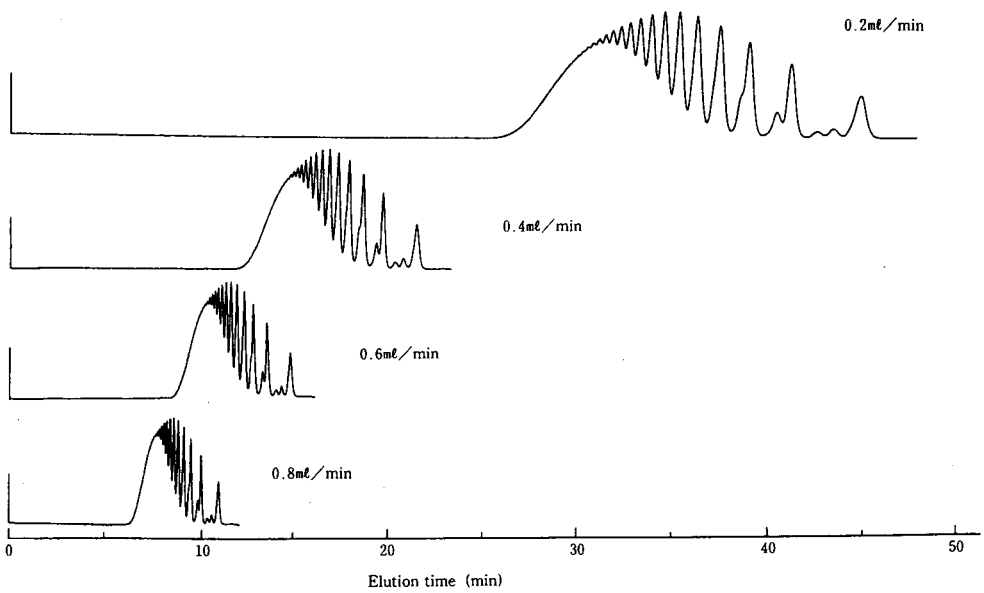
図－10にSuperHカラムにおけるエポキシ樹脂の分離クロマトグラムの流速依存性を、図－11には、SuperHM－Hにおける標準ポリスチレンの分離クロマトグラムの流速依存性を示します。SuperHカラムでは、従来のH_{HR}やH_{XL}シリーズに比べ分離能の流速依存性は小さくなっており高流速分析が可能ですが、高分子試料を分析する場合は、低流速の方が高分離能が得られます。

したがって、SuperHシリーズで高分子試料を分析する場合の流速は、0.3～0.6mℓ／min（従来のH_{HR}やH_{XL}シリーズの0.5～1.0mℓ／minに相当）が、オリゴマーや低分子試料を分析する場合は、0.6mℓ／min程度の流速が適正と言えます。



図－9　TSKgel　SuperHM－Hによる標準ポリスチレンの分離における流速依存性

カラム；TSKgel SuperHM－H　6㎜I.D.×15cm×2
溶離液；THF
温度　；25℃
検出　；UV（254 nm）
試料　；標準ポリスチレン
分離能；△：F－550（0.02%）／F－80（0.022%）
▲：F－40（0.035%）／F－10（0.05%）
F－550（MW：5,480,000）
F－80（MW：706,000）
F－40（MW：422,000）
F－10（MW：107,000）



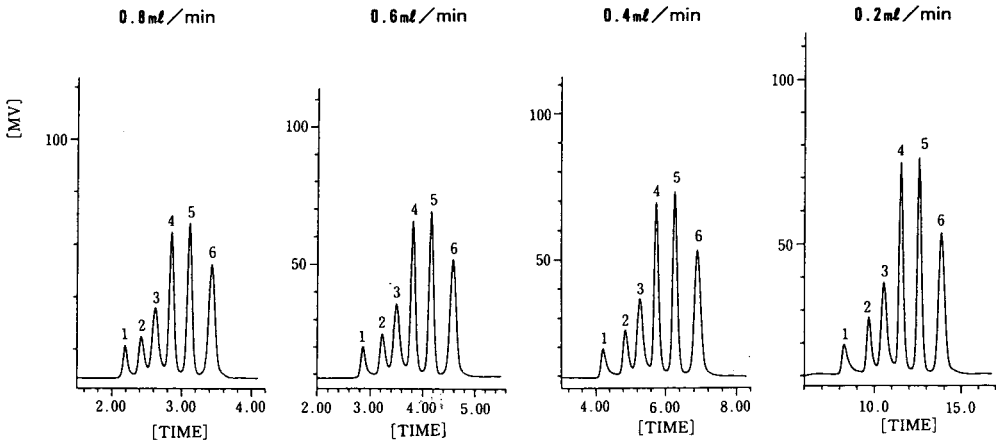
図－10　SuperHカラムによるエポキシ樹脂の分離の流速依存性

カラム；TSKgel SuperH3000×2＋TSKgel Super-H2500

6 mm I.D.×15cm×3

溶離液；THF　温度　；25℃　検出　；UV (254nm)

試料　；エピコート1004 (0.1%)，10μℓ



図－11　TSKgel　SuperHM－Hにおける標準ポリスチレンの分離の測定流速依存性

カラム；TSKgel　SuperHM－H　6 mm I.D.×15cm

溶離液；THF　温度　；25℃　検出　；UV (254nm)

試料　；標準ポリスチレン

1．MW 8,420,000　2．MW 1,260,000　3．MW 422,000

4．MW 107,000　5．MW 16,700　6．MW 2,800

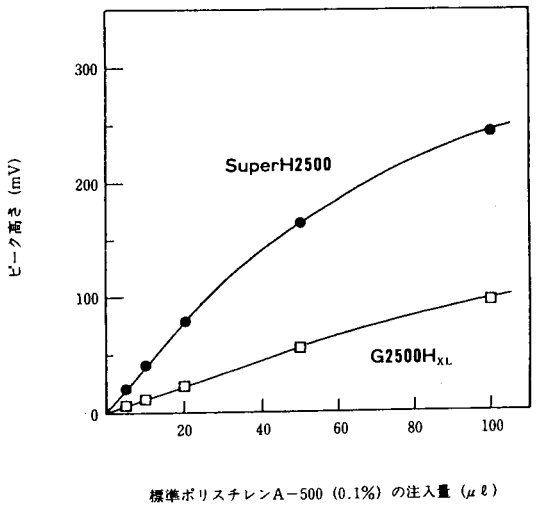
3－3．ピーク検出感度

SuperHシリーズのカラムサイズは、従来のH_{HR}やH_{XL}シリーズの7.8mmI.D.×30cmから6.0mmI.D.×15cmにセミミクロ化し、超高性能化を達成したカラムです。その結果、SuperHカラムは、従来のH_{HR}やH_{XL}シリーズカラムに比べて試料ピークの検出感度が相対的に高くなっております。

図－12にSuperH2500と$G2500H_{XL}$における標準ポリスチレンA－500のピーク高さと試料注入量の関係を、図－13にはSuperHM－HとGMH_{HR}－Hによるポリスチレンのピーク高さと注入量の関係を示します。

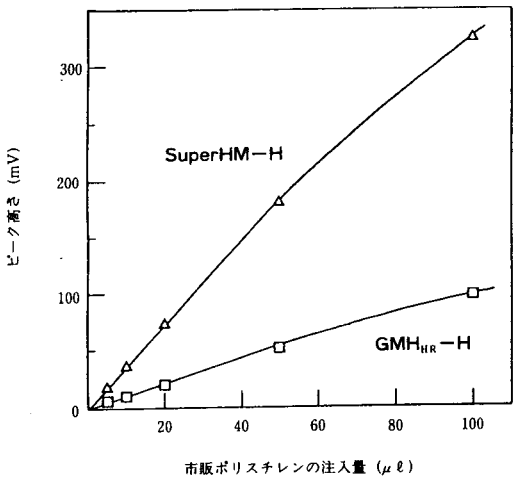
図－14にSuperH2500と$G2500H_{XL}$における標準ポリスチレンA－500のクロマトグラムの比較を、図－15,図－16には、SuperHM－HとGMH_{HR}－H及びGMH_{XL}による標準ポリスチレン混合物、市販ポリスチレンの分離クロマトグラムの比較を示します。

この様に、SuperHカラムは従来カラムに比べ相対的に検出感度が3～4倍に向上していることがわかります。すなわち、試料注入量(絶対負荷量)を従来に比べ1/3～1/4に減少させることが出来ます。



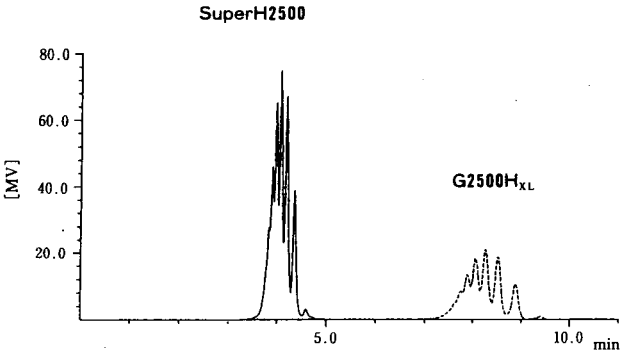
図－12　TSKgel　SuperH2500と$G2500H_{XL}$によるポリスチレンの注入量とピーク高さの関係

カラム：TSKgel　SuperH2500 (6.0mm I.D.×15cm×2)
　　$G2500H_{XL}$ (7.8mm I.D.×30cm×2)
溶離液：THF
流速　：TSKgel　SuperH2500 (0.6mℓ/min)
　　TSKgel　$G2500H_{XL}$ (1.0mℓ/min)
試料　：標準ポリスチレン　A－500



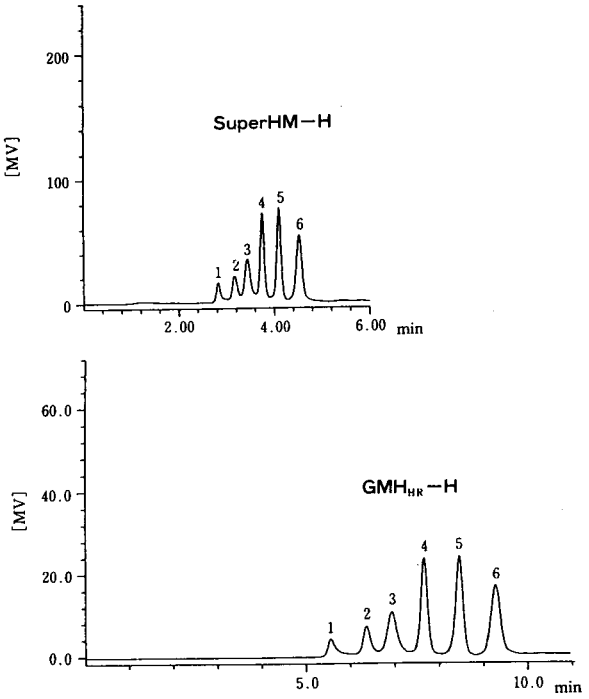
図－13　TSKgel　SuperHM－HとGMH_{HR}－Hによるポリスチレンの注入量とピーク高さの関係

カラム：TSKgel　SuperHM－H
　　(6.0mm I.D.×15cm×2)
　　GMH_{HR}－H (7.8mm I.D.×30cm×2)
溶離液：THF
流速　：TSKgel SuperHM－H (0.6mℓ/min)
　　TSKgel GMH_{HR}－H (1.0mℓ/min)
試料　：市販ポリスチレン (0.5%)



図－14　TSKgel　SuperH2500と従来品（G2500H$_{XL}$）による標準ポリスチレン（A－500）のピーク高さの比較

カラム；TSKgel SuperH2500　6 mm I.D.×15cm
　　TSKgel G2500H$_{XL}$　7.8mm I.D.×30cm
溶離液；THF
流速　；TSKgel SuperH2500　：0.6mℓ／min
　　TSKgel G2500H$_{XL}$　：1.0mℓ／min
温度　；25℃
検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレン（A－500），0.1%，10μℓ



図－15　TSKgel　SuperHM－HとGMH$_{HR}$－Hによる標準ポリスチレンの分離

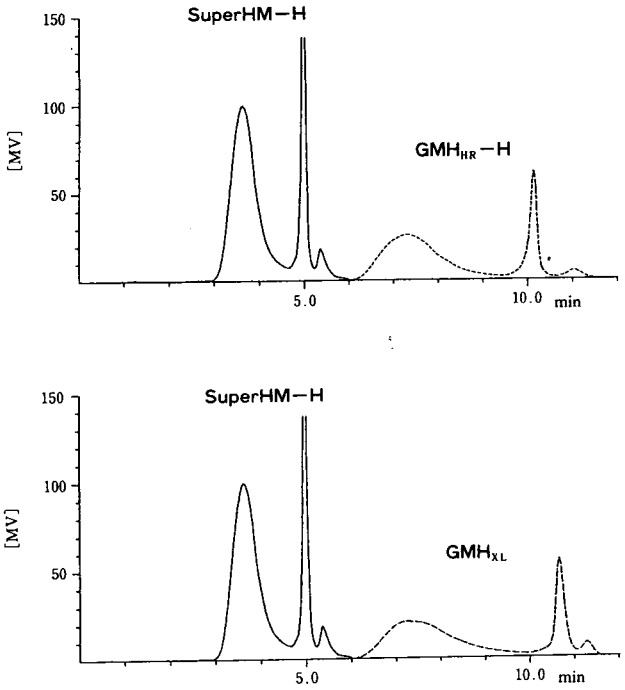
カラム；TSKgel SuperHM－H　6 mm I.D.×15cm
　　TSKgel GMH$_{HR}$－H　7.8mm I.D.×30cm
溶離液；THF
流速　；TSKgel SuperHM－H　：0.6mℓ／min
　　TSKgel GMH$_{HR}$－H　：1.0mℓ／min
温度　；25℃
検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレン（10μℓ）

1．MW 8,420,000（0.02%）
2．MW 1,260,000（0.035%）
3．MW 422,000（0.06%）
4．MW 107,000（0.09%）
5．MW 16,700（0.1%）
6．MW 2,800（0.1%）

3－4．溶媒交換性

SuperHシリーズは、H_{HR}シリーズの充填基材と同一のものを微粒子化しておりますので充填剤の各種溶媒での膨潤・収縮度はH_{HR}シリーズと同等と考えられます。

表－3にTSKgel SuperH2000とG2000H_{HR}及びG2000H_{XL}の各種有機溶媒中での膨潤・収縮特性の比較を示します。このデータより、表－4に示すほとんどの有機溶媒に出荷溶媒であるTHFから溶媒交換が可能であることがわかります。



図－16　TSKgel SuperHM－Hと従来品による市販ポリスチレンのピーク高さの比較

カラム；TSKgel SuperHM－H　6㎜I.D.×15cm
TSKgel GMH$_{HR}$－H, TSKgel GMH$_{XL}$
共に7.8㎜I.D.×30cm

溶離液；THF

流速　；TSKgel SuperHM－H　：0.6mℓ／min
その他：1.0mℓ／min

温度　；25℃

検出　；UV(254nm)

試料　；市販ポリスチレン（0.25%），20μℓ

表－3　TSKgel SuperH2000とG2000H_{HR}、G2000H_{XL}の膨潤・収縮特性の比較

溶　媒	膨潤・収縮度		
	SuperH2000	G2000H_{HR}	G2000H_{XL}
トルエン	1.00	1.01	1.06
ベンゼン	1.01	1.00	——
THF	1.00	1.00	1.00
ジメチルホルムアミド（DMF）	1.00	0.99	0.86
アセトン	0.99	0.99	0.86
メタノール（MeOH）	0.98	0.98	0.67
THF／水＝1／1	0.97	0.98	——
MeOH／水＝1／1	0.92	0.93	——
水	0.85	0.86	0.52

※THFでの膨潤体積を1.00として、各種有機溶媒での膨潤・収縮度。

表－4　TSK－GEL SuperHシリーズの溶媒交換可能な溶媒

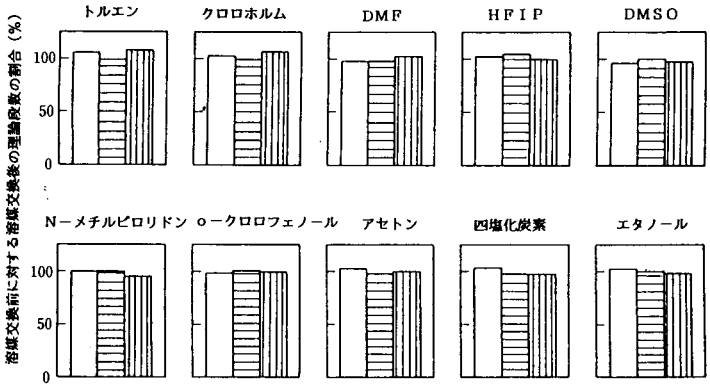
トルエン、キシレン、クロロホルム($CHCl_3$)、ベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジオキサン、N－メチルピロリドン(NMP)、m－クレゾール／$CHCl_3$、キノリン、メチルエチルケトン（MEK)、o－ジクロロベンゼン(ODCB)、トリクロロベンゼン（TCB)、ヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)、HFIP／$CHCl_3$、o－クロロフェノール(OCP)、OCP／$CHCl_3$、ピリジン、四塩化炭素、酢酸エチル、メタノール(MeOH)、MeOH／$CHCl_3$、THF／MeOH、アセトン、エタノール、ジメチルアセトアミド、n－ヘキサン、ドデカン、1－クロロナフタレン、FC－113、トリクロロエタン

図－17に、SuperHカラム(SuperH2000, SuperH3000及びSuperHM－H)をTHF溶媒から直接、各種の有機溶媒（トルエンからエタノールまで）に交換し、溶媒交換開始時のTHFでの理論段数に対する、交換後のTHFでの理論段数の割合の変化を示します。溶媒交換は、THFから直接、各種有機溶媒に交換し、その溶媒で１週間放置後、再びTHFに交換してから、次の新しい有機溶媒に交換していく方法を採用しています。すなわち、この試験方法では、各種の有機溶媒へ連続で交換していく時のカラムの充填性（カラム効率）の変化を観察しているものです。

これらの結果から、いづれのSuperHカラムおいても、あらゆる有機溶媒への交換後の理論段数変化がないことより、SuperHシリーズは、TSK－GEL H_{HR}シリーズと同様に溶媒交換性及び溶媒互換性に優れ、安定性・耐久性の高いカラムであることがわかります。

図－18に、SuperH2500による各種有機溶媒（THF, $CHCl_3$, DMF及びCCl_4)での標準ポリスチレン混合物の分離クロマトグラムの比較を、図－19には、SuperHM－Hによる各種有機溶媒での標準ポリスチレン混合物の分離クロマトグラムの比較を示します。

DMF溶媒については、充填剤と標準ポリスチレンの相互作用のため[2)]、THFや$CHCl_3$の良溶媒よりも標準ポリスチレンの溶出容量が大きくなっております。特に、低分子用グレードであるSuperH2500では、この影響が顕著です。この様な場合は、標準試料として充填剤との相互作用が小さいポリエチレンオキシド（PEO）の使用が推奨されます。



図－17　TSK－GEL　SuperHシリーズの溶媒交換性

〈溶媒交換条件〉

試験溶媒への交換流速：0.2 mℓ／min

試験溶媒への交換時の温度：25℃

THFから試験溶媒への交換時間：16時間

試験溶媒での放置期間：１週間

試験溶媒からTHFへの交換時の流速、温度及び時間：0.2 mℓ／min, 25℃及び８時間

〈理論段数測定条件〉

溶離液；THF　　流速　；0.6mℓ／min

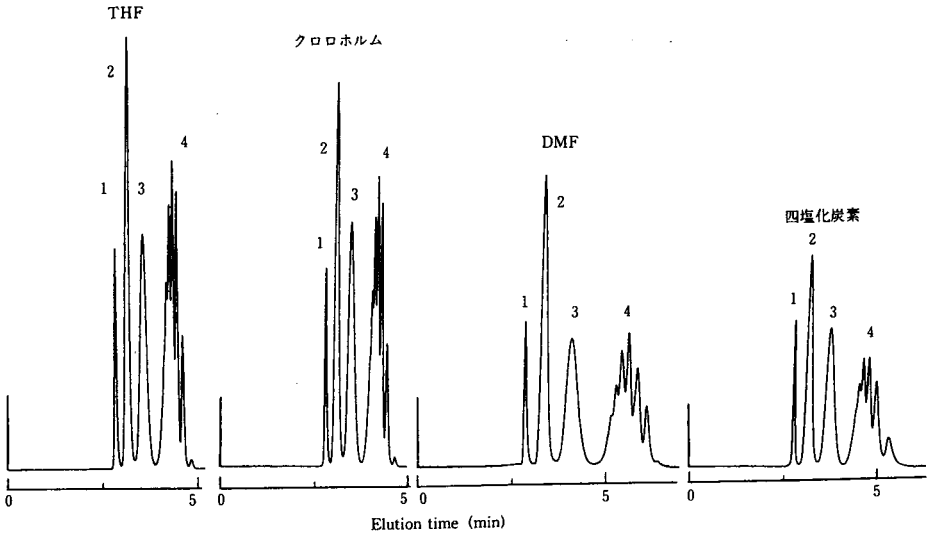
温度　；25℃　　検出　；UV(254nm)

試料　；DCHP　0.1%　2 μℓ

TSKgel　SuperH2000：□

TSKgel　SuperH3000：▤

TSKgel　SuperHM－H：▥



図－18　TSKgel　SuperH2500による各種溶媒での標準ポリスチレンの分離の比較

カラム；6.0mm I.D.×15cm

流速　；0.6mℓ／min

温度　；25℃

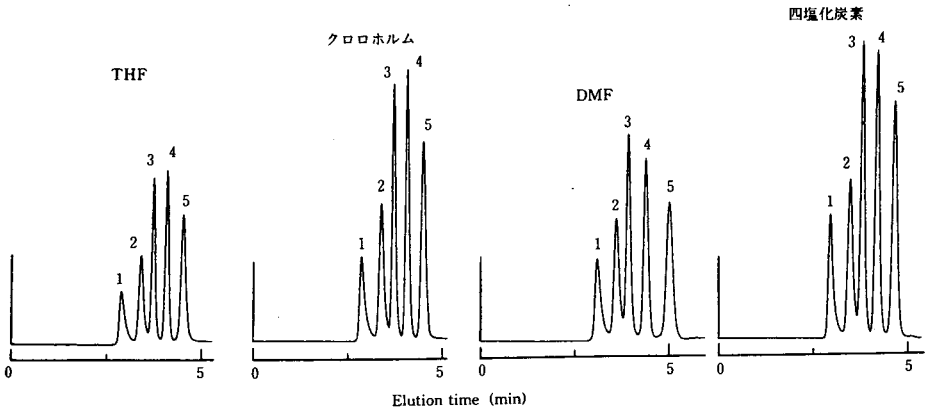
検出　；UV(254nm または270nm)

試料　；1．MW 190,000

2．MW 9,100

3．MW 2,800

4．A－500



図－19　TSKgel　SuperHM－H による各種溶媒での標準ポリスチレンの分離の比較

カラム；6.0mm I.D.×15cm

流速　；0.6 mℓ／min

温度　；25℃

検出　；UV(254nm または270nm)

試料　；1．MW 2,890,000　2．MW 422,000

3．MW 107,000　4．MW 16,700

5．MW 2,800

3－5．試料量

SuperHシリーズに代表される超高性能セミミクロカラムの性能を最大限に発揮させるための要素の一つとして、測定条件があります。その中でも、とりわけ重要とされるのが試料負荷量（試料注入量及び試料濃度）です。

この試料負荷量は、試料の分子量、種類、移動相、測定流速・温度、カラムサイズ及び充填剤の粒子径に依存し、特に、分子量が高く高粘度の試料ほど、また粒子径が小さい高性能カラムほど試料負荷量が小さくなります。したがって、高分離に再現良く分子量分布を測定するためには、使用するカラムの試料負荷量を充分に把握する必要があります。

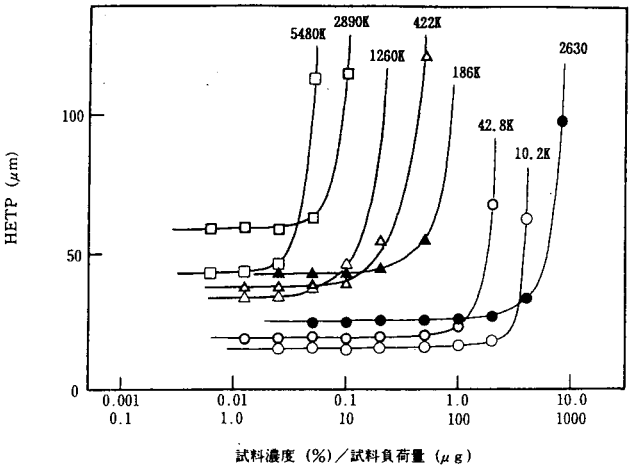
3－5－1．試料濃度

図－20にSuperHM－Hを用いて各種標準ポリスチレンのHETPと試料濃度及び試料負荷量の関係を、図－21にはSuperHM－Hにおける各種標準ポリスチレンの溶出容量と試料濃度及び試料負荷量の関係を示します。各種標準ポリスチレンでの最大試料濃度及び試料負荷量は異なっており、HETP及び溶出容量の試料濃度及び試料負荷量依存性は、分子量が高いほど大きくなっています。図－20，図－21の結果より、各種標準ポリスチレンの最大試料濃度及び最大試料負荷量は、表－5に示す様になります。

表－5　SuperHカラムにおける最大試料濃度及び試料負荷量

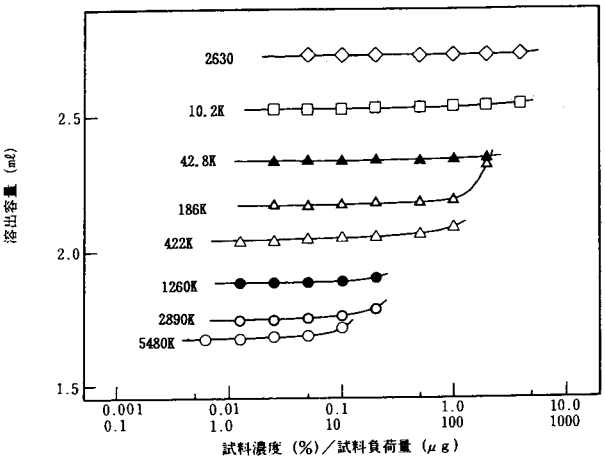
分　子　量	最大試料濃度 (%)	最大試料負荷量 (μg)
～　10,000	2.0	200
10,000～　50,000	1.0	100
50,000～　200,000	0.2	20
200,000～　500,000	0.1	10
500,000～1,000,000	0.05	5
1,000,000～5,000,000	0.02	2
5,000,000～	0.01	1

カラム；6.0mmI.D.×15cm
溶離液；THF　　流速　；0.6mℓ／min
温度　；25℃　　検出　；UV（254nm）
試料　；標準ポリスチレン（10μℓ）



図－20　TSKgel SuperHM－Hにおける標準ポリスチレンのHETPと試料濃度（試料負荷量）の関係

カラム；TSKgel SuperHM－H　6mmI.D.×15cm
溶離液；THF　　流速　；0.6mℓ／min
温度　；25℃　　検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレン（10μℓ）



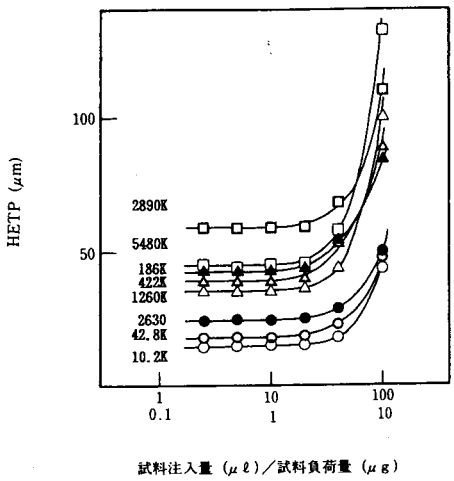
図－21　TSKgel SuperHM－Hにおける標準ポリスチレンの溶出容量と試料濃度(試料負荷量)の関係

カラム；TSKgel SuperHM－H　6mmI.D.×15cm
溶離液；THF　　流速　；0.6mℓ／min
温度　；25℃　　検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレン（10μℓ）

3－5－2．試料注入量

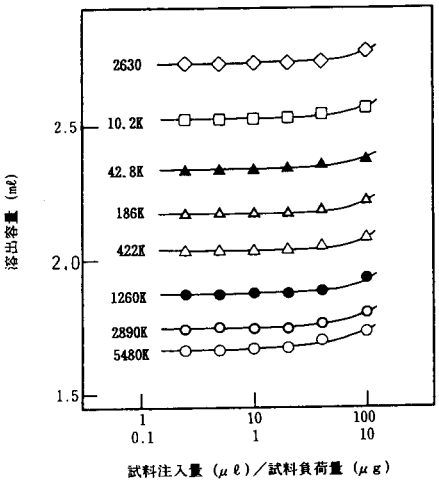
図－22にSuperHM－Hを用いて各種標準ポリスチレンのHETPと試料注入量及び試料負荷量の関係を、図－23にはSuperHM－Hにおける各種標準ポリスチレンの溶出容量と試料注入量及び試料負荷量の関係を示します。HETP及び溶出容量の試料注入量及び試料負荷量依存性は、注入量が増すほど大きくなっていますが、試料濃度の場合とは異なり試料注入量では、分子量の大きさにほとんど関係なく、最大試料注入量は20μlだと言うことがわかります。

また、ここでの最大試料注入量が分子量の大きさにほとんど関係なく、20μl（2μg）になっているのはHETPが試料注入量に大きく依存しているからです。従来、試料負荷量を大きくする方法として、試料濃度を低くして試料注入量を多くすることが提案されていますが[3),4)]、SuperHカラムにおいては、最大試料負荷量を大きくするためには、試料注入量を小さく（10μl以下）し、試料濃度を最大試料濃度（表－5参照）まで高める方法を用います。



図－22　TSKgel SuperHM－Hにおける標準ポリスチレンのHETPと試料注入量（試料負荷量）の関係

カラム；TSKgel SuperHM－H　6㎜I.D.×15cm
溶離液；THF
流速　；0.6mℓ／min
温度　；25℃
検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレン（10μℓ）
試料濃度；0.01%

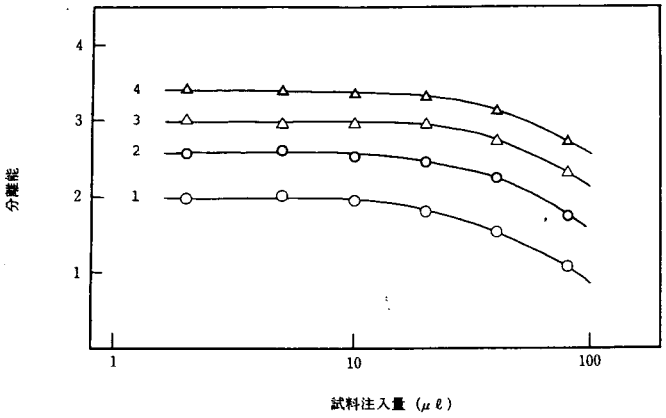


図－23　TSKgel SuperHM－Hにおける標準ポリスチレンの溶出容量と試料注入量（試料負荷量）の関係

カラム；TSKgel SuperHM－H　6㎜I.D.×15cm
溶離液；THF
流速　；0.6mℓ／min
温度　；25℃
検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレン（10μℓ）
試料濃度；0.01%

図－24にSuperHM－Hカラムを１本から４本における標準ポリスチレンの分子量8,420,000と1,260,000の分離能と試料注入量の関係を示します。カラムの数が多いほど試料注入量が分離能に与える影響は小さくなっていることがわかります。

図－25～図－27には、SuperHM－Hカラム１本、２本及び４本における標準ポリスチレン混合物の分離クロマトグラムの試料注入量依存性を示しています。



図－24　TSKgel SuperHM－Hにおける標準ポリスチレンの試料負荷量と分離能の関係

カラム；TSKgel SuperHM－H　6 mm I.D.×15cm(○)
6 mm ID×15cm×２(○)
6 mm ID×15cm×３(△)　6 mm ID×15cm×４(△)

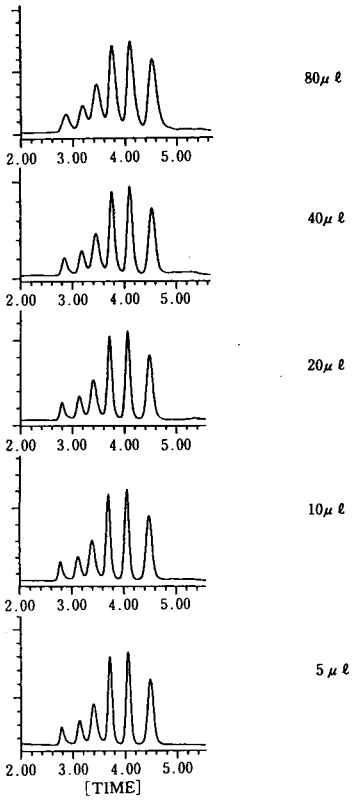
溶離液；THF

流速　；0.6mℓ／min

温度　；25℃

検出　；UV(254nm)

試料　；標準ポリスチレン，　MW 8,420,000(0.02%)
MW 1,260,000 (0.035%)，10μℓ



図－25　TSKgel SuperHM－Hによる標準ポリスチレンの分離における試料負荷量の影響

カラム；TSKgel SuperHM－H　6 mm I.D.×15cm

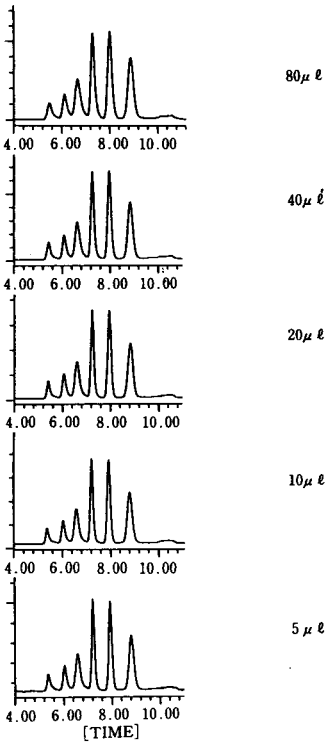
溶離液；THF

流速　；0.6mℓ／min

温度　；25℃

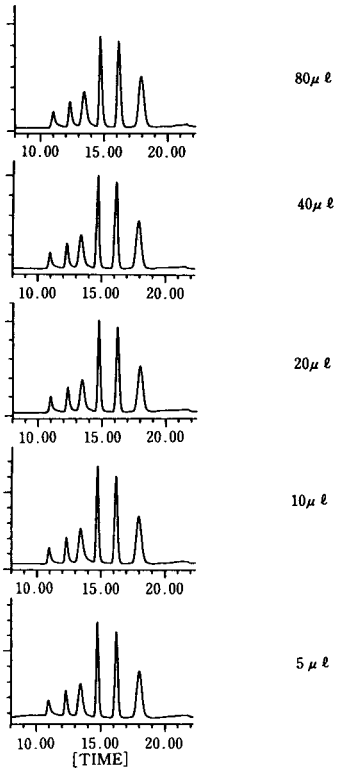
検出　；UV(254nm)

試料　；標準ポリスチレン混合物



図－26　TSKgel SuperHM－Hによる標準ポリスチレンの分離における試料負荷量の影響

カラム；TSKgel SuperHM－H　6㎜I.D.×15cm×2
溶離液；THF
流速　；0.6mℓ／min
温度　；25℃
検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレン混合物



図－27　TSKgel SuperHM－Hによる標準ポリスチレンの分離における試料負荷量の影響

カラム；TSKgel SuperHM－H　6㎜I.D.×15cm×4
溶離液；THF
流速　；0.6mℓ／min
温度　；25℃
検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレン混合物

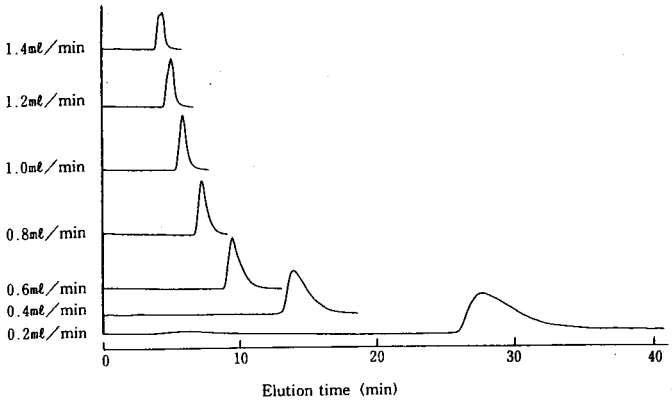
3－6．分子鎖切断

分子鎖切断（Shear degradation）は、特に超高分子試料の測定時に、微粒子化充塡剤を用いたり、高流速での測定時にしばしば観察されます[5)]。

図－28にSuperHM－Hにおける標準ポリスチレンF－2000（MW:20,600,000）での分子鎖切断の測定流速依存性を示します。SuperHM－Hカラムでは、いずれの流速においても、分子鎖切断現象が観られ正常に溶出していません。

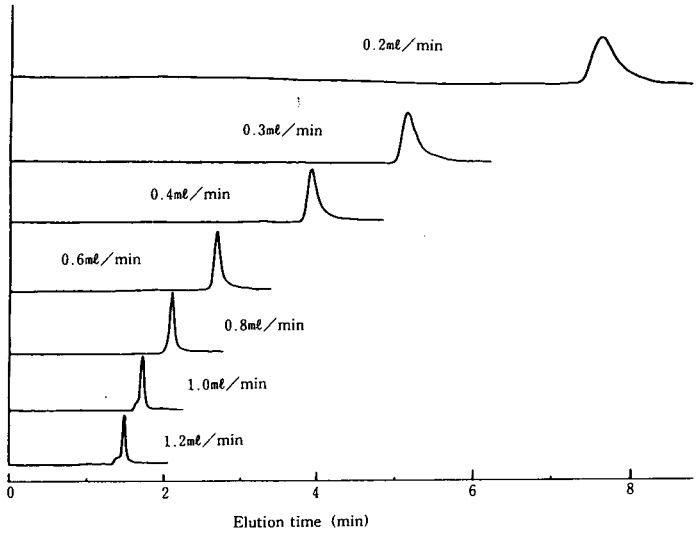
したがって、F－2000の様な超高分子試料を正常にGPC測定するためには、図－29に示す様に、TSKgel GMH_{HR}－H（S）（粒子径：13μm）を用い、0.8mℓ／min以下の流速での測定が推奨されます。

図－30にSuperHM－Hにおける標準ポリスチレンF－850（MW:8,420,000）での分子鎖切断の測定流速依存性を、図－31には、SuperHM－Hにおける各種標準ポリスチレンの溶出容量の測定流速依存性を示します。F－850は、0.6mℓ／min以下で正常に測定できますが、0.8mℓ／min以上の高流速では分子鎖切断が起こります。



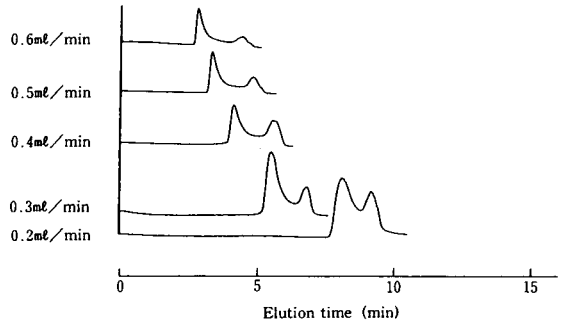
図－29　TSKgel GMH_{HR}－H(S) における分子鎖切断の測定流速依存性

カラム；TSKgel GMH_{HR}－H(S)　7.8mm I.D.×30cm
溶離液；THF
温度　；25℃　　検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレン
F－2000（MW 20,600,000, 0.015%）



図－30　TSKgel SuperHM－Hによる標準ポリスチレン（F－850）の分子鎖切断の測定流速依存性

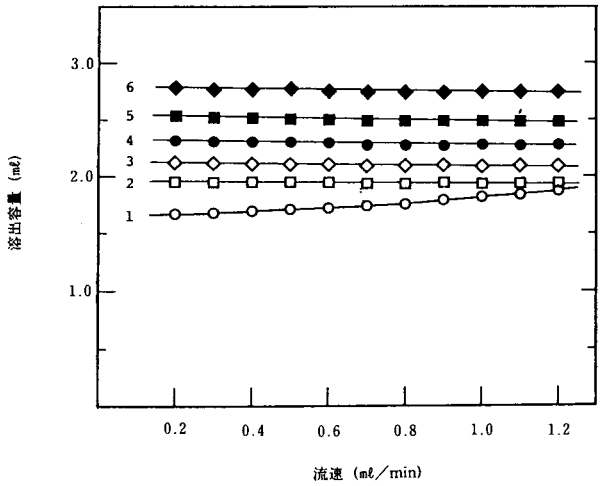
カラム；TSKgel SuperHM－H　6.0mm I.D.×15cm
溶離液；THF
温度　；25℃　　検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレンF－850（0.01%）　10μℓ



図－28　TSKgel SuperHM－Hにおける分子鎖切断の測定流速依存性

カラム；TSKgel SuperHM－H　6mm I.D.×15cm
溶離液；THF
温度　；25℃
検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレン
F－2000（MW 20,600,000, 0.015%）

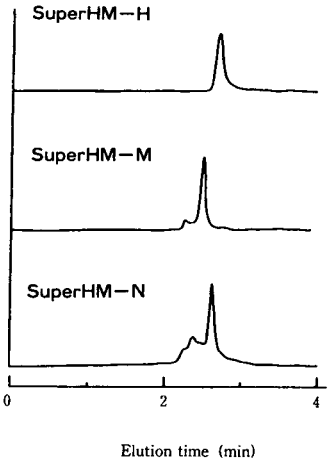
図－32にSuperHM－H、SuperHM－M及びSuperHM－Nにおける標準ポリスチレンF－850（MW: 8,420,000）の分子鎖切断の比較を示します。このように、分子鎖切断のポアサイズ依存性が観察され、ポアサイズが小さいほど、すなわちSuperHM－Nが最もこの現象が強くなっています。したがって、SuperHM－MやSuperHM－Nグレードを使用する時は、分子鎖切断には充分の注意が必要です。（表－8参照）



図－31　TSKgel SuperHM－Hにおける標準ポリスチレンの溶出容量と測定流速の関係

カラム；TSKgel SuperHM－H　6㎜I.D.×15cm
溶離液；THF
温度　；25℃
検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレン

1．MW 8,420,000（F－850，○）
2．MW 1,260,000（F－128，□）
3．MW 422,000（F－40，◇）
4．MW 107,000（F－10，●）
5．MW 16,700（F－2，■）
6．MW 2,800（A－2500，◆）



図－32　SuperHMシリーズによる標準ポリスチレンF－850の分子鎖切断の比較

カラムサイズ；6.0㎜I.D.×15cm
溶離液；THF
流速　；0.6mℓ／min
温度　；25℃
検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレンF－850（0.01%）　10μℓ

3－7．カラム測定温度

カラム温度を高めて測定すると、次のような利点が挙げられます。

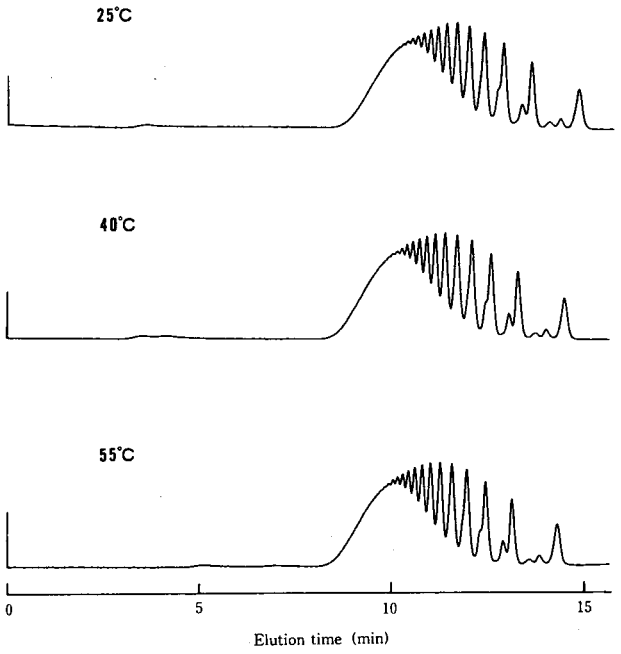
① ピークがシャープになり、分離能が高められる。特に、高流速領域では、これが顕著である。

② 試料の溶出容量が小さくなり、分析時間の短縮化が図れる。

③ 移動相の粘度が低くなり、操作圧力が低くなる。特に、DMSO、DMF、HFIP等のような高粘度溶媒には、有効な方法である。

図－33～図－34にSuperHカラムにおけるエポキシ樹脂及び標準ポリスチレン混合物の分離の温度依存性を示します。

図－35には、SuperHM－Hにおける各流速での標準ポリスチレンの分離の温度依存性を示します、尚、流速0.8 mℓ／min以上では、試料の分子鎖切断が起こりますが（3－6参照）、温度が高くなるにつれて分子鎖切断は起こりにくくなります。



図－33 SuperH カラムによるエポキシ樹脂の分離の温度依存性

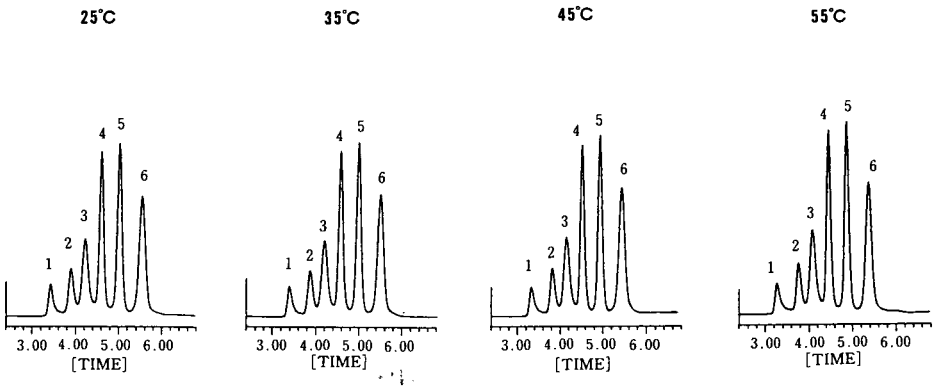
カラム；TSKgel SuperH3000×2＋TSKgel SuperH2500
6 mm I.D.×15cm×3

溶離液；THF

流速　；0.6mℓ／min

検出　；UV(254nm)

試料　；エピコート1004（0.1%，10μℓ）



図－34 TSKgel SuperHM－H における標準ポリスチレンの分離の温度依存性

カラム；TSKgel SuperHM－H　6 mm I.D.×15cm

溶離液；THF

流速　；0.5mℓ／min

検出　；UV(254nm)

試料　；標準ポリスチレン

1．MW 8,420,000　　2．MW 1,260,000

3．MW 422,000　　4．MW 107,000

5．MW 16,700　　6．MW 2,800

3－8．ハードウエア（システム）の最適化

カラムの性能を最大限に発揮させるためには、溶離液をはじめとした測定条件、いわゆるソフトウエアを最適化することが非常に重要であることは、すでに述べてきたとおりです。特に、超高性能化されたSuperHカラムにおいては、これらの条件の最適化に加え、さらにカラム外での試料の広がりを最小限にすることが必要になります。すなわち、検出器、試料注入器や配管部での試料の広がりを抑制することが最重要課題となります。

実際のGPC測定において、検出器で検出される試料ピークの広がりは、MacDonald[6]によると次式で表わされます。

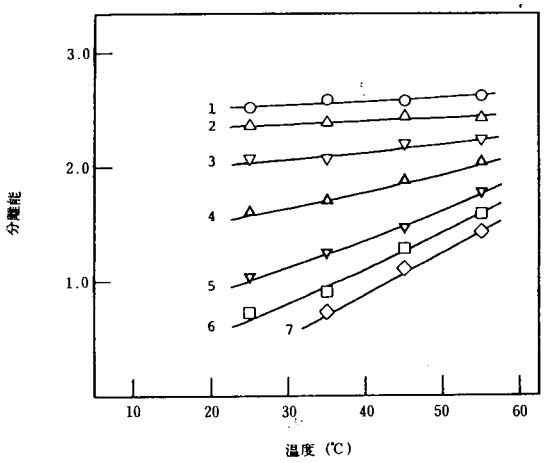
$$\omega t^2 = \omega i^2 + \omega a^2 + \omega j^2 + \omega f^2 + \omega c^2$$

ここで、ωt^2:トータルの試料バンドの広がり、ωi^2:試料注入器での広がり、ωa^2:試料注入器とカラム入り口までとカラム出口から検出器入り口までの広がり、ωj^2:カラムとカラムの連結部分での広がり、ωf^2:フローセル（検出器）での広がり、ωc^2:カラム内での広がり。

この式からも明らかのように、カラム内部での広がりもさることながら、カラム外部分での影響が大きいことがわかります。

3－8－1．検出器での広がり

表－6にSuperH2500を用いて、フローセル容量の異なる各種UV検出器における低分子試料（DCHP）の理論段数の比較を、図－36には、試料に標準ポリスチレンA－500とエポキシ樹脂を用いてそれぞれの分離能の比較を行なっています。これらの結果より、SuperHカラムの理論段数及び分離性能は、フローセル容量の大きさを含めた検出器の広がりに大きく依存していることがわかります。したがって、SuperHカラムを用いた測定では、検出器に低デッドボリュウム化されたUV－8020（マイクロセル）または、同等品を用いる必要があります。



図－35　TSKgel SuperHM－Hによる各流速での温度と分離能の関係

カラム；TSKgel SuperHM－H　6㎜I.D.×15cm
溶離液；THF
流速　；1．0.2mℓ／min　2．0.4mℓ／min
　　3．0.6mℓ／min　4．0.8mℓ／min
　　5．1.0mℓ／min　6．1.1mℓ／min
　　7．1.2mℓ／min
温度　；25～55℃
検出　；UV(254nm)
試料　；標準ポリスチレン　0.02%，10μℓ
　　MW 8,420,000　および MW 1,260,000

表－6　TSKgel　SuperH2500の各検出器における理論段数の比較

理論段数（TP／15cm）		
UV－8020*1	UV－8010*2	UV－8010*3
28100	23860	17890

カラム：6㎜I.D.×15cm
溶離液：THF
流速　：0.6mℓ／min
温度　：25℃
検出　：UV（254nm）
試料　：DCHP　0.1%，2μℓ

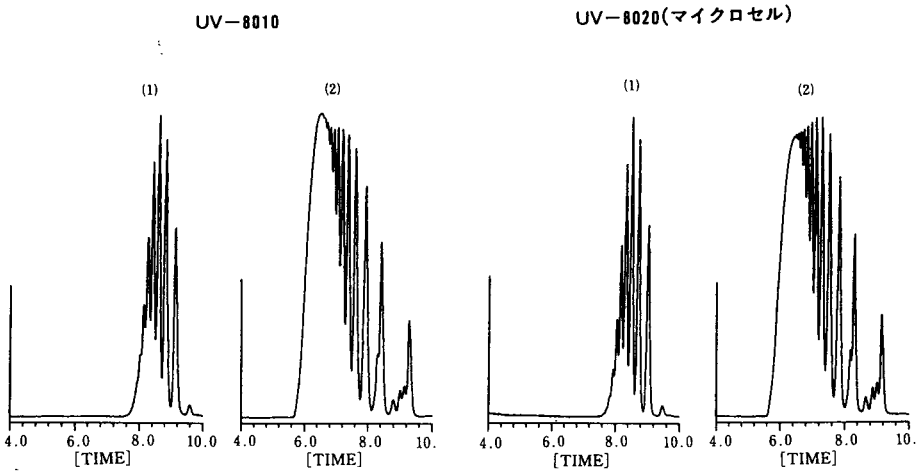
＊1　フローセル容量：2μℓ　マイクロセル
＊2　フローセル容量：10μℓ　ローデッドボリュームタイプ
＊3　フローセル容量：10μℓ

表－7にSuperH2500におけるUV検出器（UV－8020マイクロセル仕様）のRESPONSEの違いによる理論段数の比較を示します。応答速度の遅いSLOWでは、FASTに比べ理論段数が半分以下になります。よって、SuperHカラムの測定においては、時定数をFASTにすることによって、充分な性能が得られます。

表－7　検出器の時定数のTSKgel　SuperH2500の理論段数への影響

理論段数（TP／15cm）		
時　定　数（RESPONSE）		
FAST	STD	SLOW
28100	21960	12400

カラム；TSKgel SuperH2500　6㎜I.D.×15cm
溶離液；THF
流速　；0.6mℓ／min
温度　；25℃
検出器；UV－8020（マイクロセル），254nm
試料　；DCHP　0.1%，2μℓ



図－36　TSKgel SuperH2500における分離能の検出器の広がり依存性

カラム；TSKgel SuperH2500　6㎜I.D.×15cm×2
溶離液；THF
流速　；0.6mℓ／min
温度　；25℃
検出　；UV(254nm)
試料　；(1)標準ポリスチレンA－500（0.1%，10μℓ）
(2)エピコート1004（0.1%，10μℓ）

3－8－2．カラム入口側及び出口側配管における広がり

Scott[7]によると、接続配管中で起こる試料バンドの広がりViは、次式で表されます。

$$Vi^2=\frac{\pi d^4 FL}{24Dm}$$

ここで、dは配管内径、Fは流量、Lは配管長さ、Dmは移動相中での試料の拡散係数。

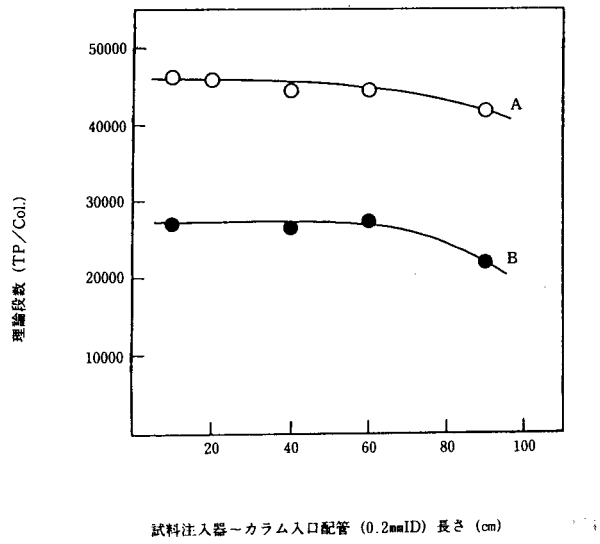
この式から、接続配管の内径や長さが試料の広がりに依存することがわかります。特に、内径が大きいほど試料バンドの広がりが大きくなることが明らかです。

図－37にSuperH2500カラムを用い、試料注入器からカラム入り口までの接続配管長さ（内径は0.2mm）の理論段数への影響を、図－38には、カラム出口から検出器までの接続配管長さ（内径は0.2mm）の理論段数への影響を示します。

また、図－39には、試料注入器からカラム入り口までの接続配管長さと内径の理論段数への影響を示します。

接続配管の内径に0.2mmのものを用いた場合は、試料注入器からカラム入り口まで及びカラム出口から検出器までの配管長さの理論段数に与える影響は、60cmより長くなると大きくなります。0.1mmの内径の配管では、80cmまで長くしても理論段数の低下につながりません。一方、0.3mmに太くすると、カラム性能への影響が顕著になり、20cm以上には出来ないことがわかります。

したがって、接続配管サイズは、出来るだけ細く、そして短くすることが望ましいわけですが、実用的には、0.2mmI.D.×40～50cmが推奨されます。



図－37　TSKgel SuperH2500におけるカラム入口側配管長さと理論段数の関係

カラム；TSKgel　SuperH2500

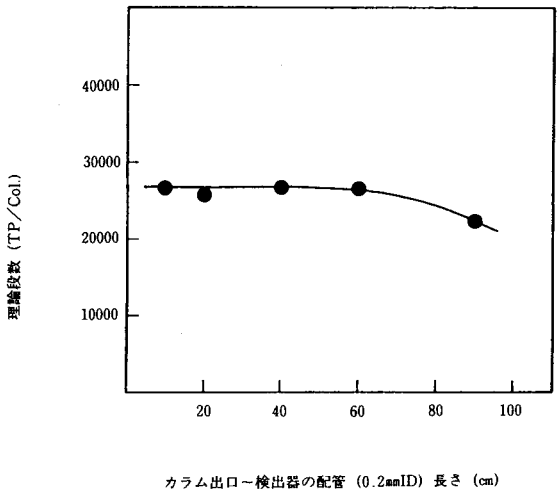
A．6 mm I.D.×15cm×2　B．6 mm I.D.×15cm

溶離液；THF

流速　；0.6mℓ／min　　温度　；25℃

検出　；UV(254nm)，UV－8020（マイクロセル）

試料　；DCHP　0.1%，10μℓ



図－38　TSKgel　SuperH2500におけるカラム出口側配管長さと理論段数の関係

カラム；TSKgel SuperH2500　6 mm I.D.×15cm

溶離液；THF

流速　；0.6mℓ／min　　温度　；25℃

検出　；UV(254nm)，UV－8020（マイクロセル）

試料　；DCHP　0.1%，10μℓ

3－8－3．カラムとカラムの接続配管での広がり

図－40にSuperH2500カラム２本を用い、カラムとカラムの接続配管サイズの理論段数への影響を示します。通常、カラムとカラムの接続配管長さは、10cm程度必要としますが0.1mm及び0.2mmの内径の配管では、カラム性能への影響はありません。しかし0.3mmの場合は、10cmの長さでもカラムの性能低下を来します。

3－8－4．その他接続部での広がり

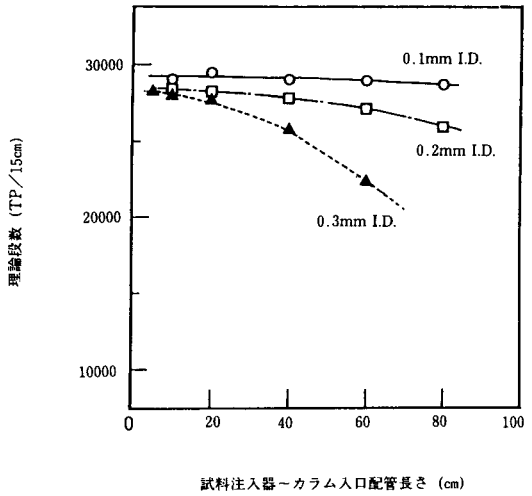
さらに、３－８－１．～３－８－３．で説明した以外にも試料バンドの広がりの原因になる項目として、次のようなものがあります。

① 接続配管の連結（接続ジョイント）による広がり。

② すべての接続部での隙間（デッドボリュウム）による広がり。

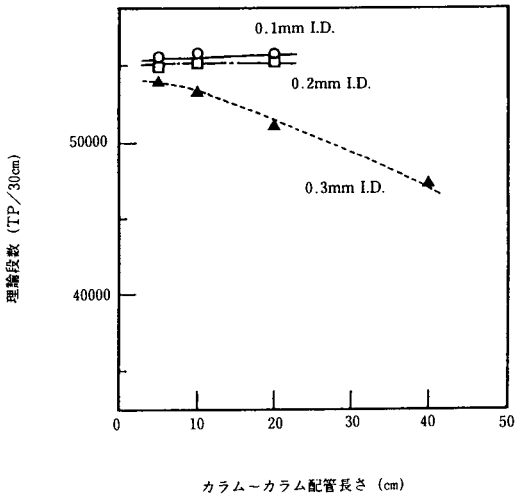
③ 接続配管端面部分の工作不良による広がり。

以上のように、カラム外における広がりは、SuperHシリーズ（超高性能カラム）にとっては非常に重要な問題です。本セパレーションレポートやカラムの取り扱い説明書などを参考にされての使用をお願い致します。



図－39　TSKgel SuperH2500におけるカラム入口側配管長さ及び配管内径と理論段数の関係

カラム；TSKgel　SuperH2500　6 mm I.D.×15cm
溶離液；THF
流速　；0.6mℓ／min　　温度　；25℃
検出　；UV(254nm)，UV－8020（マイクロセル）
試料　；DCHP　0.1%，2 μℓ



図－40　TSKgel SuperH2500におけるカラム接続配管長さ及び配管内径と理論段数の関係

カラム；TSKgel SuperH2500　6 mm I.D.×15cm×２
溶離液；THF
流速　；0.6mℓ／min
温度　；25℃
検出　；UV(254nm)，UV－8020（マイクロセル）
試料　；DCHP　0.1%，2 μℓ

3－9．ミックスカラム（リニアタイプ）

TSK－GEL SuperHシリーズでは、リニアタイプのミックスカラムを4グレード用意しています。SuperHM－H及びSuperHM－Mは、高分子試料の分子量分布測定に、SuperHM－Nは、比較的分子量の小さい試料のGPC測定に、またSuperHM－Lは、オリゴマーや低分子試料の分析用に開発されており、さらには高分子領域からオリゴマー領域までのパターン分析用としても最適に設計されております。

表－8に各グレードの分子量分画範囲及び較正曲線における直線性範囲一覧を、図－2には、溶離液にTHFを、試料に標準ポリスチレンを使用した時の較正曲線を示します。

図－41～図－44に、SuperHMシリーズにおける各種標準ポリスチレンの溶出曲線の比較を示します。

図－45, 図－46に、SuperHMシリーズにおける標準ポリスチレン混合物の分離クロマトグラムの比較を示します。

図－47, 図－48に、SuperHMシリーズによるエポキシ樹脂の分離の比較を示します。

また、図－49には、SuperHMシリーズによるフェノール樹脂の分離の比較を示します。

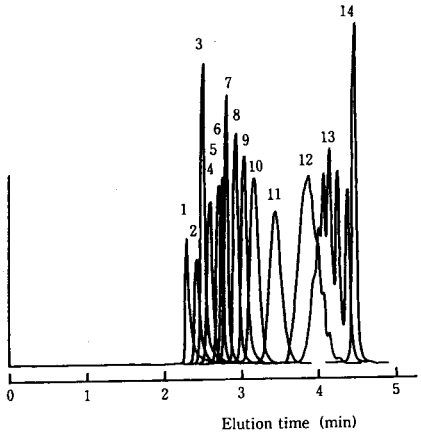
4．応用例

図－50～図－56に各種試料を用いた分析例を示します。

図－57には、高速GPC装置HLC-8120GPCを使用してエピコート1004を分離した際のレポート（打出し書式）の一例を示します。

表－8　各種ミックスカラムの分子量分画範囲

グレード	分子量分画範囲	較正曲線の直線性部分
SuperHM－L	100～ 3,000,000	200～ 10,000
SuperHM－N	100～ 1,000,000	300～ 200,000
SuperHM－M	300～ 3,000,000	300～ 1,000,000
SuperHM－H	500～ 10,000,000	1,000～ 8,000,000



図－41　TSKgel SuperHM－Lによる標準ポリスチレンの溶出曲線

カラム；TSKgel SuperHM－L　6.0mm I.D.×15cm

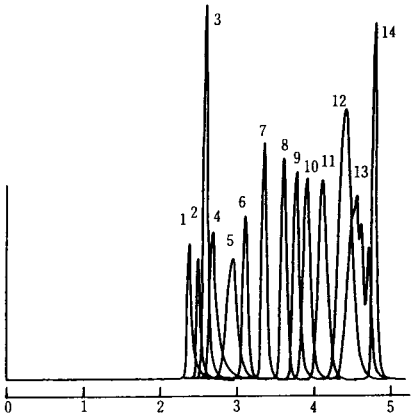
溶離液；THF

流速　；0.6mℓ／min

温度　；25℃

検出　；UV(254nm)

試料；1．MW 2,890,000　2．MW 1,260,000　3．MW 775,000
4．MW 422,000　5．MW 186,000　6．MW 107,000
7．MW 42,800　8．MW 16,700　9．MW 10,200
10．MW 6,200　11．MW 2,800　12．A－1,000
13．A－500　14．DCHP



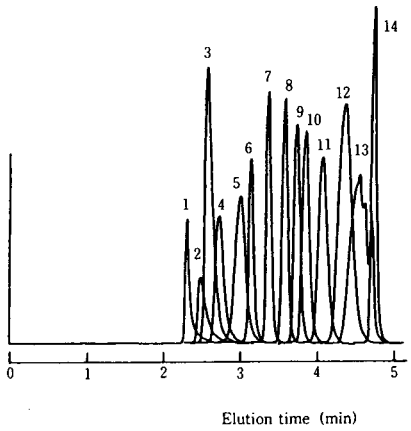
図－42　TSKgel SuperHM－Nによる標準ポリスチレンの溶出曲線

カラム；TSKgel SuperHM－N　6.0mm I.D.×15cm

溶離液；THF　　流速　；0.6mℓ／min

温度　；25℃　　検出　；UV(254nm)

試料；1. MW 2,890,000　2. MW1,260,000　3. MW 775,000
4. MW 422,000　5. MW 186,000　6. MW 107,000
7. MW 42,800　8. MW 16,700　9. MW 10,200
10. MW 6,200　11. MW 2,800　12. A－1,000
13. A－500　14. DCHP



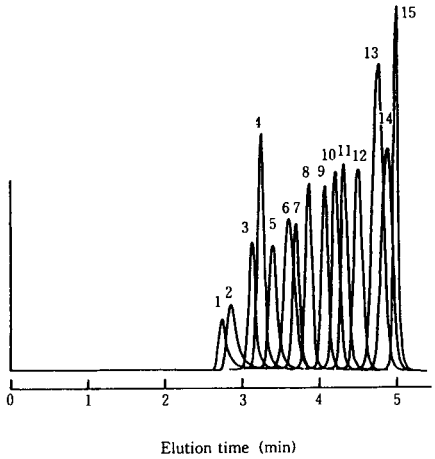
図－43　TSKgel SuperHM－Mによる標準ポリスチレンの溶出曲線

カラム；TSKgel SuperHM－M　6.0mm I.D.×15cm

溶離液；THF　　流速　；0.6mℓ／min

温度　；25℃　　検出　；UV(254nm)

試料；1. MW 2,890,000　2. MW 1,260,000　3. MW 775,000
4. MW 422,000　5. MW 186,000　6. MW 107,000
7. MW 42,800　8. MW 16,700　9. MW 10,200
10. MW 6,200　11. MW 2,800　12. A－1,000
13. A－500　14. DCHP



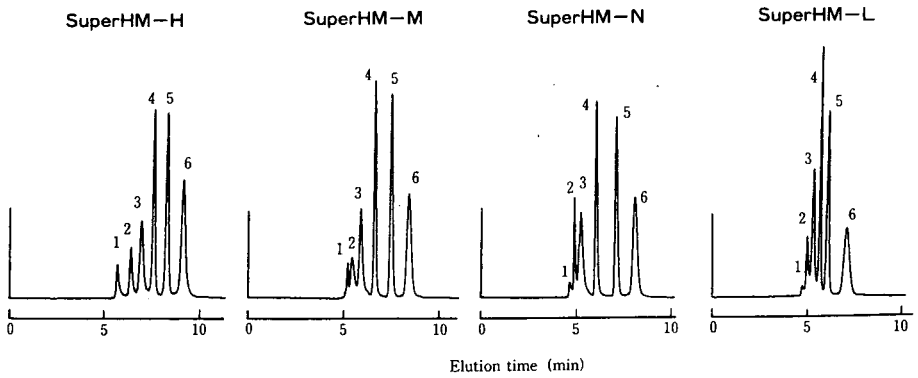
図－44　TSKgel SuperHM－Hによる標準ポリスチレンの溶出曲線

カラム；TSKgel SuperHM－H　6.0mm I.D.×15cm

溶離液；THF　　流速　；0.6mℓ／min

温度　；25℃　　検出　；UV(254nm)

試料；1. MW 5,480,000　2. MW 2,890,000　3. MW 1,260,000
4. MW 775,000　5. MW 422,000　6. MW 186,000
7. MW 107,800　8. MW 42,800　9. MW 16,700
10. MW 10,200　11. MW 6,200　12. MW 2,800
13. A－1,000　14. A－500　15. DCHP



図−45　TSK−GEL　SuperHM シリーズによる標準ポリスチレンの分離の比較(1)

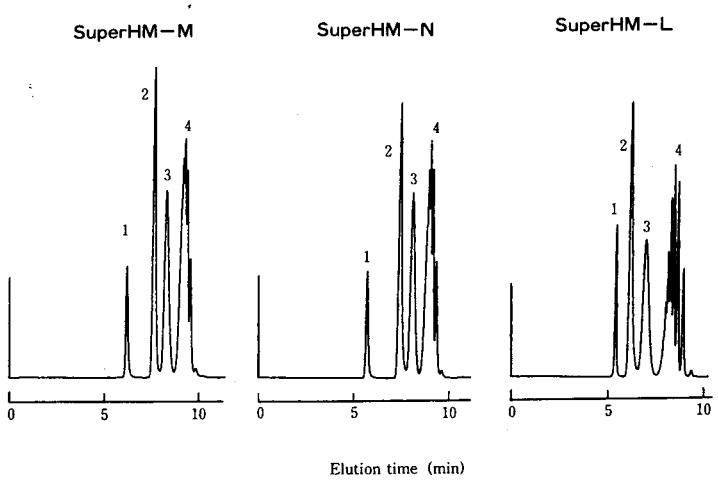
カラム；TSKgel SuperHM−H,　SuperHM−M,
SuperHM−N, SuperHM−L
各 6 mm I.D.×15cm× 2

溶離液；THF　　流速　；0.6mℓ／min

温度　；25℃　　検出　；UV(254nm)

試料　；標準ポリスチレン

1．MW 8,420,000　2．MW 1,260,000
3．MW 422,000　4．MW 107,000
5．MW 16,700　6．MW 2,800



図−46　TSK−GEL　SuperHMシリーズによる標準ポリスチレンの分離の比較(2)

カラム；TSKgel SuperHM−M,
SuperHM−N, SuperHM−L
各 6 mm I.D.×15cm× 2

溶離液；THF

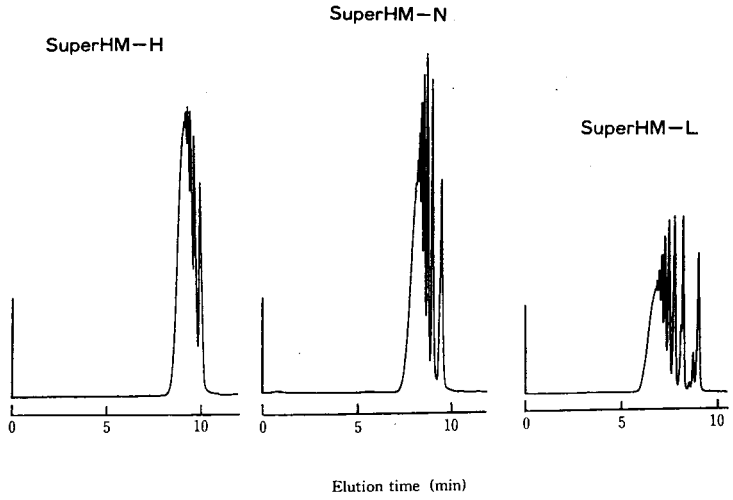
流速　；0.6mℓ／min

温度　；25℃

検出　；UV(254nm)

試料　；標準ポリスチレン

1．MW 190,000　2．MW 9,100
3．MW 2,800　4．A−500



図−47　TSK−GEL SuperHM シリーズによるエポキシ樹脂の分離の比較(1)

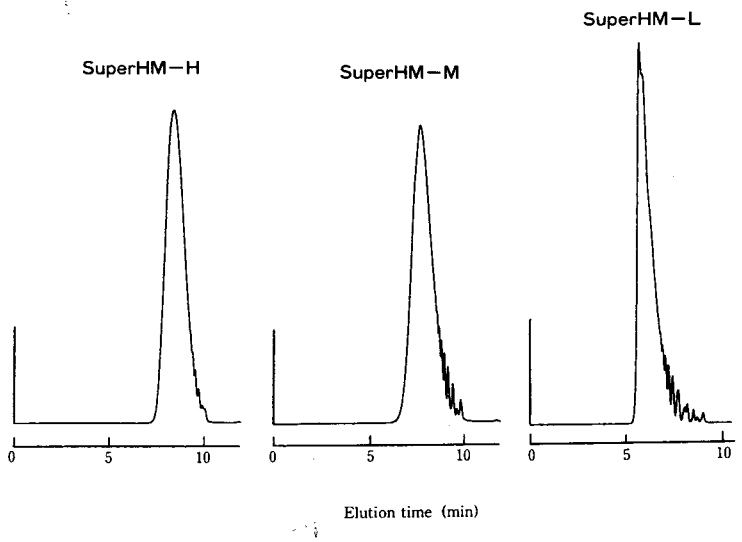
カラム；TSKgel SuperHM−H, SuperHM−N, SuperHM−L
各 6 mm I.D.×15cm× 2

溶離液；THF

温度　；25℃

検出　；UV (254nm)

試料　；エポキシ樹脂 (Ep1001)



図−48　TSK−GEL SuperHM シリーズによるエポキシ樹脂の分離の比較(2)

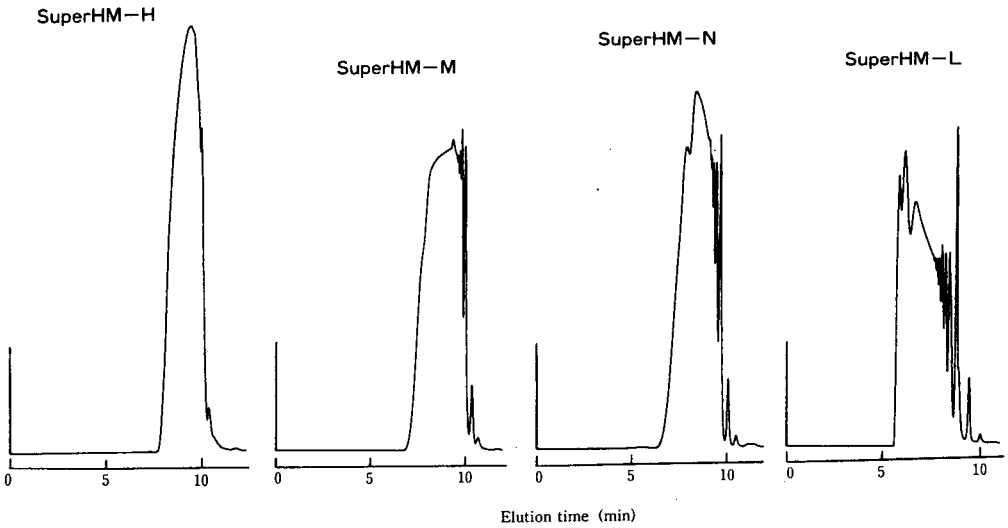
カラム；TSKgel SuperHM−H, SuperHM−M, SuperHM−L
各 6 mm I.D.×15cm× 2

溶離液；THF

温度　；25℃

検出　；UV (254nm)

試料　；エポキシ樹脂 (Ep1001)



図−49　TSK−GEL SuperHM シリーズによるフェノール樹脂の分離の比較

カラム；TSKgel SuperHM−H, SuperHM−M,
SuperHM−N, SuperHM−L
各 6 mm I.D.×15cm× 2

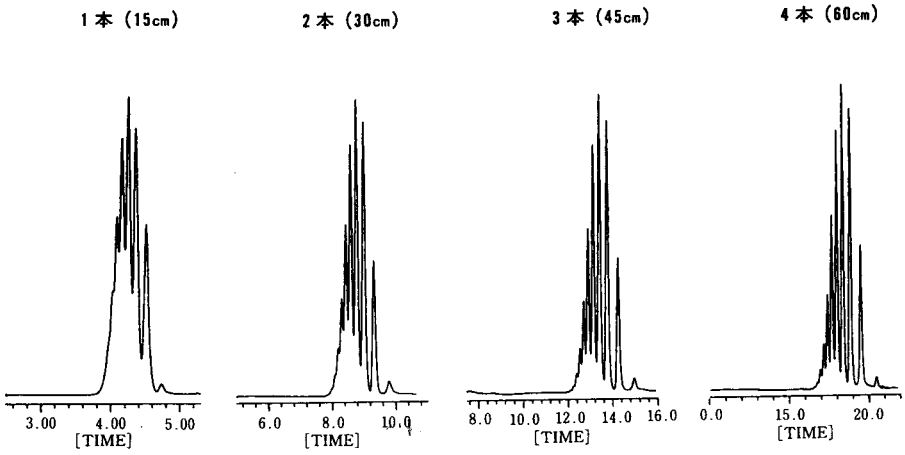
溶離液；THF

流速　；0.6mℓ／min

温度　；25℃

検出　；UV (254nm)

試料　；フェノール樹脂



図−50　TSKgel SuperH2500における標準ポリスチレン（A−500）の分離のカラム長さ依存性

カラム；TSKgel　SuperH2500
6 mm I.D.×15cm～ 6 mm I.D.×15cm× 4

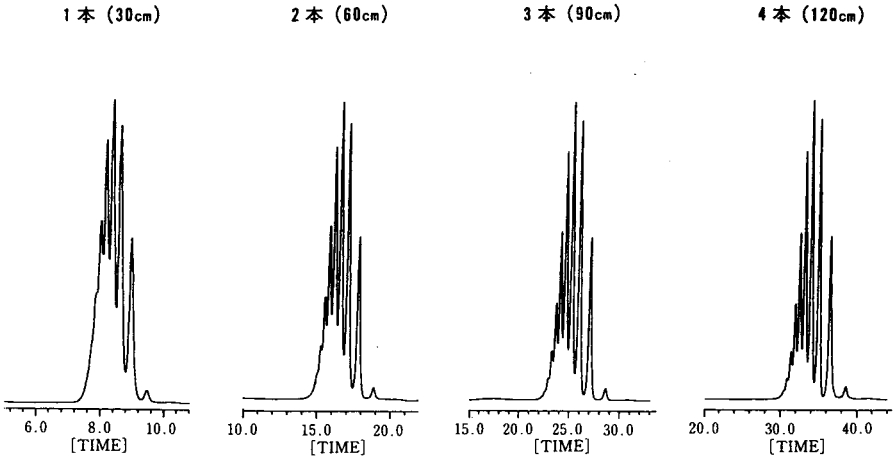
溶離液；THF

流速　；0.6mℓ／min

温度　；25℃

検出　；UV (254nm)

試料　；標準ポリスチレン A−500 (0.1%, 10μℓ)



図－51　TSKgel　G2500H$_{XL}$における標準ポリスチレン（A－500）の分離のカラム長さ依存性

カラム；TSKgel G2500H$_{XL}$

7.8㎜ I.D.×30cm～7.8㎜ I.D.×30cm× 4

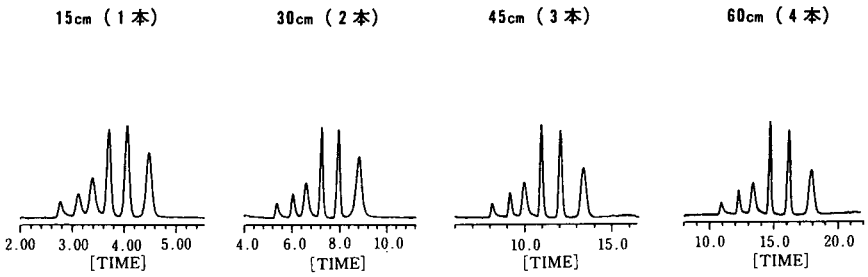
溶離液；THF

流速　；1.0mℓ／min

温度　；25℃

検出　；UV(254nm)

試料　；標準ポリスチレン　A－500（0.1%，20μℓ）



図－52 TSKgel SuperHM－Hにおける標準ポリスチレンの分離のカラム長さ依存性

カラム；TSKgel SuperHM－H

6㎜ I.D.×15cm～ 6㎜ I.D.×15cm× 4

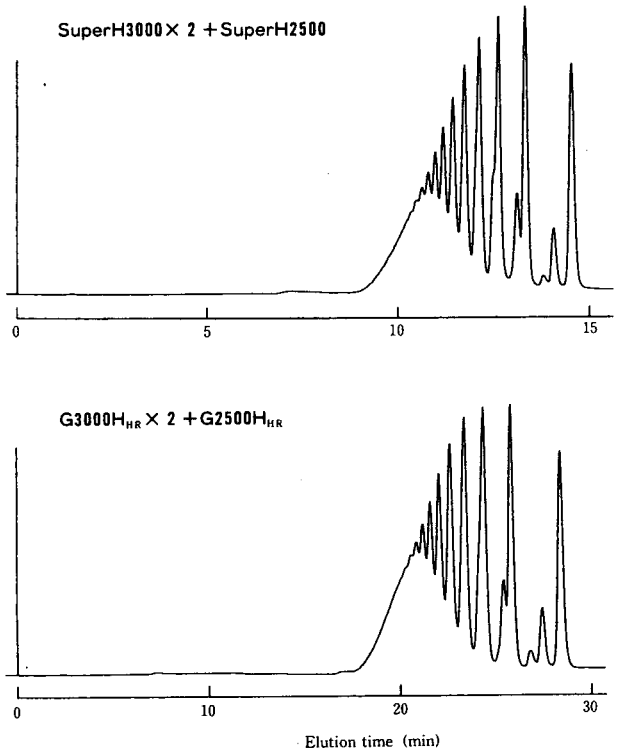
溶離液；THF

流速　；0.6mℓ／min

温度　；25℃

検出　；UV(254nm)

試料　；標準ポリスチレン



図－53　SuperH と H_{HR}の分離能の比較

カラム；TSKgel SuperH3000× 2 +SuperH2500
6 mm I.D.×15cm× 3
TSKgel G3000H_{HR}× 2 +G2500H_{HR}
7.8mm I.D.×30cm× 3

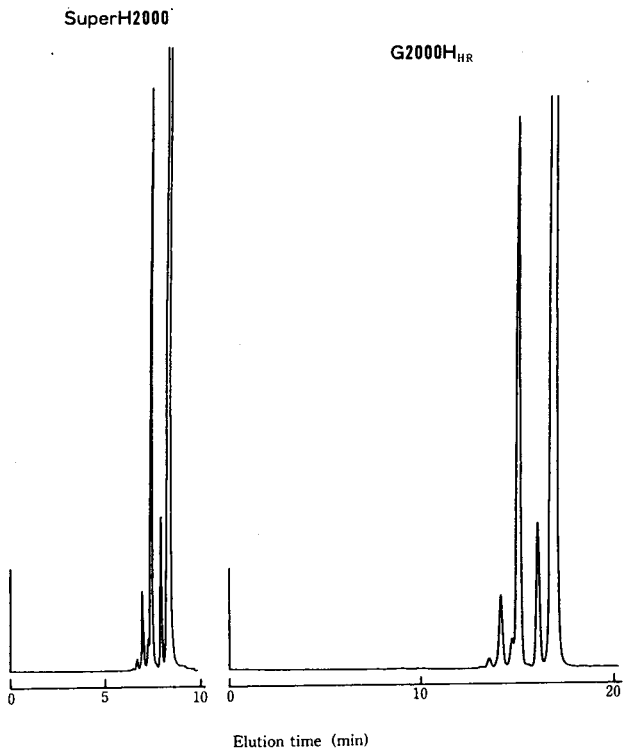
溶離液；THF

流速　；SuperH　：0.6mℓ／min
H_{HR}　：1.0mℓ／min

温度　；25℃

検出　；UV(254nm)

試料　；エピコート1001（0.1%，10μℓ）



図－54　TSKgel SuperH2000と G2000H_{HR}によるエポキシ樹脂の分離の比較

カラム；TSKgel SuperH2000（6 mm I.D.×15cm× 2）
TSKgel G2000H_{HR}（7.8mm I.D.×30cm× 2）

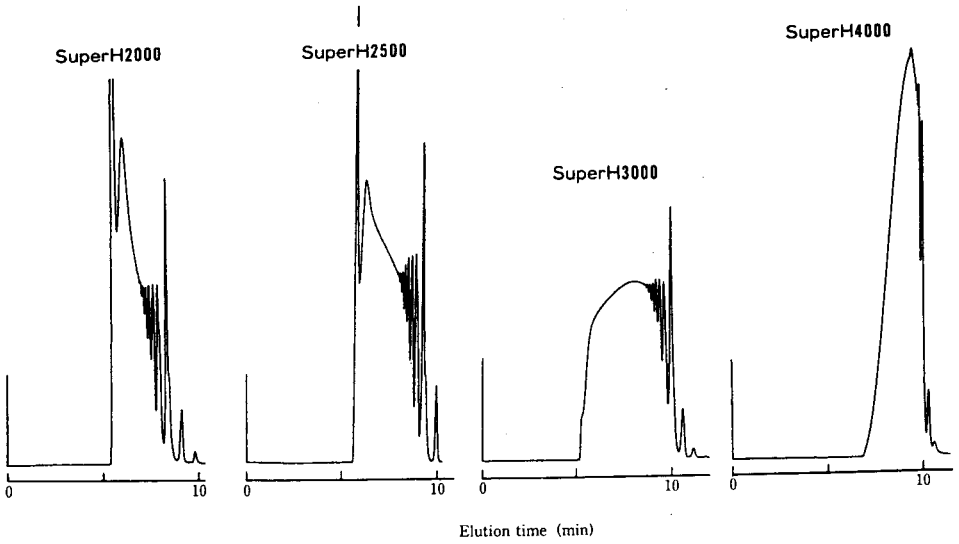
溶離液；THF

流速　；SuperH2000：0.6mℓ／min
G2000H_{HR}：1.0mℓ／min

温度　；25℃

検出　；UV(254nm)

試料　；エピコート828（0.1%，5μℓ）



図－55　TSK－GEL　SuperH シリーズによるフェノール樹脂の分離の比較

カラム；TSKgel SuperH2000～SuperH4000
　　各 6 mm I.D.×15cm× 2

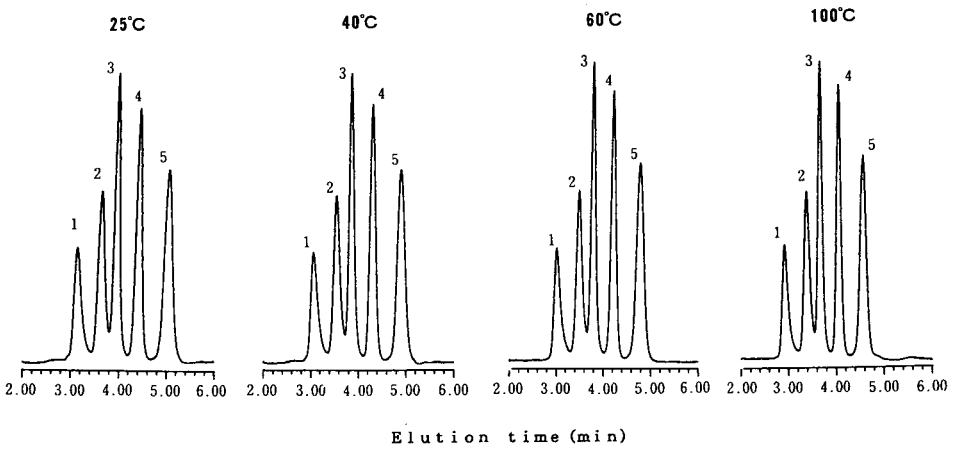
溶離液；THF

流速　；0.6mℓ／min

温度　；25℃

検出　；UV(254nm)

試料　；フェノール樹脂（0.1%，5 μℓ）



図－56　TSKgel SuperHM－H による標準ポリスチレンの分離の温度依存性

カラム；TSKgel SuperHM－H　6 mm I.D.×15cm

溶離液；10mM LiBr in DMF

流速　；0.6mℓ／min

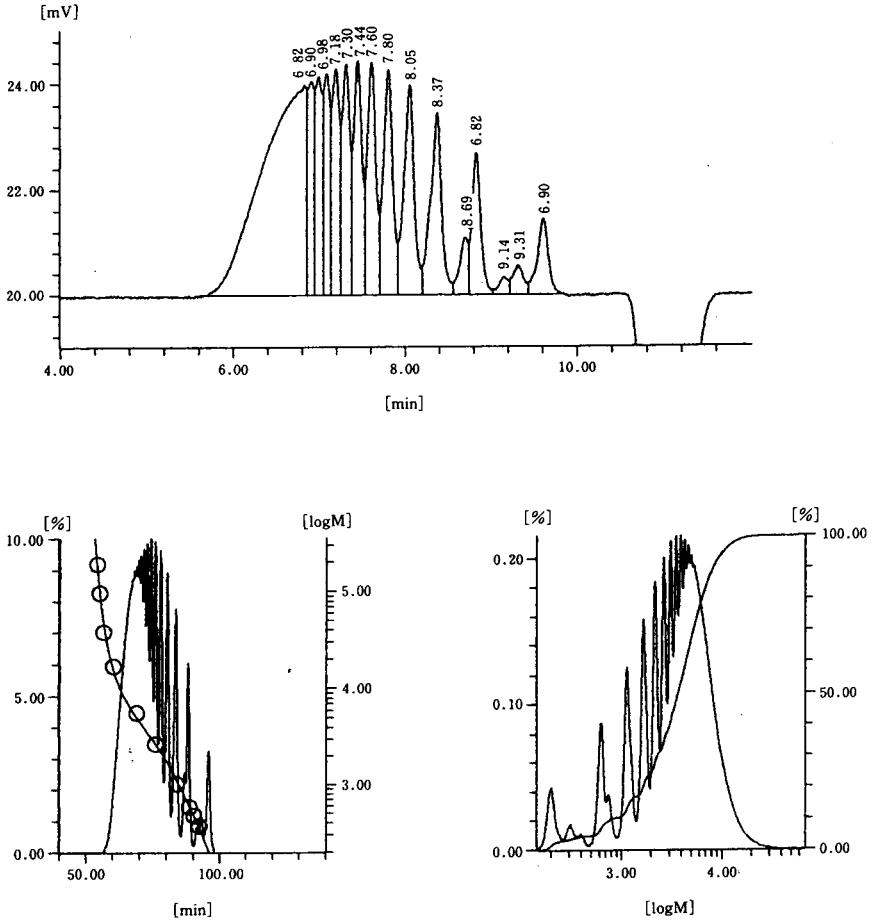
検出　；UV(270nm)

試料　；標準ポリスチレン

1．MW 2,890,000　2．MW 422,000

3．MW 107,000　4．MW 16,700

5．MW 2,800



図－57　高速 GPC 装置 HLC-8120GPC を使用した、
エピコート1004(EP1004)の分離

カラム；TSKgel SuperH3000＋TSKgel SuperH2500
6mm I.D.×15cm× 2

温度　；25℃

溶離液；THF

流速　；0.6mℓ／min

検出　；RI

試料　；エピコート 1004(EP1004) 0.1%，10μℓ

5．おわりに

超高速高性能セミミクロGPC用充塡カラム　TSK－GEL　Hタイプ　SuperHシリーズは、従来のH_{HR}シリーズやH_{XL}シリーズの分離性能を半分の分析時間で達成するものです。

SuperHシリーズのカラム内での試料バンドの広がりは、極限まで小さくなるように設計されています。したがって、本カラムの性能を最大限に発揮するためには、既に述べて来た様に測定条件の最適化と共にシステムの低デッドボリュウム化を図ることが重要です。

このための測定装置として、従来の低デッドボリュウム化されたビルドアップシステムも適用できますが、今回、当社の全溶媒型高性能ゲル浸透クロマトグラフHLC－8120GPCを使用することにより、さらにSuperHシリーズの性能を発揮できます。

参考文献

1）J.C.Moore, J.Polym. Sci., A-2, **2**, 835 (1964)

2）S.Mori, Anal, Chem., **55**, 2414 (1983)

3）S.Mori, J.Appl, Polym. Sci., **20**, 2157 (1976)

4）S.Mori, "Steric Exclusion Liquid Chromtography of Polymers", by J.Janca, Marcel Dekker, N.Y. (1984), Chapter 4.

5）H.G.Barth, F.J.Carlin, Jr, J.Liq. Chromtogr., **7** (9), 1717 (1976)

6）N.Hadden et al., ed. "Basic Liquid Chromatograpy", P. 10～11, Varian Aerograph (1971).

7）R.P.W.Scott, J.Chromatogr. Sci., **9**, 641 (1971)