

SEPARATION REPORT

超高速高性能セミクロ GPC 用充填カラム TSKgel[®] SuperH 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	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. 試料負荷量	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配管での広がり	23
3-8-4. その他の接続部分での広がり	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

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ます。高分子物質の特性を十分に把握することは高分子の研究開発から高分子製品の品質管理に至る幅広い分野・段階で非常に重要です。

高分子の基本特性である平均分子量は従来より沸点上昇法、光散乱法、浸透圧法、粘度法および超遠心法などの絶対法により解析されていますが、現在ではこれらの方法に代わる比較的簡便で短時間に、かつ再現性が良好な方法として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。

分子の大きさの違いに基づいて分離を行う SEC 法は、生体高分子分野では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. Moore¹⁾ 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 TSKgel S タイプを開発・商品化して以来、絶えず高性能化、高速化を推進しています（表 1）。

1992 年には耐久性・耐溶媒交換性のさらに優れた TSKgel H_{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マイクロ 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 TSKgel SuperH シリーズ（以下 SuperH シリーズ）を開発しました。

ここでは、SuperH シリーズの特長、基本的性質並びに応用例について紹介します。

2. 特長

SuperH シリーズは、H_{HR} シリーズの基材を 3 μm に微粒子化した充填剤を、6.0 mm I.D. × 15 cm のステンレスカラムに充填した GPC カラムです。

したがって、SuperH シリーズは H_{HR} シリーズと同様

の細孔特性を有し、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。

SuperH シリーズの特長を以下に列記します。

- (1) 既存の 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マイクロカラムなので、相対的な感度が既存品に比べ 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) 較正曲線の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 SuperH シリーズの較正曲線を示します。

表 1 TSKgel 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/30 cm)
1971	TSKgel S タイプ	120	40	1,500
1972	TSKgel H タイプ	60	10 13	8,000 6,000
1983	TSKgel H _{XL} シリーズ	30	5 13	16,000 8,000
1987	TSKgel H _{XL} 新シリーズ	30	5 10	16,000 14,000
1992	TSKgel H _{HR} シリーズ	30	5 13	16,000 8,000
1993	TSKgel SuperH シリーズ	15	3	32,000

表2 TSKgel SuperH シリーズと HHR シリーズの性能の比較

SuperH シリーズ			HHR シリーズ		
グレード	粒子径 (μm)	理論段数 (TP/15 cm)	グレード	粒子径 (μm)	理論段数 (TP/30 cm)
SuperH1000	3	16,000	G1000HHR	5	16,000
SuperH2000	3	16,000	G2000HHR	5	16,000
SuperH2500	3	16,000	G2500HHR	5	16,000
SuperH3000	3	16,000	G3000HHR	5	16,000
SuperH4000	3	16,000	G4000HHR	5	16,000
SuperH5000	3	16,000	G5000HHR	5	16,000
SuperH6000	5	10,000	G6000HHR	5	16,000
SuperH7000	5	10,000	G7000HHR	5	16,000
SuperHM-L	3	16,000	GMHHR-L	5	16,000
SuperHM-N	3	16,000	GMHHR-N	5	16,000
SuperHM-M	3	16,000	GMHHR-M	5	16,000
SuperHM-H	3	16,000	GMHHR-H	5	16,000

理論段数測定条件

カラム：SuperH (6.0 mm I.D. × 15 cm)

HHR (7.8 mm I.D. × 30 cm)

溶離液：テトラヒドロフラン (THF)

流速：SuperH (0.6 mL/min)

HHR (1.0 mL/min)

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：*p*-ヒドロキシベンジルアルコール (SuperH1000)

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

ベンゼン (G1000HHR ~ G2500HHR)

n-ブチルベンゼン (G3000HHR, G4000HHR, GMHHR-L, GMHHR-N)

ジシクロヘキシルフタレート (G5000HHR ~ G7000HHR, GMHHR-M, GMHHR-H)

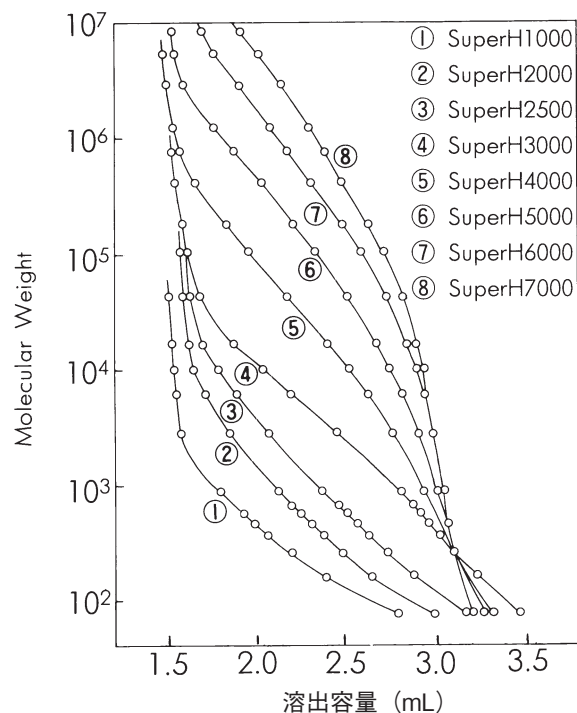


図1 TSKgel SuperH シリーズの較正曲線 (1000 ~ 7000)

カラム：TSKgel SuperH シリーズ

(6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：標準ポリスチレン

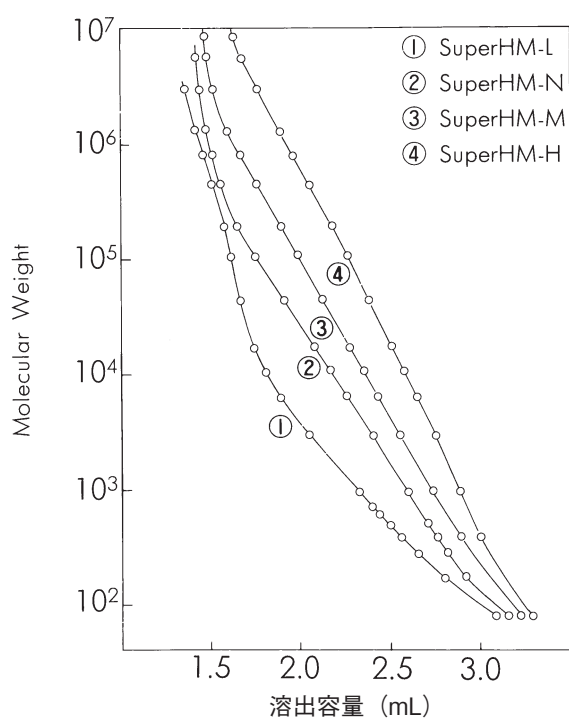


図2 TSKgel SuperH シリーズの較正曲線 (ミックスグレード)

測定条件は図-1 と同じ

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、既存のHHRシリーズの充填剤の粒子径5 μ mから3 μ mに微粒子化し、理論段数は単位長さ当たりでHHRシリーズの2倍を有しています。

その結果、SuperHシリーズは、HHRシリーズの分離性能を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G3000HHRによるエポキシ樹脂のクロマトグラムの比較を、図4にはSuperHM-HとGMHHR-H、GMHXLによる標準ポリスチレン混合試料のクロマトグラムの比較を示します。

SuperHシリーズは、HHR及びHXL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。

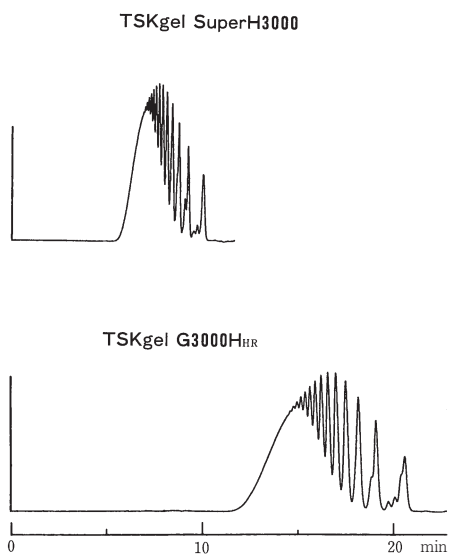


図3 TSKgel SuperH3000とTSKgel G3000HHRによるエポキシ樹脂の分離

カラム：TSKgel SuperH3000 (6.0 mm I.D. × 15 cm)

TSKgel G3000HHR (7.8 mm I.D. × 30 cm)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min (SuperH3000)

1.0 mL/min (G3000HHR)

温度：25℃

検出：UV (254 nm)

試料：エポキシ樹脂

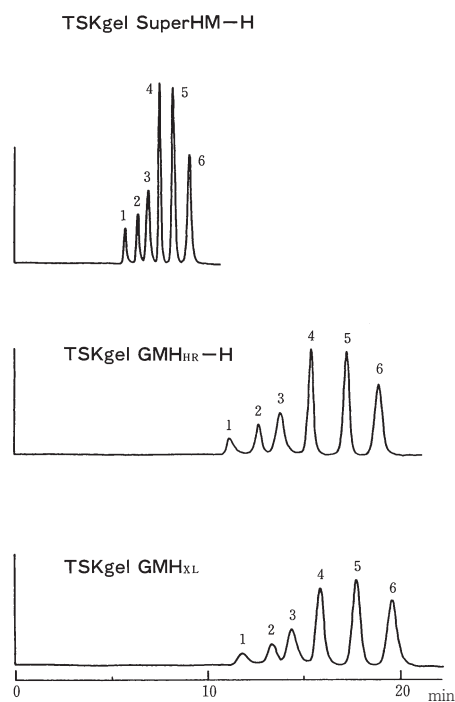


図4 TSKgel SuperHM-Hと既存カラムによるポリスチレン混合物の分離

カラム：TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

TSKgel GMHHR-H (7.8 mm I.D. × 30 cm × 2)

TSKgel GMHXL (7.8 mm I.D. × 30 cm × 2)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min (SuperHM-H)

1.0 mL/min (GMHHR-H, GMHXL)

温度：25℃

検出：UV (254 nm)

試料：標準ポリスチレン

ピーク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

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。

試料にジシクロヘキシルフタレート (DCHP) を用いて、SuperHM-H と既存カラムとの HETP の流速依存性の比較を図 5 に、図 6 には SuperH2500 (試料: DCHP) と G2500HXL 及び G2500HHR (試料: ベンゼン) との HETP の流速依存性の比較を示します。

充填剤の粒子径が小さいほど HETP の流速依存性が小さくなるのがわかります。特に、既存カラムでは高流速領域 (線速: 0.045 cm/sec、流速: 1.2 mL/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 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: 0.07 cm/sec、流速: 1.2 mL/min) ことによる分析時間の短縮が図れます。

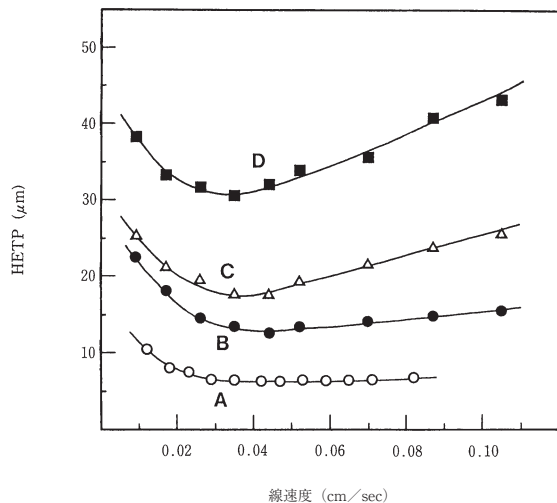


図 5 SuperH カラムと既存品による線速度と HETP の関係

カラム: A. TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)
 B. TSKgel GMHHR-H (7.8 mm I.D. × 30 cm)
 C. TSKgel GMHXL (7.8 mm I.D. × 30 cm)
 D. TSKgel GMHHR-H (S) (7.8 mm I.D. × 30 cm)
 溶離液: THF
 温度: 25 °C
 検出: UV (254 nm)
 試料: DCHP (0.1 %)
 3 μL (A)、20 μL (B, C, D)

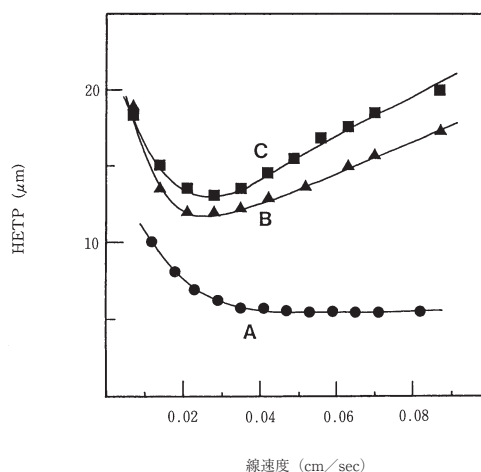


図 6 SuperH カラムと既存品による線速度と HETP の関係

カラム: A. TSKgel SuperH2500 (6.0 mm I.D. × 15 cm)
 B. TSKgel G2500HHR (7.8 mm I.D. × 30 cm)
 C. TSKgel G2500HXL (7.8 mm I.D. × 30 cm)
 溶離液: THF
 温度: 25 °C
 検出: UV (254 nm)
 試料: A. DCHP (0.1 %), 3 μL
 B., C. ベンゼン (0.1 %), 20 μL

図7に SuperH2500 と G2500HXL における標準ポリスチレン A-500 のクロマトグラムと流速の関係を示します。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、G2500HXL 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。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。

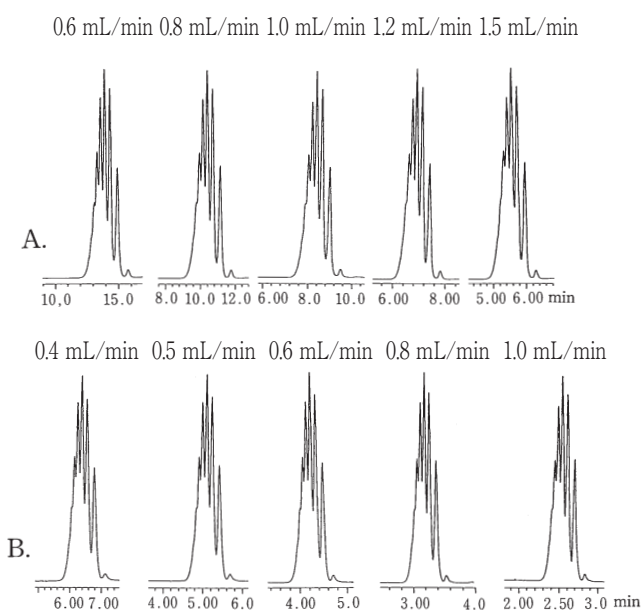


図7 TSKgel SuperH2500 および G2500HXL における標準ポリスチレンの分離の流速依存性

カラム； A. TSKgel G2500HXL (7.8 mm I.D. × 30 cm)
 B. TSKgel SuperH2500 (6.0 mm I.D. × 15 cm)
 溶離液； THF
 温度； 25 °C
 検出； UV (254 nm)
 試料； 標準ポリスチレン A-500 (0.1 %)、10 μL

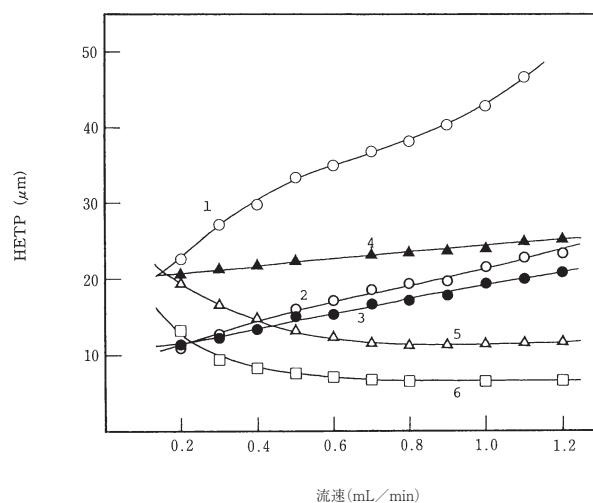


図8 TSKgel SuperHM-H による分子量の異なる標準ポリスチレンにおける流速と HETP の関係

カラム； TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)
 溶離液； THF
 温度； 25 °C
 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 シリーズにおけるエポキシ樹脂の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クロマトグラムの流速依存性を示します。SuperH シリーズでは、HHR や HXL 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。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 ~ 0.6 mL/min (従来の HHR や HXL シリーズの 0.5 ~ 1.0 mL/min に相当) が、オリゴマーや低分子試料を分析する場合は、0.6 mL/min 程度の流速が適正と言えます。

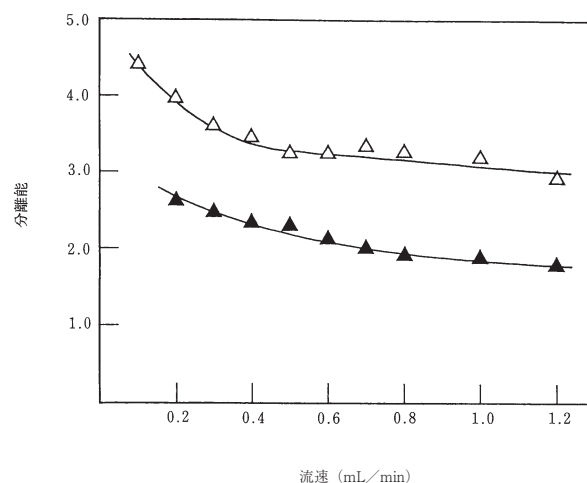


図9 TSKgel SuperHM-H による標準ポリスチレンの分離における流速依存性

カラム：TKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm × 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)

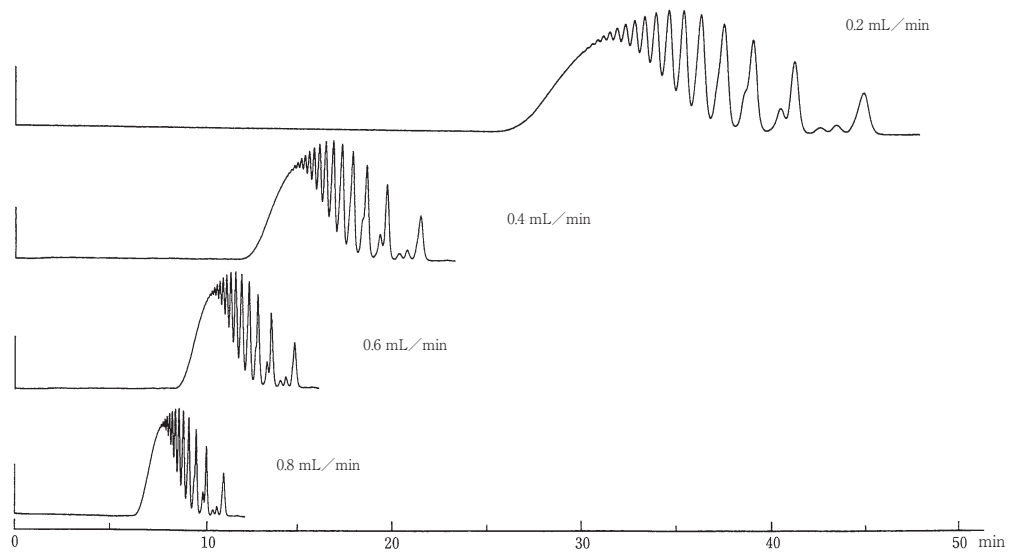


図 10 SuperH シリーズによるエポキシ樹脂の分離の流速依存性

カラム：TSKgel SuperH3000 × 2 + TSKgel SuperH2500
(6.0 mm I.D. × 15 cm × 3)

溶離液：THF

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：エピコート 1004 (0.1 %、10 μL)

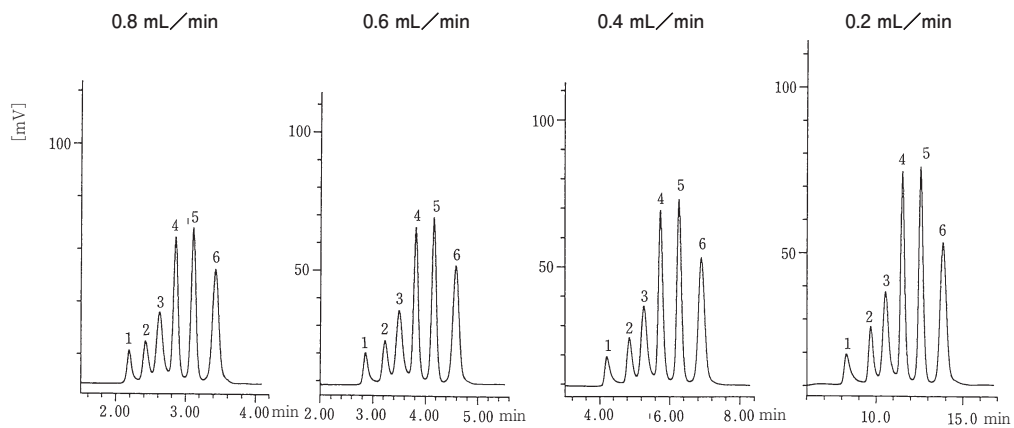


図 11 TSKgel SuperHM-H における標準ポリスチレンの分離の流速依存性

カラム：TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液：THF

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：標準ポリスチレン

ピーク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、H_{HR}やH_{XL}シリーズの7.8 mm I.D. × 30 cm から6.0 mm I.D. × 15 cm にセミマイクロ化し、超高性能化を達成したカラムです。その結果、SuperHシリーズはH_{HR}やH_{XL}シリーズに比べてピークの検出感度が相対的に高くなっています。

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（mV）と試料注入量（μL）の関係を示します。

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（mV）と注入量（μL）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クロマトグラムの比較を示します。

この様に、SuperHシリーズはH_{HR}やH_{XL}シリーズ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できます。

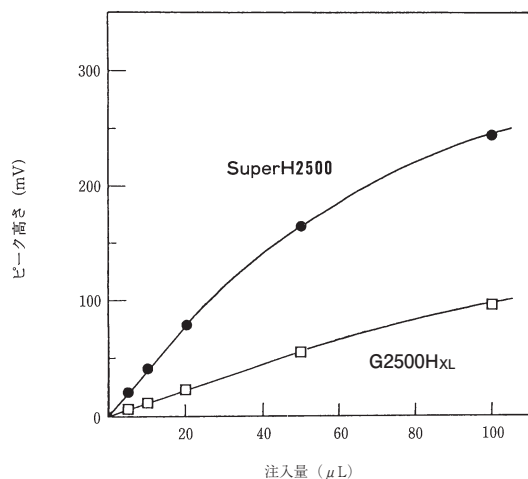


図12 TSKgel SuperH2500とG2500H_{XL}による標準ポリスチレンの注入量とピーク高さの関係

カラム：TSKgel SuperH2500 (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 TSKgel G2500H_{XL} (7.8 mm I.D. × 30 cm × 2)
 溶離液：THF
 流速：0.6 mL/min (SuperH2500)
 1.0 mL/min (G2500H_{XL})
 試料：標準ポリスチレン A-500 (0.1%)

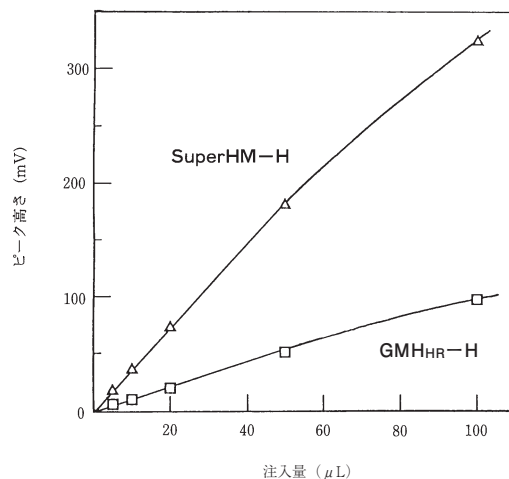


図13 TSKgel SuperHM-HとGMH_{HR}-Hによる標準ポリスチレンの注入量とピーク高さの関係

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

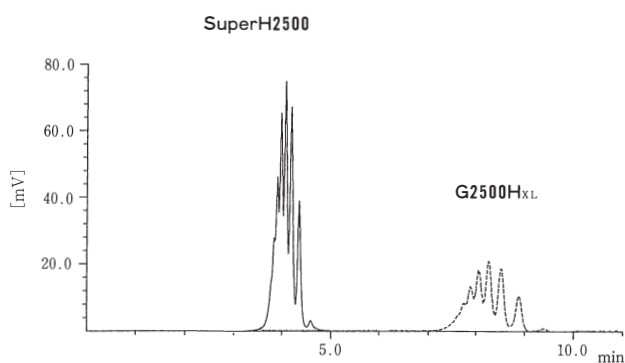


図 14 TSKgel SuperH2500 と G2500HXL による標準ポリスチレン A-500 のピーク高さの比較

カラム：TSKgel SuperH2500 (6.0 mm I.D. × 15 cm)

TSKgel G2500HXL (7.8 mm I.D. × 30 cm)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min (SuperH2500)

1.0 mL/min (G2500HXL)

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：標準ポリスチレン A-500 (0.1 %、10 μL)

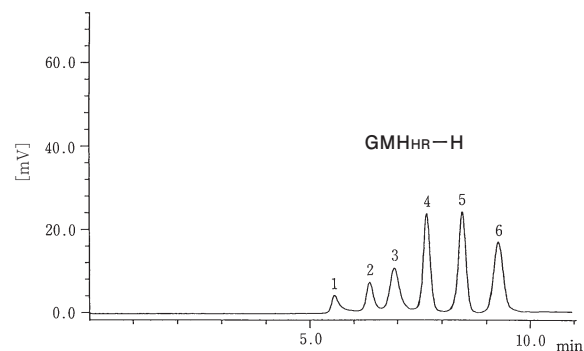
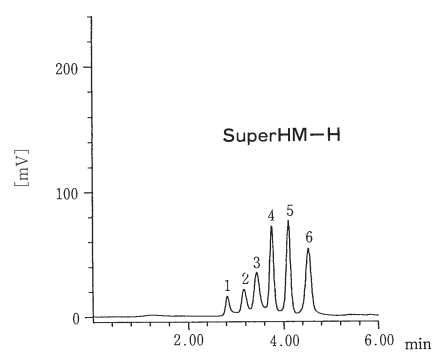


図 15 TSKgel SuperHM-H と GMHHR-H による標準ポリスチレンの分離

カラム：TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)

TSKgel GMHHR-H (7.8 mm I.D. × 30 cm)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min (SuperHM-H)

1.0 mL/min (GMHHR-H)

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：標準ポリスチレン (10 μL)

- ピーク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、HHR シリーズと同一の化学特性の充填基材を微粒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 HHR シリーズと同等と考えられます。

表3に TSKgel SuperH2000 と G2000HHR 及び G2000HXL 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。

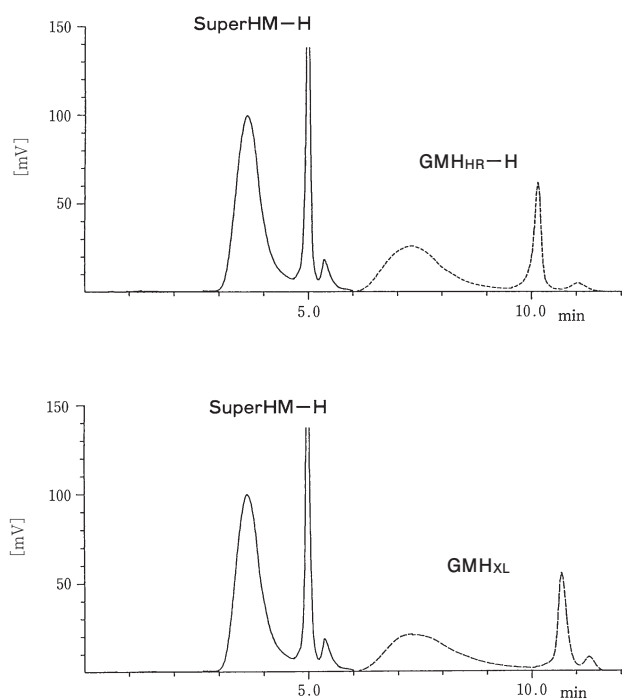


図16 TSKgel SuperHM-H と従来品による市販ポリスチレンのピーク高さの比較

カラム：TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)
 TSKgel GMHHR-H (7.8 mm I.D. × 30 cm)
 TSKgel GMHXL (7.8 mm I.D. × 30 cm)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min (SuperHM-H)
 1.0 mL/min (GMHHR-H, GMHXL)

温度：25℃

検出：UV (254 nm)

試料：市販ポリスチレン (0.25%、20 μL)

表3 TSKgel SuperH2000 と G2000HHR、G2000HXL の膨潤・収縮特性の比較

溶 媒	膨潤・収縮特性		
	SuperH2000	G2000HHR	G2000HXL
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	0.97	0.98	—
MeOH/水	0.92	0.93	—
水	0.85	0.86	0.52

※ THF での膨潤体積を 1.00 として、各種溶媒での膨潤・収縮度。

表4 TSKgel SuperH シリーズの溶媒交換可能な溶媒

トルエン、ベンゼン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、1,4-ジオキサン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ドデカン、1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、キノリン、*m*-クレゾール/クロロホルム、メチルエチルケトン (MEK)、*o*-ジクロロベンゼン (ODCB)、1,2,4-トリクロロベンゼン (TCB)、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP)、HFIP/クロロホルム、ピリジン、*o*-クロロフェノール/クロロホルム、四塩化炭素、酢酸エチル、メタノール/クロロホルム、アセトン、エタノール、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc)、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する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する時のカラムの充填性 (カラム効率) の変化を観察しています。

いずれの SuperH カラムにおいてもあらゆる有機溶媒への交換後の理論段数が変化しておらず、SuperH シリーズは HHR 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。

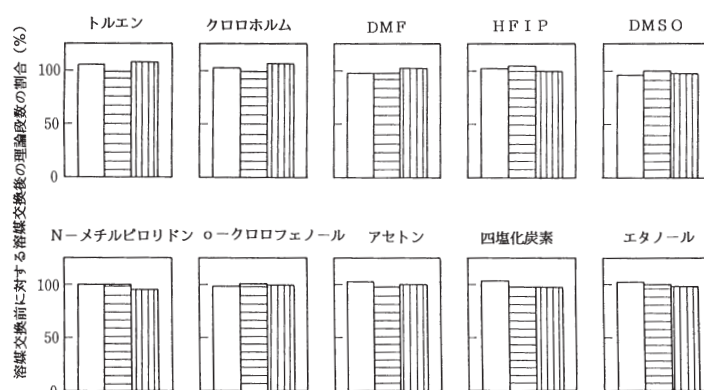


図 17 TSKgel SuperH シリーズの溶媒交換性

< 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 °C

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、温度および時間 : 0.2 mL/min, 25 °C および 8 時間

< 理論段数測定条件 >

溶離液 : THF 流速 : 0.6 mL/min

温度 : 25 °C 検出 : UV (254 nm)

試料 : DCHP (0.1 %, 2 μL)

TSKgel SuperH2000 : □

TSKgel SuperH3000 : ▨

TSKgel SuperHM-H : ▩

図 18 に、SuperH2500 による各種有機溶媒 (THF, CHCl₃, DMF 及び CCl₄) での標準ポリスチレン混合物の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 CHCl₃ 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います。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。このよう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ッド (PEO) の使用が推奨されます。

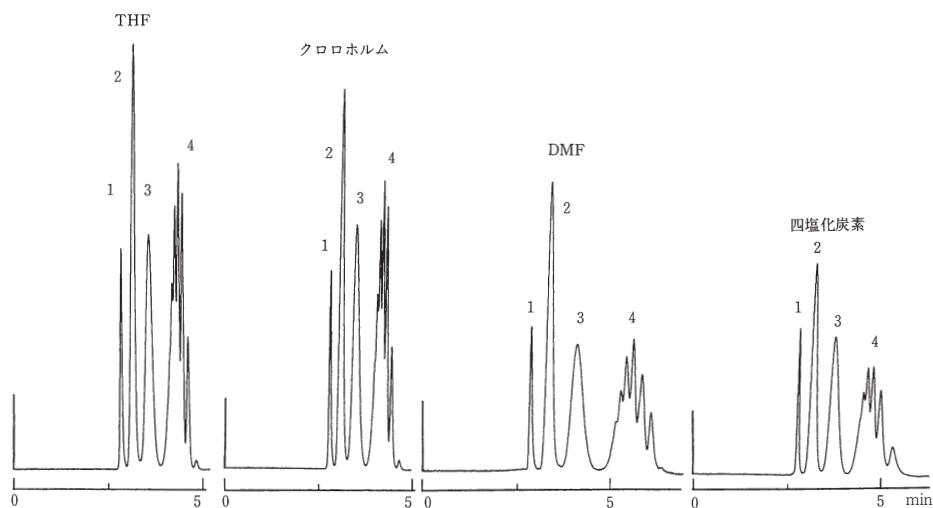


図 18 TSKgel SuperH2500 による各種溶媒での標準ポリスチレンの分離の比較

カラム；TSKgel SuperH2500 (6.0 mm I.D. × 15 cm)

流 速；0.6 mL/min

温 度；25 ℃

検 出；UV (254 nm または 270 nm)

試 料；標準ポリスチレン

ピーク1. Mw 190,000

2. Mw 9,100

3. Mw 2,800

4. A-500

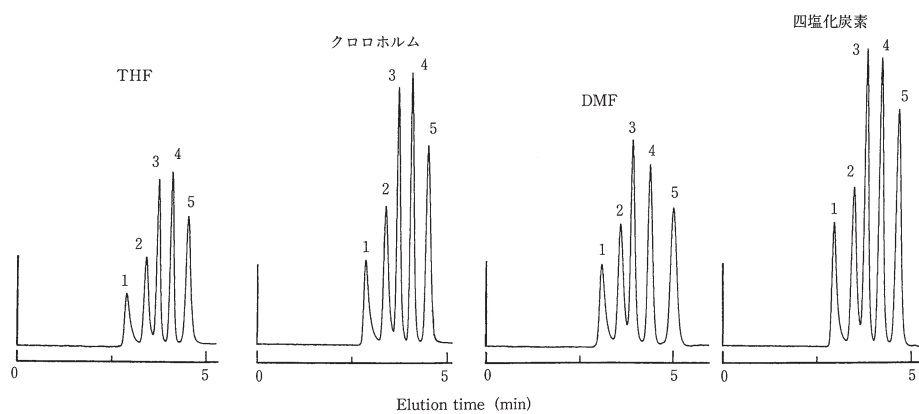


図 19 TSKgel SuperHM-H による各種溶媒での標準ポリスチレンの分離の比較

カラム；TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)

流 速；0.6 mL/min

温 度；25 ℃

検 出；UV (254 nm または 270 nm)

試 料；標準ポリスチレン

ピーク1. Mw 2,890,000 2. Mw 422,000

3. Mw 107,000 4. Mw 16,700

5. Mw 2,800

3-5. 試料負荷量

SuperH シリーズの性能を最大限に発揮させるためには測定条件の最適化が必要です。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。試料負荷量は試料の分子量、種類、移動相、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十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。各標準ポリスチレン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 の結果より得られた各標準ポリスチレンの最大試料濃度及び最大試料負荷量を表 5 に示します。

表 5 SuperH カラムにおける最大試料濃度および試料負荷量

分子量	最大試料濃度 (%)	最大試料負荷量 (μg)
~ 10,000	2.00	200
10,000 ~ 50,000	1.00	100
50,000 ~ 200,000	0.20	20
200,000 ~ 500,000	0.10	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：6.0 mm I.D. × 15 cm

溶離液：THF 流速：0.6 mL/min

温度：25℃ 検出：UV (254 nm)

試料：標準ポリスチレン (10 μL)

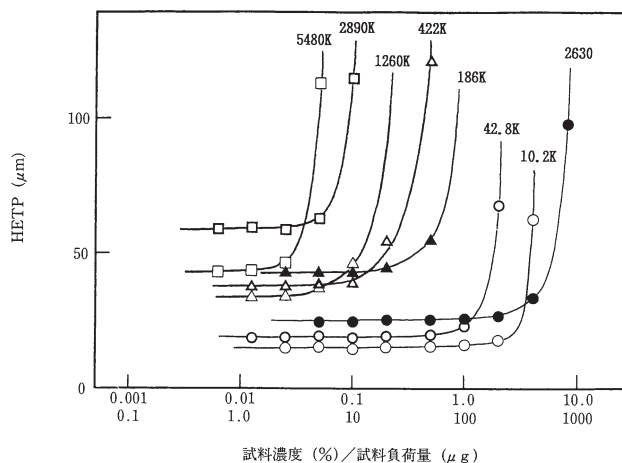


図 20 TSKgel SuperHM-H における標準ポリスチレンの HETP と試料濃度（試料負荷量）の関係

カラム：TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液：THF 流速：0.6 mL/min

温度：25℃ 検出：UV (254 nm)

試料：標準ポリスチレン (10 μL)

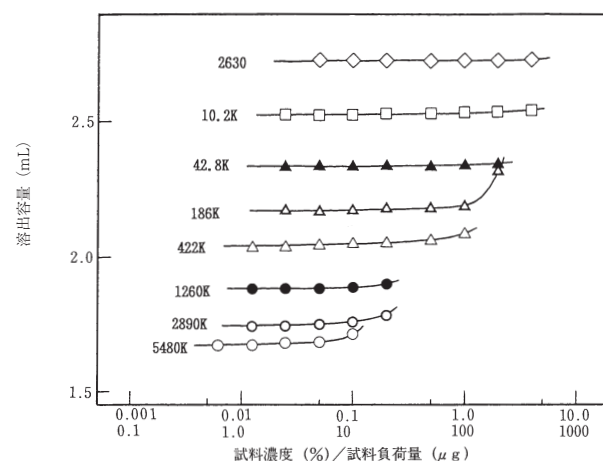


図 21 TSKgel SuperHM-H における標準ポリスチレンの溶出容量と試料濃度（試料負荷量）の関係

カラム：TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液：THF 流速：0.6 mL/min

温度：25℃ 検出：UV (254 nm)

試料：標準ポリスチレン (10 μL)

3-5-2. 試料注入量

図 22 に SuperHM-H を用いて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 20 μL であることがわかります。

また、最大試料注入量は分子量の大きさにほとんど関係なく、20 μL (2 μg) 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^{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 (10 μL 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。

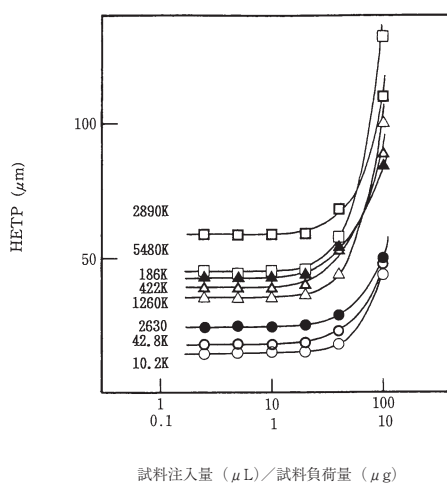


図 22 TSKgel SuperHM-H における標準ポリスチレンの HETP と試料注入量 (試料負荷量) の関係

カラム ; TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. \times 15 cm)
 溶離液 ; THF
 流速 ; 0.6 mL/min
 温度 ; 25 $^{\circ}\text{C}$
 検出 ; UV (254 nm)
 試料 ; 標準ポリスチレン (10 μL)
 試料濃度 ; 0.01 %

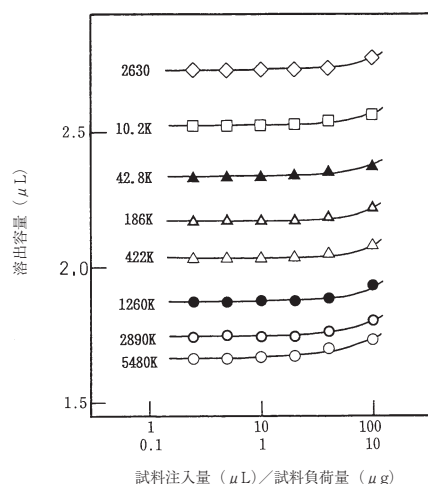


図 23 TSKgel SuperHM-H における標準ポリスチレンの溶出容量と試料注入量 (試料負荷量) の関係

カラム ; TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. \times 15 cm)
 溶離液 ; THF
 流速 ; 0.6 mL/min
 温度 ; 25 $^{\circ}\text{C}$
 検出 ; UV (254 nm)
 試料 ; 標準ポリスチレン (10 μL)
 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との関係を示します。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いことがわかります。

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。

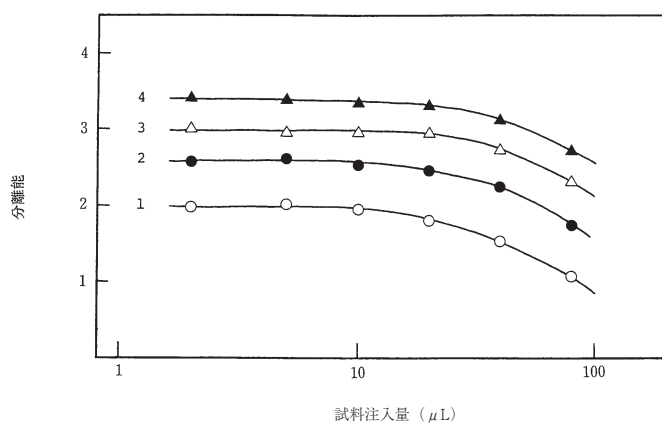


図 24 TSKgel SuperHM-H における標準ポリスチレンの試料負荷量と分離能の関係

カラム：TSKgel SuperHM-H

6.0 mm I.D. × 15 cm (○)

6.0 mm I.D. × 15 cm × 2 (●)

6.0 mm I.D. × 15 cm × 3 (△)

6.0 mm I.D. × 15 cm × 4 (▲)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：標準ポリスチレン

Mw 8,420,000 (0.02 %), Mw 1,260,000 (0.035 %)

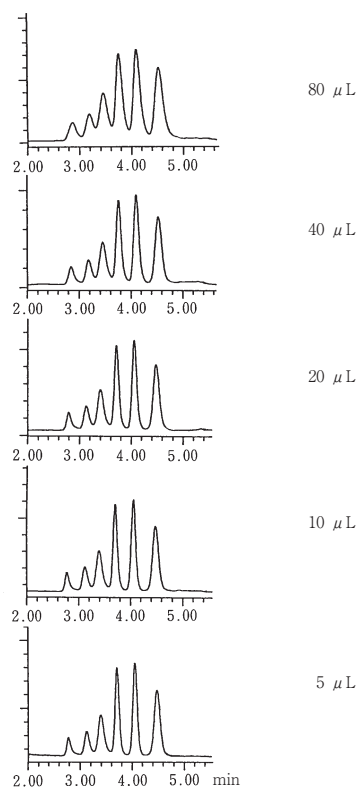


図 25 TSKgel SuperHM-H による標準ポリスチレンの分離における試料負荷量の影響

カラム：TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：標準ポリスチレン混合物

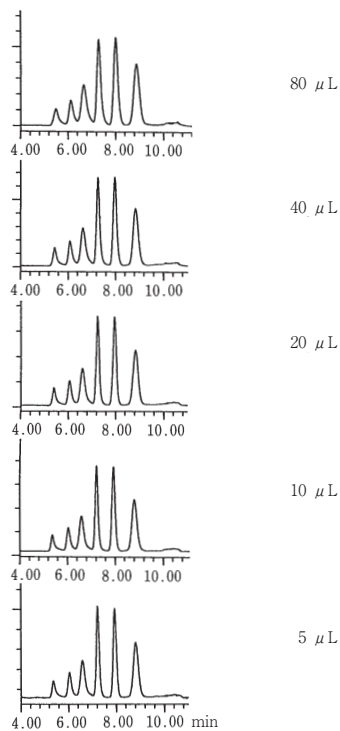


図 26 TSKgel SuperHM-H による標準ポリスチレン
の分離における試料負荷量の影響

カラム: TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 溶離液: THF
 流速: 0.6 mL/min
 温度: 25 °C
 検出: UV (254 nm)
 試料: 標準ポリスチレン混合物

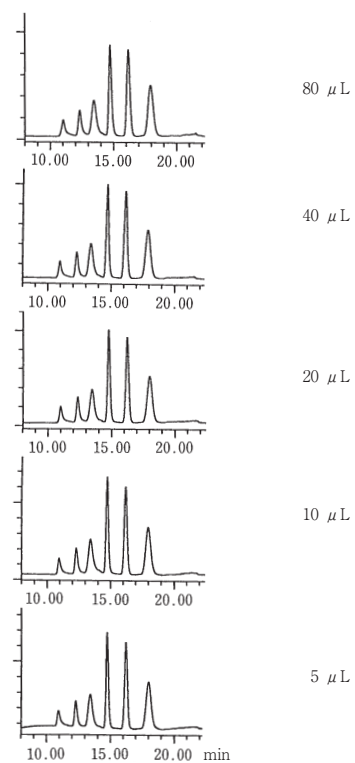


図 27 TSKgel SuperHM-H による標準ポリスチレン
の分離における試料負荷量の影響

カラム: TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm × 4)
 溶離液: THF
 流速: 0.6 mL/min
 温度: 25 °C
 検出: UV (254 nm)
 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、特に超高分子試料を微粒子充填剤により測定する、或いは高流速で測定する際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適切に GPC 測定するためには、粒子径が大きい (13 μm) 充填剤を用いた TSKgel GMH_{HR}-H (S) により、0.8 mL/min 以下の流速で測定することが推奨されます (図 29)。

図 30 に SuperHM-H における標準ポリスチレン F-850 (Mw : 8,420,000) での分子鎖切断の流速依存性を、図 31 には、SuperHM-H における各標準ポリスチレンの溶出容量の流速依存性を示します。

F-850 は、0.6 mL/min 以下で適切に測定できますが、0.8 mL/min 以上の高流速では分子鎖切断が起こります。

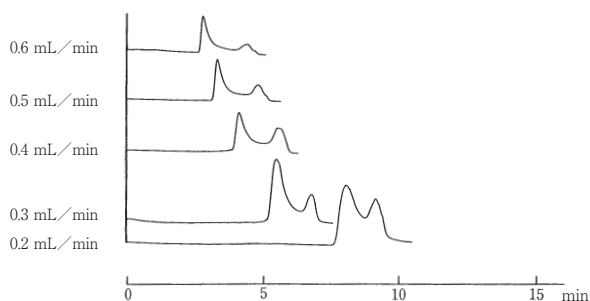


図 28 TSKgel SuperHM-H における標準ポリスチレン (F-2000) の分子鎖切断の流速依存性

カラム : TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. \times 15 cm)
 溶離液 : THF
 温度 : 25 $^{\circ}\text{C}$
 検出 : UV (254 nm)
 試料 : 標準ポリスチレン
 F-2000 (Mw 20,600,000, 0.015 %)

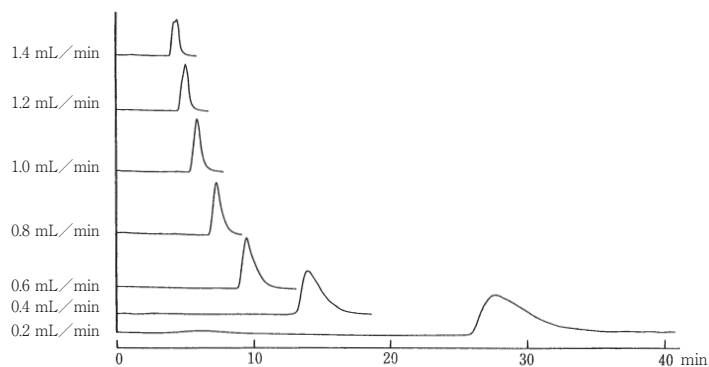


図 29 TSKgel GMH_{HR}-H (S) における標準ポリスチレン (F-2000) の分子鎖切断の流速依存性

カラム : TSKgel GMH_{HR}-H (S) (6.0 mm I.D. \times 15 cm)
 溶離液 : THF
 温度 : 25 $^{\circ}\text{C}$
 検出 : UV (254 nm)
 試料 : 標準ポリスチレン
 F-2000 (Mw 20,600,000, 0.015 %)

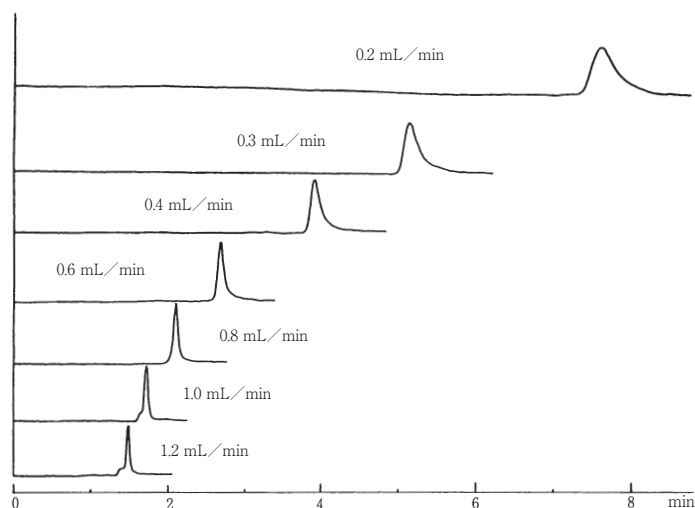


図 30 TSKgel SuperHM-H における標準ポリスチレン (F-850) の分子鎖切断の流速依存性

カラム : TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. \times 15 cm)
 溶離液 : THF
 温度 : 25 $^{\circ}\text{C}$
 検出 : UV (254 nm)
 試料 : 標準ポリスチレン
 F-850 (Mw 8,420,000, 0.01 %, 10 μL)

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、分子鎖切断に充分注意する必要があります。(表 8 参照)

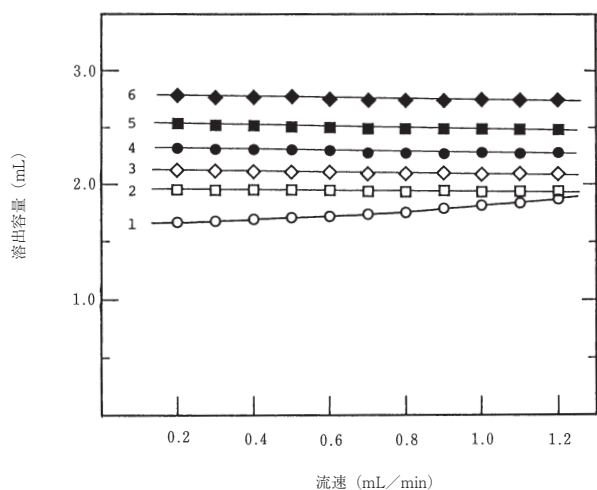


図 31 TSKgel SuperHM-H における標準ポリスチレンの溶出容量と測定流速の関係

カラム : TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液 : THF

温度 : 25 °C

検出 : UV (254 nm)

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、■)
4. Mw 2,800 (A-2500、◆)

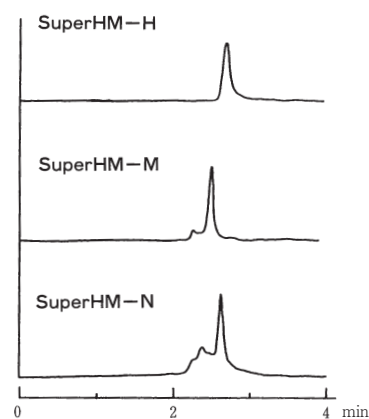


図 32 TSKgel SuperHM シリーズによる標準ポリスチレン (F-850) の分子鎖切断の比較

カラム : TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)

TSKgel SuperHM-M (6.0 mm I.D. × 15 cm)

TSKgel SuperHM-N (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液 : THF

流速 : 0.6 mL/min

温度 : 25 °C

検出 : UV (254 nm)

試料 : 標準ポリスチレン

標準ポリスチレン

F-850 (Mw 8,420,000、0.01 %、10 μL)

3-7. カラム測定温度

カラム温度を上げて測定する利点を以下に列記します。

- 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。

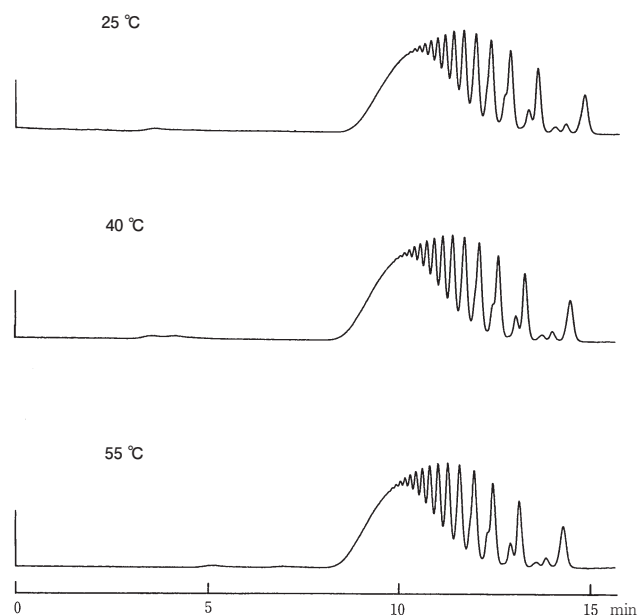


図33 TSKgel SuperHカラムによるエポキシ樹脂の分離の温度依存性

カラム：TSKgel SuperH3000 × 2 + TSKgel SuperH2500
(6.0 mm I.D. × 15 cm × 3)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min

検出：UV (254 nm)

試料：エピコート 1004 (0.1 %、10 μL)

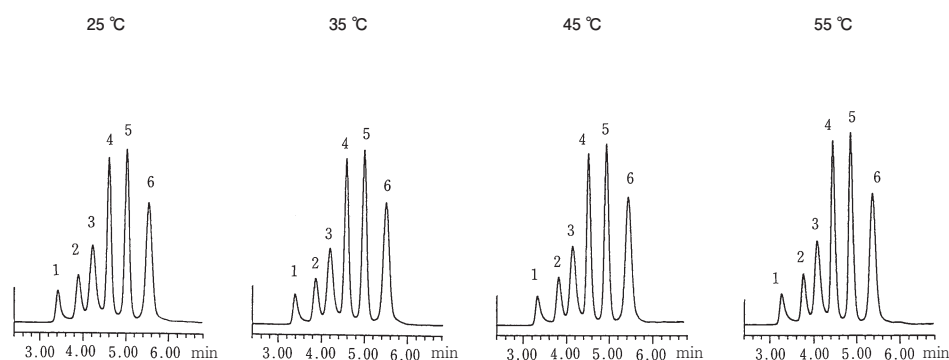


図34 TSKgel SuperHM-Hにおける標準ポリスチレンの分離の温度依存性

カラム：TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液：THF

流速：0.5 mL/min

検出：UV (254 nm)

試料：標準ポリスチレン

ピーク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

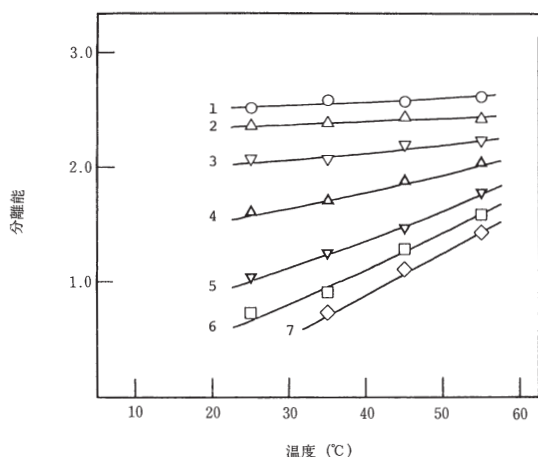


図 35 TSKgel SuperHM-H による各流速での温度と分離能の関係

カラム：TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)
 溶離液：THF
 流速：1. 0.2 mL/min 2. 0.4 mL/min
 3. 0.6 mL/min 4. 0.8 mL/min
 5. 1.0 mL/min 6. 1.1 mL/min
 7. 1.2 mL/min
 温度：25 ~ 55 °C
 検出：UV (254 nm)
 試料：標準ポリスチレン (0.02 %、10 μL)
 F-850 (Mw 8,420,000)、F-128 (Mw 1,260,000)

3-8. ハードウェア (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、いわゆるソフトウェ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 シリーズでは測定条件の最適化に加え、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、MacDonald⁶⁾ によると次式で表わされます。

$$wt^2 = wi^2 + wa^2 + wj^2 + wf^2 + wc^2$$

ここで、 wt^2 ：全体の試料バンドの拡がり、 wi^2 ：試料注入器での拡がり、 wa^2 ：試料注入器からカラム入り口まで、およびカラム出口から検出器入り口までの拡がり、 wj^2 ：カラムとカラムの連結部分での拡がり、 wf^2 ：フローセル (検出器) での拡がり、 wc^2 ：カラム内での拡がり。

この式からカラム内部での広がりに加え、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示します。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ーム化された UV (マイクロセル) または同等品を用いる必要があります。

表 6 TSKgel SuperH2500 の異なるセル容量の UV 検出器における理論段数の比較

理論段数 (TP/15 cm)		
UV - 1* ¹	UV - 2* ²	UV - 3* ³
28,100	23,860	17,890

カラム：6.0 mm I.D. × 15 cm
 溶離液：THF
 流速：0.6 mL/min
 温度：25 °C
 検出：UV (254 nm)
 試料：DCHP (0.1 %、2 μL)

- * 1 フローセル容量：2 μL、マイクロセル
- * 2 フローセル容量：10 μL、ローデッドポリウムセル
- * 3 フローセル容量：10 μL、標準セル

表7に SuperH2500 における UV 検出器（マイクロセル）の時定数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。SuperH シリーズを用いた測定では、時定数を FAST にすることで十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/15 cm)		
時定数 (RESPONSE)		
FAST	STD	SLOW
28,100	21,960	12,400

カラム；TSKgel SuperH2500 (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液；THF

流速；0.6 mL/min

温度；25 °C

検出；UV (254 nm)、マイクロセル

試料；DCHP (0.1 %、2 μL)

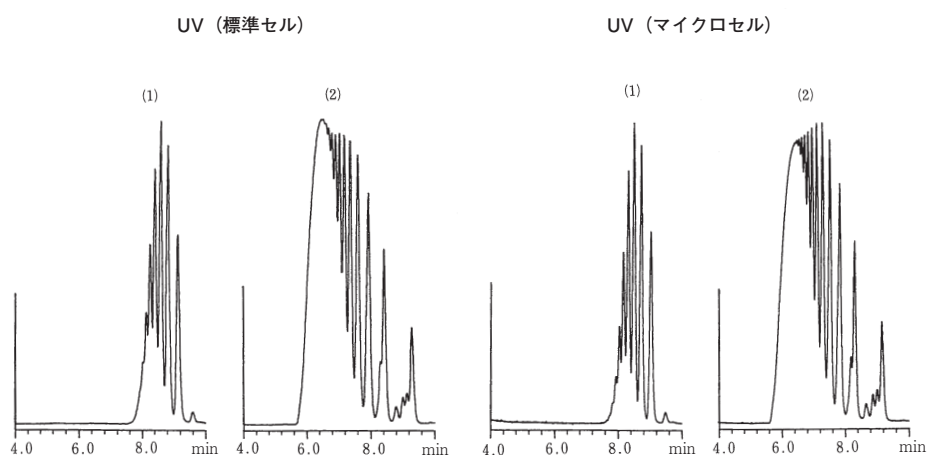


図36 TSKgel SuperH2500 における UV 検出器のセルが分離能に与える影響

カラム；TSKgel SuperH2500 (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

溶離液；THF

流速；0.6 mL/min

温度；25 °C

検出；UV (254 nm)、標準セル、マイクロセル

試料；(1) 標準ポリスチレン A-500 (0.1 %、10 μL)

(2) エピコート 1004 (0.1 %、10 μL)

3-8-2. カラム入口側及び出口側配管における広がり

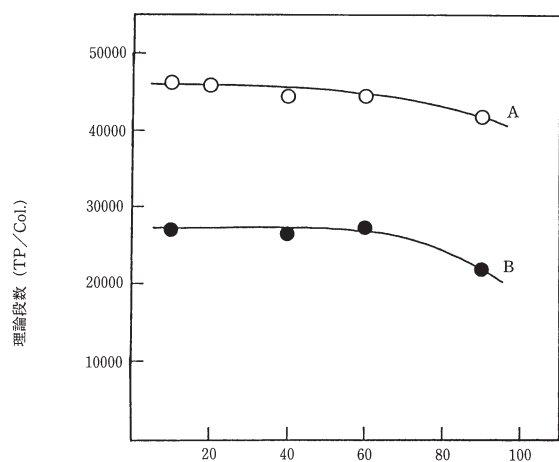
Scott⁷⁾によると、接続配管中で起こる試料バンドの広がり V_i は、次式で表されます。

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

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 0.2 mm）の理論段数への影響を、図 38 にカラム出口から検出器までの接続配管長さ（内径は 0.2 mm）の理論段数への影響を示します。



試料注入器～カラム入口配管 (0.2 mm I.D.) 長さ (cm)

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. 6.0 mm I.D. × 15 cm × 2
B. 6.0 mm I.D. × 15 cm

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min

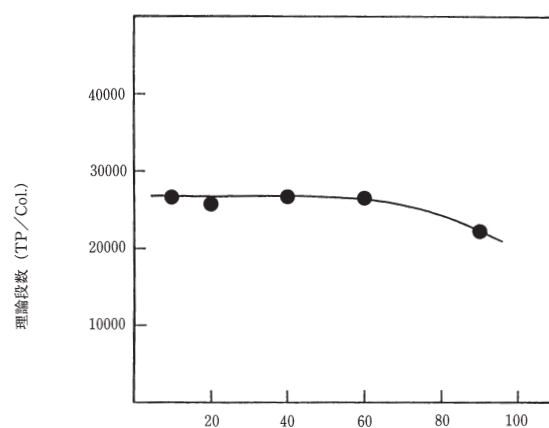
温度：25 °C

検出：UV (254 nm)、マイクロセル

試料：DCHP (0.1 %, 10 μL)

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

内径 0.2 mm の接続配管を用いた場合は、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、60 cm より長くなると大きくなります。内径 0.1 mm の配管では、80 cm まで長くしても理論段数の低下につながりません。一方、0.3 mm にすると、カラム性能への影響が顕著になり、20 cm 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、短くすることが望ましいわけですが、実用的には 0.2 mm I.D. × 40 ~ 50 cm が推奨されます。



カラム出口～検出器の配管 (0.2 mm I.D.) 長さ (cm)

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 (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)、マイクロセル

試料：DCHP (0.1 %, 10 μL)

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 10 cm 程度必要としますが、0.1 mm 及び 0.2 mm 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 0.3 mm の場合は、10 cm の長さでもカラムの性能が低下します。

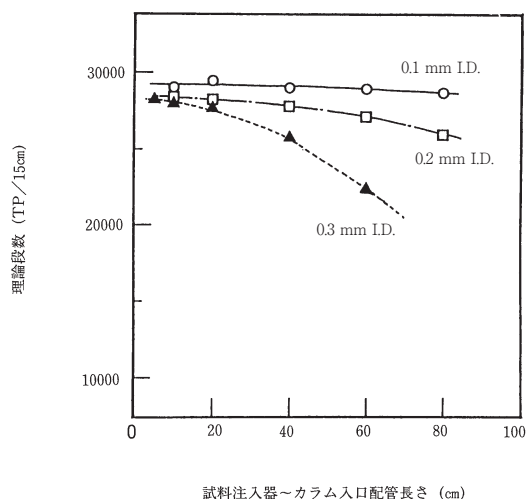


図 39 TSKgel SuperH2500 におけるカラム入口側配管長さおよび配管内径と理論段数の関係

カラム：TSKgel SuperH2500 (6.0 mm I.D. × 15 cm)
 溶離液：THF
 流速：0.6 mL/min
 温度：25 °C
 検出：UV (254 nm)、マイクロセル
 試料：DCHP (0.1 %, 2 μL)

3-8-4. その他の接続部での広がり

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（デッドボリューム）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、SuperH シリーズ（超高性能カラム）を用いた場合、カラム外での試料バンドの広がりや測定結果に大きく影響します。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。

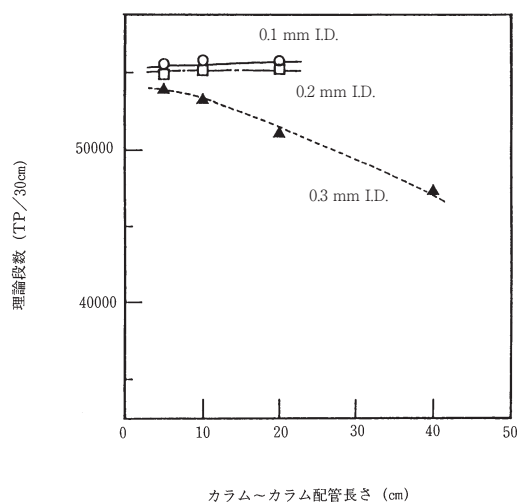


図 40 TSKgel SuperH2500 におけるカラム接続配管長さおよび配管内径と理論段数の関係

カラム：TSKgel SuperH2500 (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 溶離液：THF
 流速：0.6 mL/min
 温度：25 °C
 検出：UV (254 nm)、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)

TSKgel 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います。

表8に各グレードの分子量分画範囲及び校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校正曲線を示します。

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	校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～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に各種試料の分析例を示します。

図57には一体型高速GPC装置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。

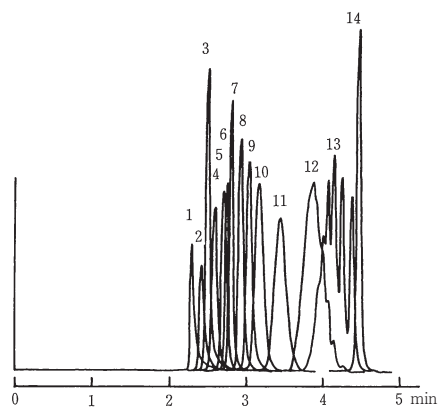


図41 TSKgel SuperHM-Lによる標準ポリスチレンのクロマトグラムの重ね書き

カラム：TSKgel SuperHM-L (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min

温度：25℃

検出：UV (254 nm)

試料：ピーク1. Mw 8,420,000、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-1000、

13. A-500、14. DCHP

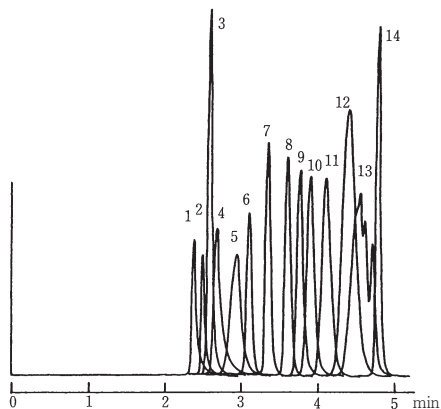


図 42 TSKgel SuperHM-N による標準ポリスチレンのクロマトグラムの重ね書き

カラム：TSKgel SuperHM-N (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：ピーク 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-1000、
 13. A-500、14. DCHP

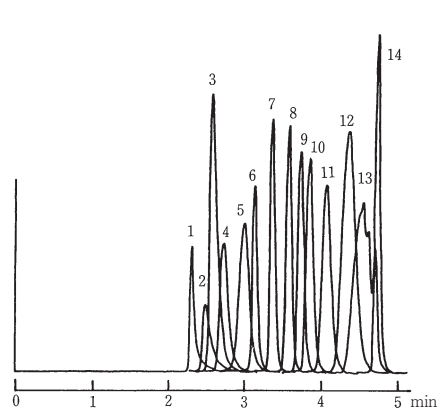


図 43 TSKgel SuperHM-M による標準ポリスチレンのクロマトグラムの重ね書き

カラム：TSKgel SuperHM-M (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：ピーク 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-1000、
 13. A-500、14. DCHP

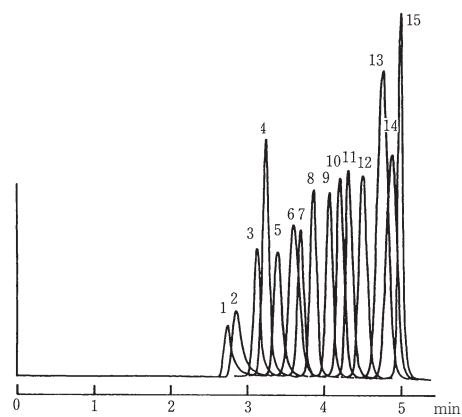


図 44 TSKgel SuperHM-H による標準ポリスチレンのクロマトグラムの重ね書き

カラム：TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：ピーク 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 107,000、8. Mw 42,800、
 9. Mw 16,700、10. Mw 10,200、
 11. Mw 6,200、12. Mw 2,800、
 13. A-1000、14. A-500、15. DCHP

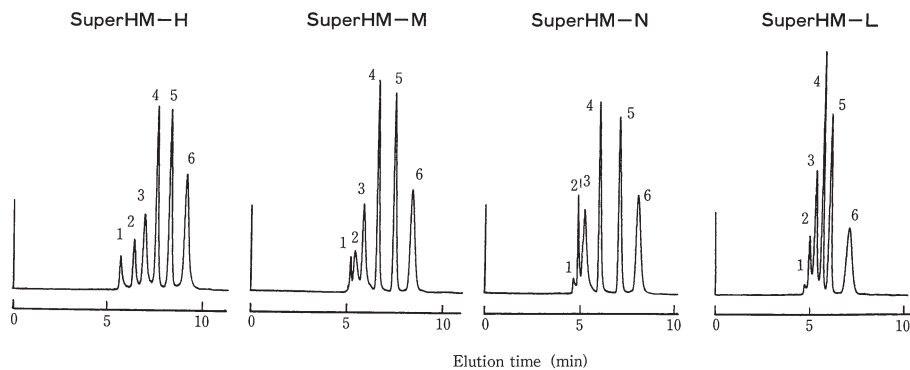


図 45 TSKgel SuperHM シリーズによる標準ポリスチレンの分離の比較 (1)

カラム：TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

TSKgel SuperHM-M (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

TSKgel SuperHM-N (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

TSKgel SuperHM-L (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：ピーク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、

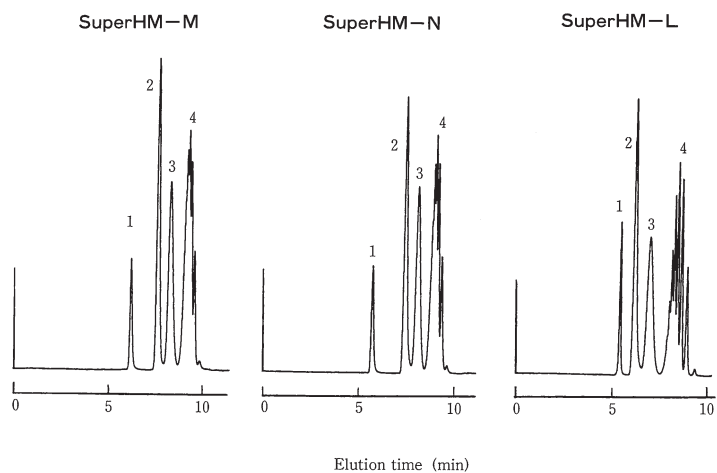


図 46 TSKgel SuperHM シリーズによる標準ポリスチレンの分離の比較 (2)

カラム：TSKgel SuperHM-M (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

TSKgel SuperHM-N (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

TSKgel SuperHM-L (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：標準ポリスチレン

ピーク1. Mw 190,000、2. Mw 9,100、

3. Mw 2,800、4. A-500

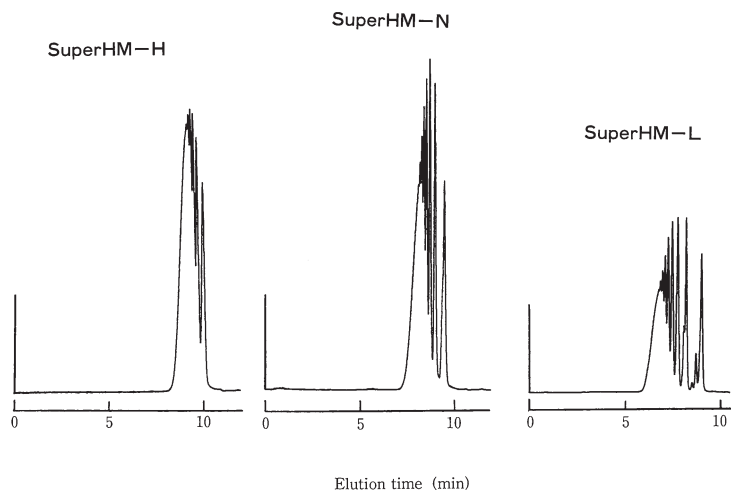


図 47 TSKgel SuperHM シリーズによるエポキシ樹脂の分離の比較 (1)

カラム ; TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 TSKgel SuperHM-N (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 TSKgel SuperHM-L (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

溶離液 ; THF

流 速 ; 0.6 mL/min

温 度 ; 25 °C

検 出 ; UV (254 nm)

試 料 ; エポキシ樹脂 (Ep1001)

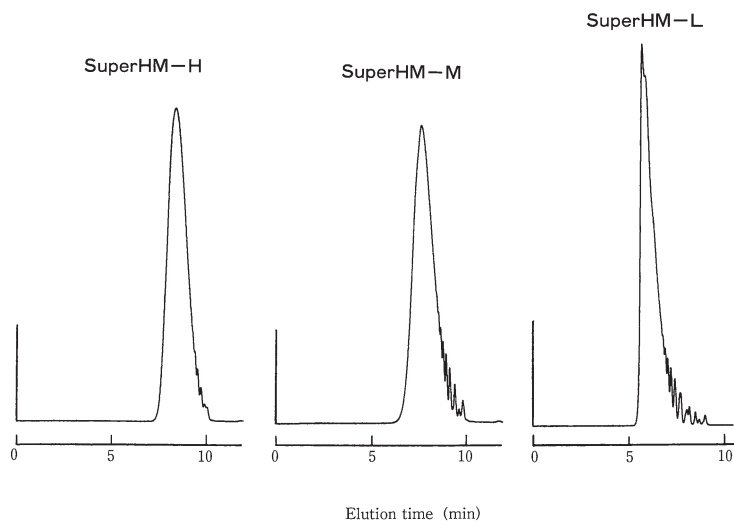


図 48 TSKgel SuperHM シリーズによるエポキシ樹脂の分離の比較 (2)

カラム ; TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 TSKgel SuperHM-M (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 TSKgel SuperHM-L (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

溶離液 ; THF

流 速 ; 0.6 mL/min

温 度 ; 25 °C

検 出 ; UV (254 nm)

試 料 ; エポキシ樹脂 (Ep1001)

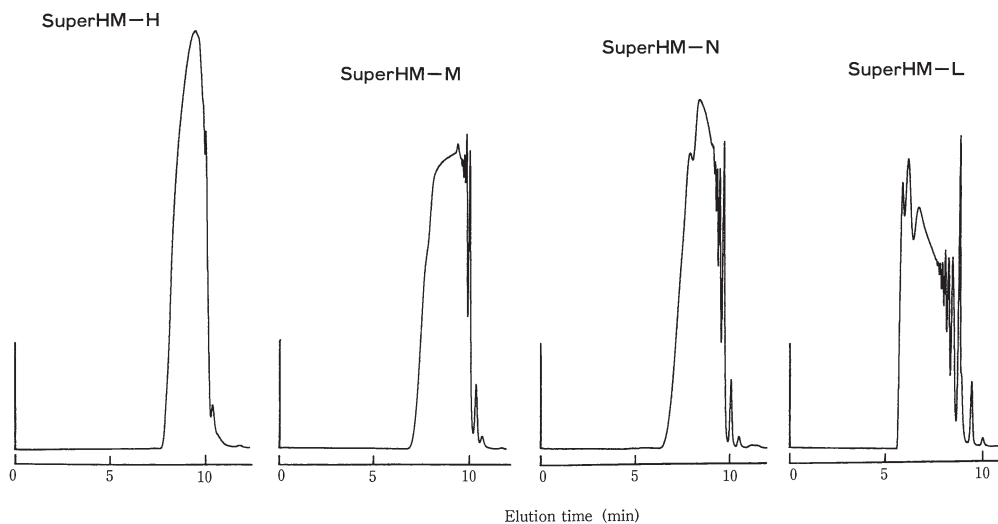


図 49 TSKgel SuperHM シリーズによるフェノール樹脂の分離の比較

カラム ; TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 TSKgel SuperHM-M (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 TSKgel SuperHM-N (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 TSKgel SuperHM-L (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

溶離液 ; THF
 流 速 ; 0.6 mL/min
 温 度 ; 25 °C
 検 出 ; UV (254 nm)
 試 料 ; フェノール樹脂

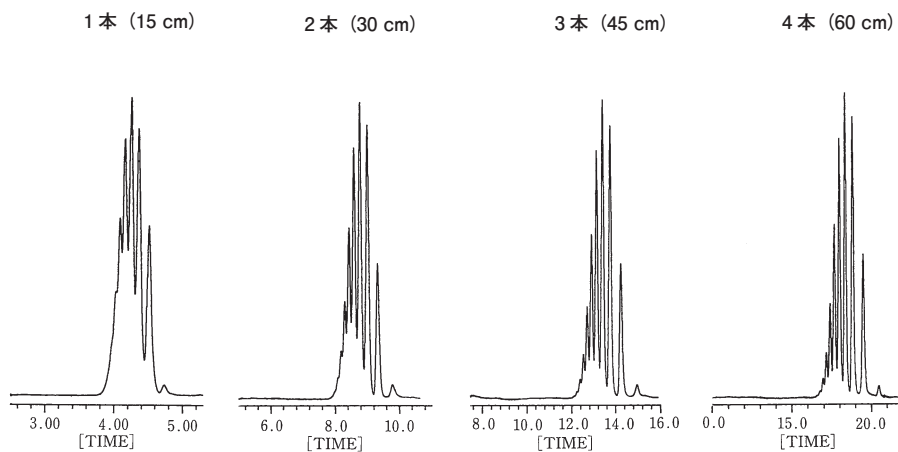


図 50 TSKgel SuperH2500 における標準ポリスチレン (A-500) の分離のカラム長さ依存性

カラム ; TSKgel SuperH2500
 (6.0 mm I.D. × 15 cm ~ 6.0 mm I.D. × 15 cm × 4)
 溶離液 ; THF
 流 速 ; 0.6 mL/min
 温 度 ; 25 °C
 検 出 ; UV (254 nm)
 試 料 ; 標準ポリスチレン A-500 (0.1 %, 10 μL)

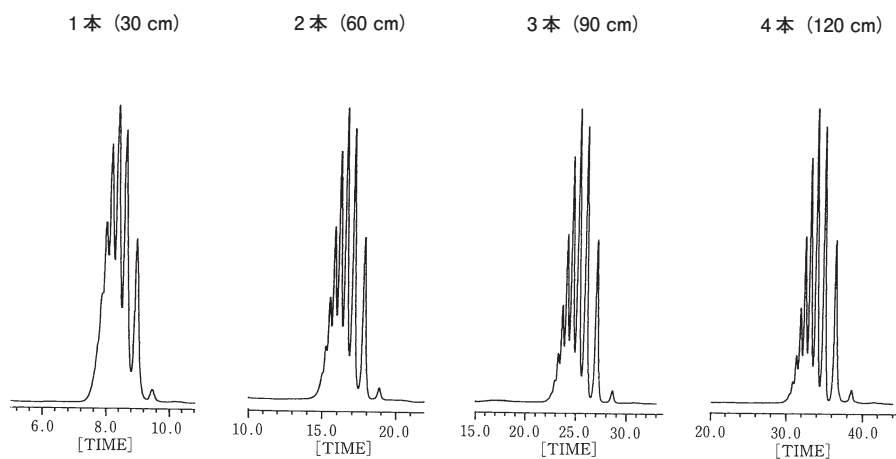


図 51 TSKgelG2500HXL における標準ポリスチレン (A-500) の分離のカラム長さ依存性

カラム：TSKgel G2500HXL
 (7.8 mm ID. × 30 cm ~ 7.8 mm ID. × 30 cm × 4)
 溶離液：THF
 流速：1.0 mL/min
 温度：25 °C
 検出：UV (254 nm)
 試料：標準ポリスチレン A-500 (0.1 %、20 μL)

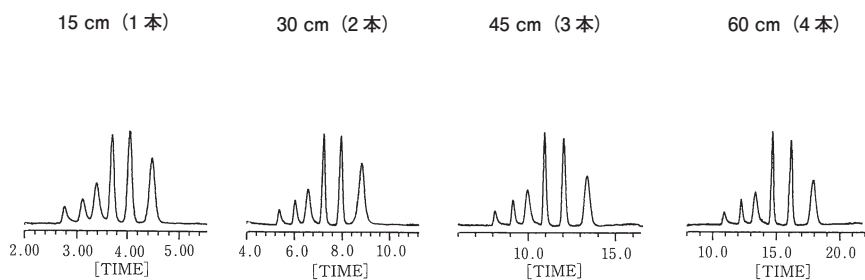


図 52 TSKgel SuperHM-H における標準ポリスチレンの分離のカラム長さ依存性

カラム：TSKgel SuperHM-H
 (6.0 mm ID. × 15 cm ~ 6.0 mm ID. × 15 cm × 4)
 溶離液：THF
 流速：0.6 mL/min
 温度：25 °C
 検出：UV (254 nm)
 試料：標準ポリスチレン

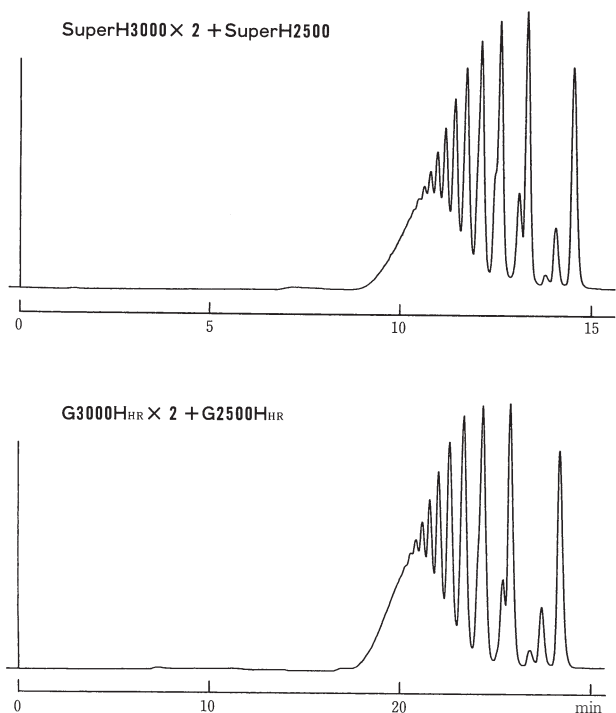


図 53 SuperH と HHR の分離の比較

カラム：TSKgel SuperH3000 × 2 + TSKgel
 SuperH2500 (6.0 mm I.D. × 15 cm × 3)
 TSKgel G3000HHR × 2 + TSKgel G2500HHR
 (7.8 mm I.D. × 30 cm × 3)
 溶離液：THF
 流 速：0.6 mL/min (SuperH)
 1.0 mL/min (HHR)
 温 度：25 ℃
 検 出：UV (254 nm)
 試 料：エピコート 1001 (0.1 %、10 μL)

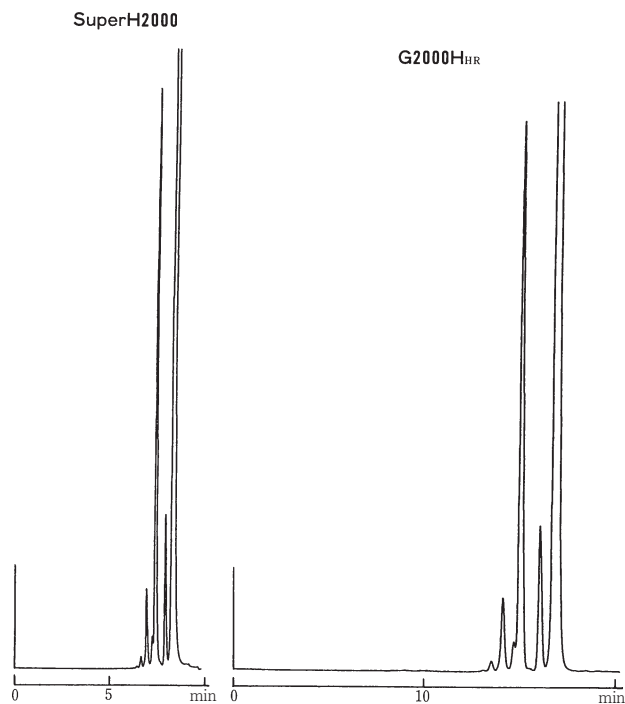


図 54 TSKgel SuperH2000 と G2000HHR によるエポキシ樹脂の分離の比較

カラム：TSKgel SuperH2000 (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 TSKgel G2000HHR (7.8 mm I.D. × 30 cm × 2)
 溶離液：THF
 流 速：0.6 mL/min (SuperH)
 1.0 mL/min (HHR)
 温 度：25 ℃
 検 出：UV (254 nm)
 試 料：エピコート 828 (0.1 %、5 μL)

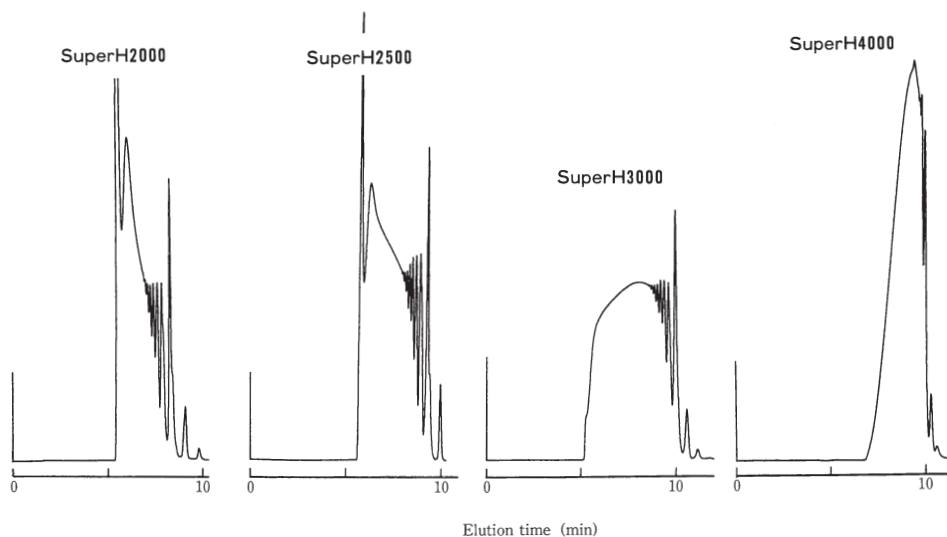


図 55 TSKgel SuperH シリーズによるフェノール樹脂の分離の比較

カラム：TSKgel SuperH2000 (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 TSKgel SuperH2500 (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 TSKgel SuperH3000 (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)
 TSKgel SuperH4000 (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

溶離液：THF

流速：0.6 mL/min

温度：25 °C

検出：UV (254 nm)

試料：フェノール樹脂 (0.1 %、5 μ L)

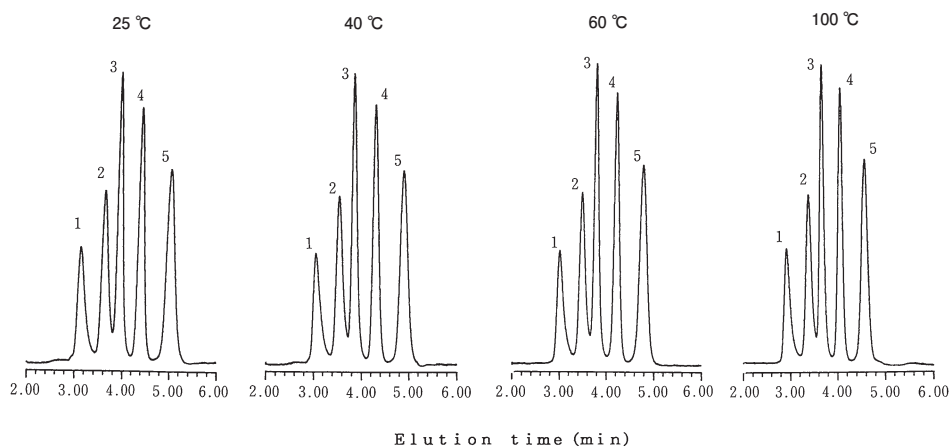


図 56 TSKgel SuperHM-H による標準ポリスチレンの分離の温度依存性

カラム：TSKgel SuperHM-H (6.0 mm I.D. × 15 cm)

溶離液：10 mmol/L LiBr in DMF

流速：0.6 mL/min

検出：UV (270 nm)

試料：標準ポリスチレン

ピーク1. Mw 2,890,000、2. Mw 422,000、

3. Mw 107,000、4. Mw 16,700、

5. Mw 2,800、

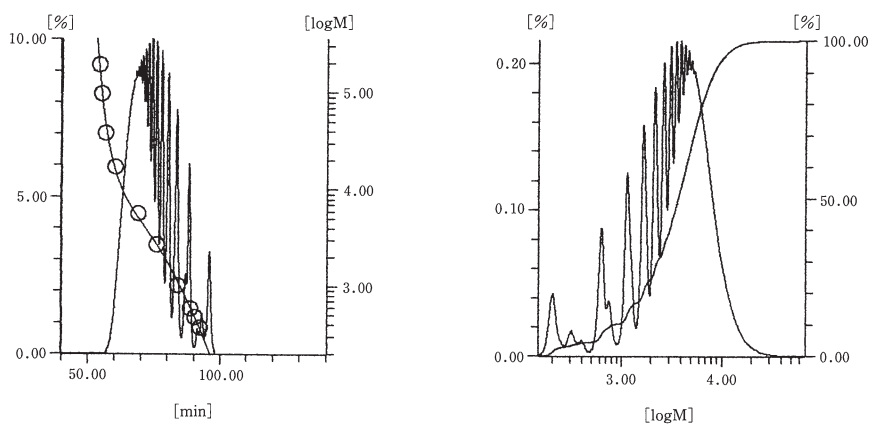
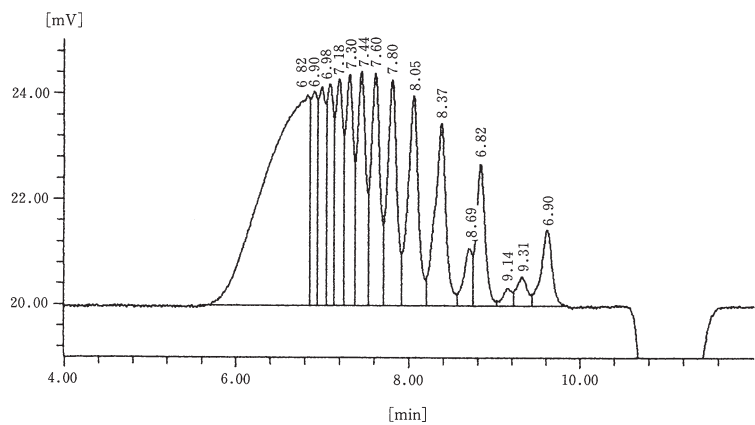


図 57 高速 GPC 装置を使用したエピコート 1004 の分離

カラム ; TSKgel SuperH3000 + TSKgel SuperH2500
(6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

溶離液 ; THF

流 速 ; 0.6 mL/min (SuperH)

温 度 ; 25 °C

検 出 ; RI

試 料 ; エピコート 1004 (0.1 %、10 μ L)

5. おわりに

超高速高性能セミマイクロ GPC 用充填カラム TSKgel SuperH シリーズは、既存の HHR シリーズや HXL 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 シリーズはカラム内での試料バンドの広がりが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測定条件の最適化と共にシステムの低デッドボリ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ウム化されたビルドアップシステムも適用できますが、一体型高速 GPC 装置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 Chromatography", P. 10 ~ 11 , Varian Aerograph (1971) .
- 7) R. P.W. Scott, J.Chromatogr. Sci. , 9 , 641 (1971)

※“TSKgel”“NPR”は東ソー株式会社の登録商標です。



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) 6636-3733	〒104-0028	東京都中央区八重洲2-2-1
大阪支店 バイオエス	☎ (06) 6209-1948	〒541-0043	大阪市中央区高麗橋4-4-9
名古屋支店 バイオエス	☎ (052) 211-5730	〒460-0008	名古屋市中区栄1-2-7
福岡支店	☎ (092) 710-6694	〒812-0011	福岡市博多区博多駅前3-8-10
仙台支店	☎ (022) 266-2341	〒980-0014	仙台市青葉区本町1-11-1
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 <https://www.separations.asia.tosohbioscience.com/>