

SEPARATION REPORT

極性試料用GPC充填カラム TSK-GEL α シリーズについて

——目 次——

	ページ
1. はじめに	1
2. α シリーズの特徴	1
3. α シリーズの基本的性質	5
1) 溶媒交換性	5
2) 各種溶媒での校正曲線	5
3) 測定温度の影響	5
4) 測定流速の影響	7
5) 試料注入容量の影響	7
6) 試料注入濃度の影響	7
7) 溶離液への塩添加の影響	12
8) イオン性及び疎水性	12
9) 溶媒ピークの溶出挙動	12
4. 測定前の留意点	15
1) 試料の調製法	15
2) 安定な測定結果を得るために	15
3) 溶媒の選び方	16
5. 各種溶媒での極性物質の分離例	16
6. おわりに	29

1. はじめに

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) は、最近ではサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) と呼ばれることが多く、極性溶媒から非極性溶媒までの幅広い溶離液を用い、溶解している試料の分子サイズによって分離する手法です。そのためにGPCは高分子物質の分子量及び、その分布や分岐度等の物性の測定や、オリゴマーや低分子量物質のパターン分析、分離分析などに広く利用されています。

これら高分子物質の物性測定用高速液体クロマトグラフィー充填カラムとして、当社では、有機溶媒系高性能GPCカラム、TSK-GEL H_{XL}シリーズに続き、多くの有機溶媒で使用できる耐有機溶媒交換性高性能GPCカラム、H_{HR}シリーズ及び超高速GPCカラムとして、SuperHシリーズを上市しており、有機溶媒に溶解する試料群について幅広く利用されています。また、水溶液系或いは水/有機溶媒混合系の高性能GPCカラムとして、TSK-GEL PW_{XL}シリーズを上市しており、特に水溶性高分子の分析に利用されています。しかしながら、従来のHタイプやPWタイプを用いた極性試料のGPCにおいては、試料の溶解性や標準試料の吸着、カラムの溶媒交換性などの問題がありました。

今回新たに上市しましたTSK-GEL α シリーズは、極性試料分析における問題点を解決できるGPC充填カ

ラムです。本稿では、TSK-GEL α シリーズの基本的な特性と各種溶媒を用いた極性高分子試料の分離例を紹介します。

2. α シリーズの特徴

スチレンジビニルベンゼン系充填剤では、極性溶媒を用いた場合、標準物質の低分子量ポリスチレンの吸着や、基材と試料の疎水的相互作用の発現等の問題が生じることがあります。また、親水性高分子系充填剤では、種々の極性溶媒への交換性が完全ではないため、極性高分子試料のGPCにおいては、最適な充填カラムを選択することが困難でした。

α シリーズは、これらの問題点を解決するために開発されたGPC用充填カラムです。その特徴を表-1にまとめました。 α シリーズは以下の2点を重視しました。

1) 基材と極性高分子との疎水的相互作用を最小限にするため、充填剤は親水性基材としました。

親水性基材とすることで、極性溶媒下でも標準試料の吸着がなく、正確な分子量測定が可能となりました。また、実試料との疎水吸着も低く抑えることができるため、データの再現性も向上し、分析対象試料の幅も広がります。

2) 充填剤の膨潤収縮性を大幅に改良しました。

表-1 TSK-GEL α シリーズの特徴

特 徴	利 点
1) 親水性基材採用	・極性有機溶媒下でも疎水的吸着が少ない。 ・DMF系では、Hタイプカラムで観測される標準ポリスチレンの吸着がないため正確な校正曲線が得られる。
2) 膨潤収縮性	
・溶媒交換型	・試料にあわせて水溶媒から非極性溶媒まで幅広く選択できる。 ・UV検出では低波長側で使用可能な溶媒が利用でき (水、メタノール、アセトニトリル、HFIP)、RIとの併用が可能。 ・DMF系では塩のピークがクロマトグラムの低分子領域に重ならないため正確な分子量測定ができる。
・塩濃度変化に対応	・塩濃度変化によるカラム耐久性が高いため、条件検討が容易。
・機械的強度が高い	・高流速下での測定が可能。 ・測定温度の昇降が可能。 ・高粘度の溶離液を使用する場合や高粘度の試料溶液を注入する場合、昇温により測定圧の低減を図ることができる。また、昇温による校正曲線の改善やカラム効率上昇により、分離性能向上が可能。

従来の親水性基材の充填カラムは、各種有機溶媒下での膨潤収縮性が異なるため、水溶媒から有機溶媒への交換が困難であり、極性溶媒の使用が大きく制限されてきました。 α シリーズでは、膨潤収縮の少ない充填剤設計を行い、カラム性能を低下させることなく、水溶液から有機溶媒まで幅広い溶媒に対しても、溶媒交換できる担体となりました。

TSK-GEL α シリーズは、6種類の異なる分画範囲を有する親水性高分子を基材とする溶媒交換型GPC充填カラムです。表-2にTSK-GEL α シリーズの一覧を示します。 α シリーズは、幅広い分画範囲をカバーし、かつ試料が最もよく溶解する溶媒を選択できるため、水溶性から極性の低い物質まで幅広く適応できる充填カラムです。ただし、溶媒の種類によって各カラムの較正曲線は異なりますので、後述するように、用いる溶媒系に適正な標準試料を用いて較正曲線を作成する必要があります。

表-2 TSK-GEL α シリーズのグレード一覧

グレード	カラムサイズ (mmID×cm)	保証理論段数 ¹⁾ (TP/30cm)	排除限界分子量	
			PEO/H ₂ O ²⁾	PS/DMF ³⁾
α -2500	7.8×30	16,000	5×10 ³	1×10 ⁴
α -3000	7.8×30	16,000	9×10 ⁴	1×10 ⁵
α -4000	7.8×30	10,000	4×10 ⁵	1×10 ⁶
α -5000	7.8×30	10,000	1×10 ⁶	7×10 ⁶
α -6000	7.8×30	7,000	>1×10 ⁷	>1×10 ⁷
α -M	7.8×30	7,000	>1×10 ⁷	>1×10 ⁷

- 1) 溶離液；H₂O
流速；1.0ml/min
試料；エチレングリコール (0.25%、10 μ l)
温度；25°C
検出；示差屈折計
- 2) 溶離液；H₂O
流速；1.0ml/min
試料；標準ポリエチレンオキシド
温度；25°C
検出；示差屈折計
- 3) 溶離液；ジメチルホルムアミド
流速；1.0ml/min
試料；標準ポリスチレン
温度；25°C
検出；示差屈折計

表-3 TSK-GEL α シリーズの耐溶媒交換性

溶媒種	理論段数 (TP/30cm)	
	TSKgel α 2500	TSKgel α 3000
メタノール	27700	25370
エタノール	16760	25120
THF	24340	25370
DMF	24550	25370
DMSO	25840	28800
イソプロパノール	20630	25610
DMSO/H ₂ O=1/1	24450	25120
メタノール/H ₂ O=1/1	25730	20900
アセトニトリル/H ₂ O=1/1	24530	21540
THF/H ₂ O=1/1	23850	22200
HFIP	18720	28720

溶媒交換条件

- ・テスト溶媒への交換時の流速及び温度；1.0ml/min、25°C
- ・水からテスト溶媒への交換及び通液時間；8時間
- ・テスト溶媒から水への交換時の流速及び温度；1.0ml/min、25°C

理論段数測定条件

- ・溶離液；H₂O
- ・流速；1.0ml/min
- ・温度；25°C
- ・検出；示差屈折計
- ・試料；エチレングリコール

表-4 TSK-GEL α シリーズにおける較正曲線の測定条件

使用溶媒	標準試料	較正曲線	備考
1) H ₂ O	PEO/PEG	図-1	
2) H ₂ O	プルラン	図-2	
3) 0.1M NaClO ₄ /AcCN	PNASS	図-3	
4) メタノール(10mM LiBr)	PEO/PEG	図-4	高温(60°C以上)で難溶
5) THF	ポリスチレン	図-5	
6) クロロホルム	ポリスチレン	図-6	
7) DMF(10mM LiBr)	PEO/PEG	図-7	
8) DMF(10mM LiBr)	ポリスチレン	図-8	
9) H ₂ O	PEO/PEG	図-9-11	温度:25、40、60°C
10) DMF	PEO/PEG	図-12-14	温度:25、40、60、80°C

- * THF : テトラヒドロフラン
DMF : ジメチルホルムアミド
DMSO : ジメチルスルホキシド
HFIP : ヘキサフルオロイソプロパノール
PEO : ポリエチレンオキシド
PEG : ポリエチレングリコール
PNASS : ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

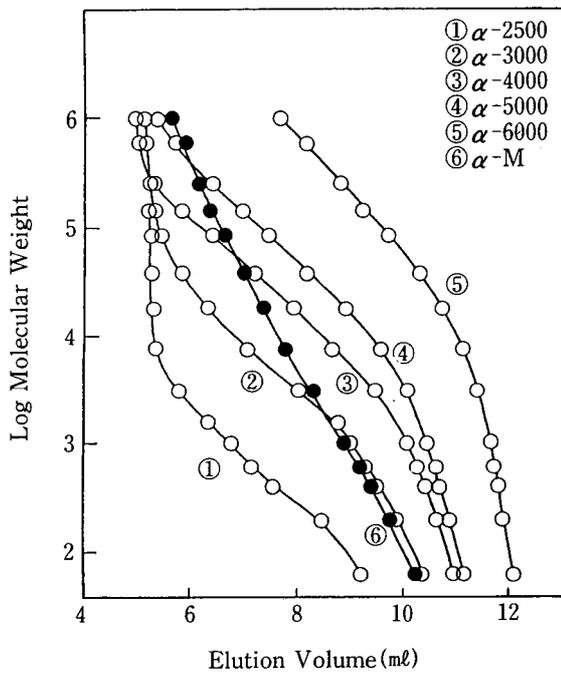


図-1 TSK-GEL α シリーズの較正曲線
(H_2O /PEO、PEG)

カラム：TSK-GEL α シリーズ (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液： H_2O
 流速：1.0ml/min
 温度：25°C
 検出：示差屈折計
 試料：標準ポリエチレンオキシド、PEGおよびEG

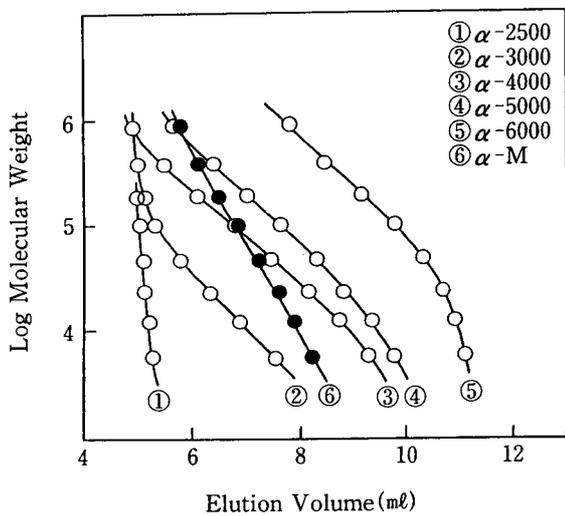


図-2 TSK-GEL α シリーズの較正曲線
(H_2O /プルラン)

カラム：TSK-GEL α シリーズ (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液： H_2O
 流速：1.0ml/min
 温度：25°C
 検出：示差屈折計
 試料：標準プルラン

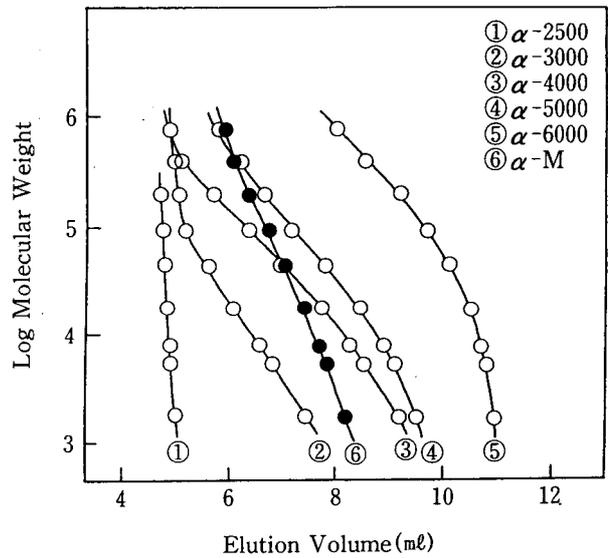


図-3 TSK-GEL α シリーズの較正曲線
(水溶液/PNASS)

カラム：TSKgel α シリーズ (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液：0.1M過塩素酸ナトリウム in 22.5%アセトニトリル
 流速：1.0ml/min
 温度：25°C
 検出：示差屈折計
 試料：標準ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

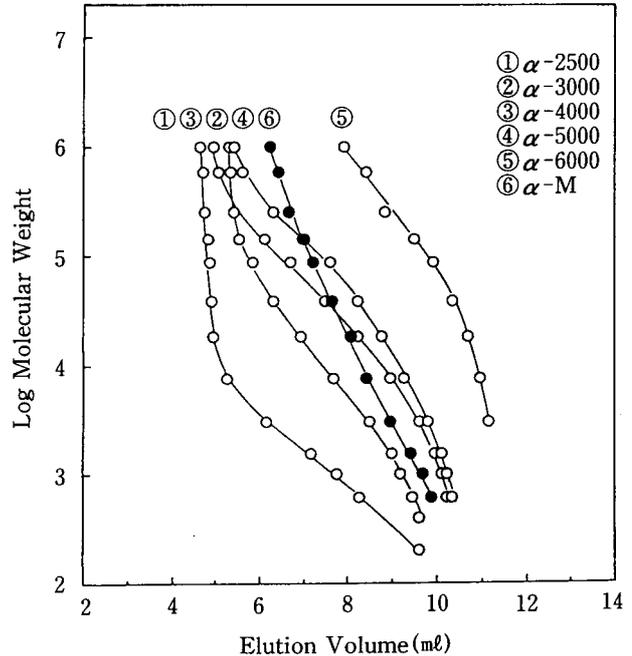


図-4 TSK-GEL α シリーズの較正曲線
(メタノール/PEO、PEG)

カラム：TSK-GEL α シリーズ (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液：10mM LiBr in メタノール
 流速：1.0ml/min
 温度：25°C
 検出：示差屈折計
 試料：標準ポリエチレンオキシド、PEGおよびEG

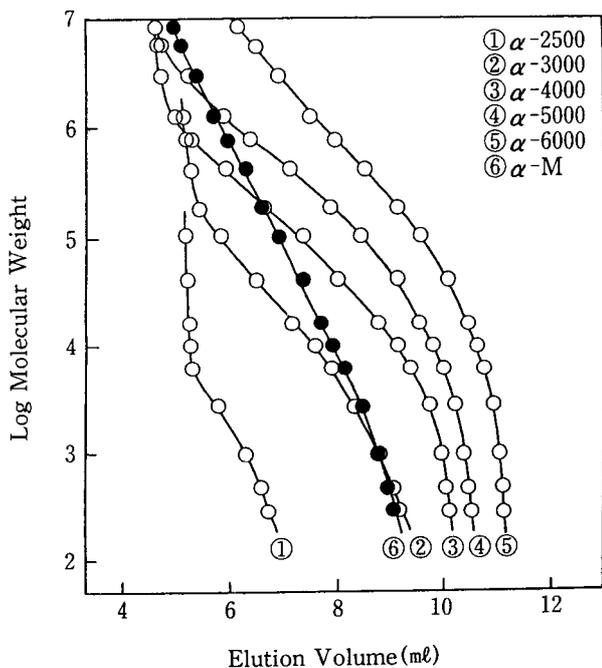


図-5 TSK-GEL α シリーズの較正曲線 (THF/PS)

カラム: TSK-GEL α シリーズ (7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液: テトラヒドロフラン

流速: 1.0ml/min

温度: 25°C

検出: 示差屈折計

試料: 標準ポリスチレン

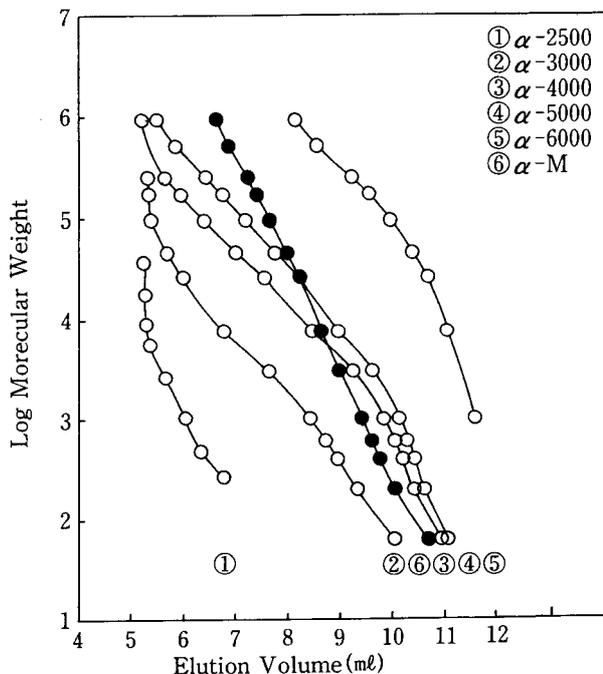


図-7 TSK-GEL α シリーズの較正曲線 (DMF/PEO, PEG)

測定条件

カラム: TSK-GEL α シリーズ (7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液: 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド

流速: 1.0ml/min

温度: 25°C

検出: 示差屈折計

試料: 標準ポリエチレンオキシド、PEGおよびEG

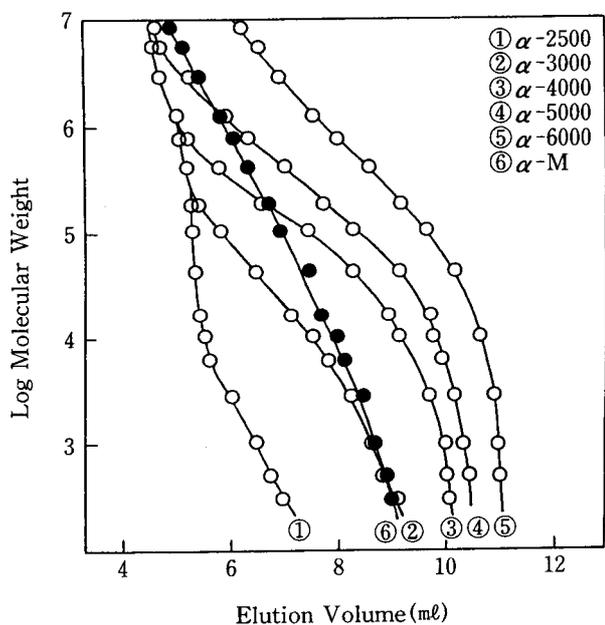


図-6 TSK-GEL α シリーズの較正曲線 (CHCl₃/PS)

カラム: TSK-GEL α シリーズ (7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液: クロロホルム

流速: 1.0ml/min

温度: 25°C

検出: 示差屈折計

試料: 標準ポリスチレン

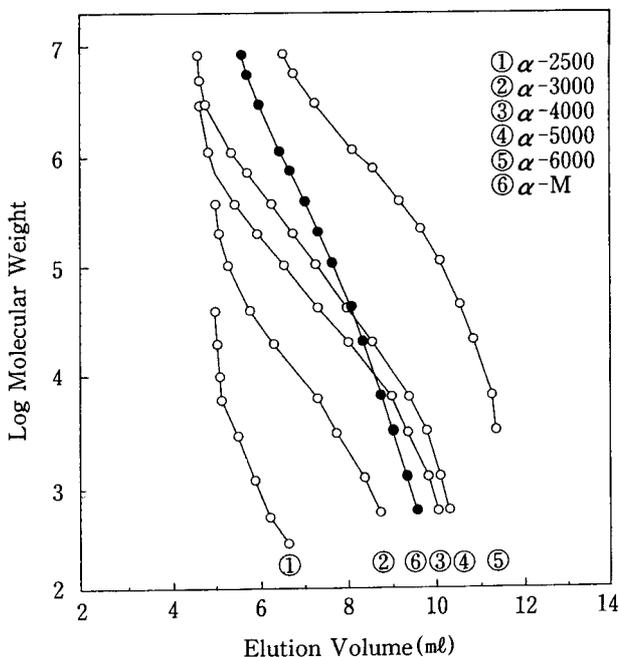


図-8 TSK-GEL α シリーズの較正曲線 (DMF/PS)

カラム: TSK-GEL α シリーズ (7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液: 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド

流速: 1.0ml/min

温度: 25°C

検出: 示差屈折計

試料: 標準ポリスチレン

3. α シリーズの基本的性質

1) 溶媒交換性

表-3に、各種溶媒を用いた溶媒交換性テストの結果を示しました。各種溶媒への置換後の理論段数の変化は小さく、TSK-GEL α シリーズが溶媒交換性に優れていることがわかります。水溶媒から非極性溶媒まで1つのカラムで交換可能であり、試料の性質に合わせた測定溶媒の選択が大きく広がりました。

2) 較正曲線

TSK-GEL α シリーズが溶媒交換型であることを示しましたが、較正曲線に用いる標準試料は、溶媒への溶解性・充填剤への吸着性等を考慮し選択する必要があります。TSK-GEL α シリーズで使用される溶媒と適正標準試料を表-4に、各溶媒における較正曲線を図-1~図-8に示しました。較正曲線は、用いる溶媒の種類によって異なることがわかります。

3) 測定温度の影響

測定温度は、GPC測定において様々な影響を与えます。図-9~図-11に水溶媒での較正曲線の温度依存性を、また、図-12~図-14にDMF溶媒系での較正曲線の温度依存性を示します。標準試料として標準ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリエチレングリコール (PEG) を使用しました。H₂O/PEO系では、温度上昇と共に見かけ上の細孔径が拡大しているように見えますが、これは分子量の高いPEOの吸着による溶出位置の遅れに起因しています。水系での高温測定 (80°C) では、標準試料の吸着のため、PEO及びPEG較正曲線作成が困難ですが、DMF系での高温測定 (80°C) では、いずれのグレードにおいてもPEO、PS共に試料の吸着なしに良好な較正曲線を得ることができますので、PSとPEOを使い分けることにより、より正確な分子量測定が行えます。(図-12~図-14参照)

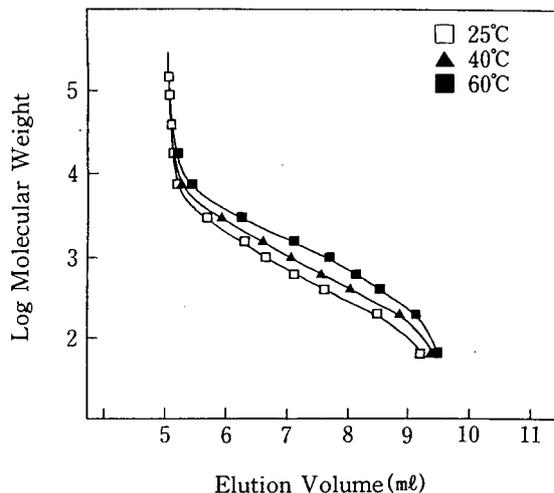


図-9 TSKgel α -2500の較正曲線の温度依存性 (H₂O/PEO、PEG)

カラム: TSKgel α -2500 (7.8mm I.D. × 30cm)

溶離液: H₂O

流速: 1.0ml/min

温度: 25°C ~ 80°C

検出: 示差屈折計

試料: 標準ポリエチレンオキシド、PEGおよびEG

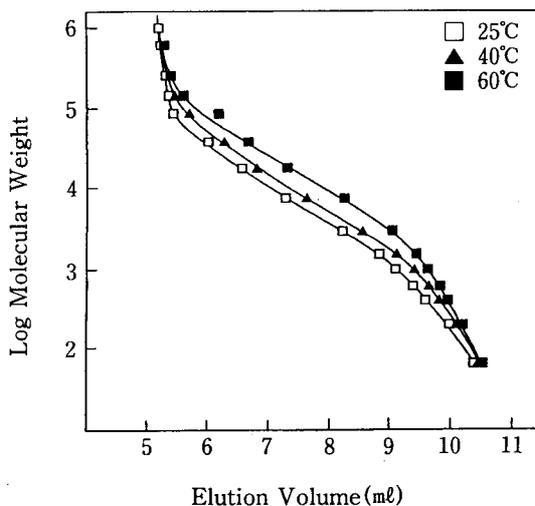


図-10 TSKgel α -3000の較正曲線の温度依存性 (H₂O/PEO、PEG)

その他の溶離条件は図-9に同じ。

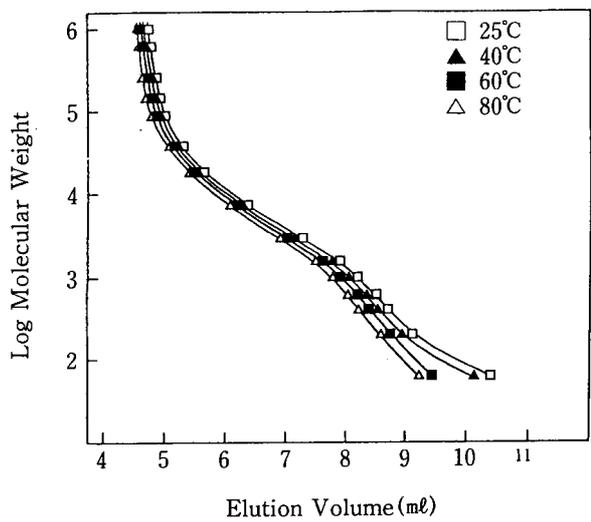
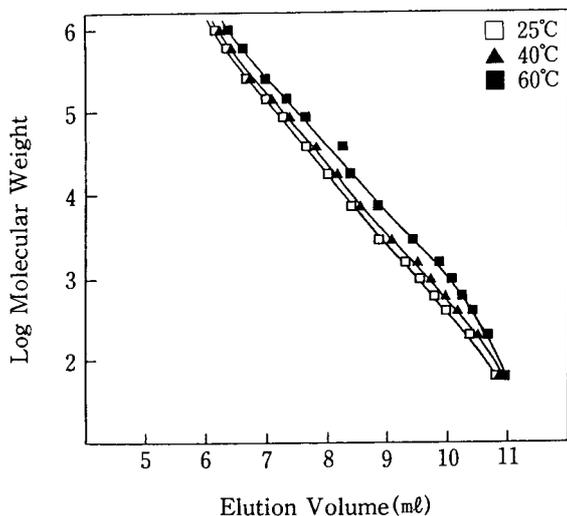


図-11 TSKgel α -Mの較正曲線の温度依存性 (H₂O/PEO、PEG)
その他の溶離条件は図-9に同じ。

図-13 TSKgel α -3000の較正曲線の温度依存性 (DMF/PEO、PEG)
その他の溶離条件は図-12に同じ。

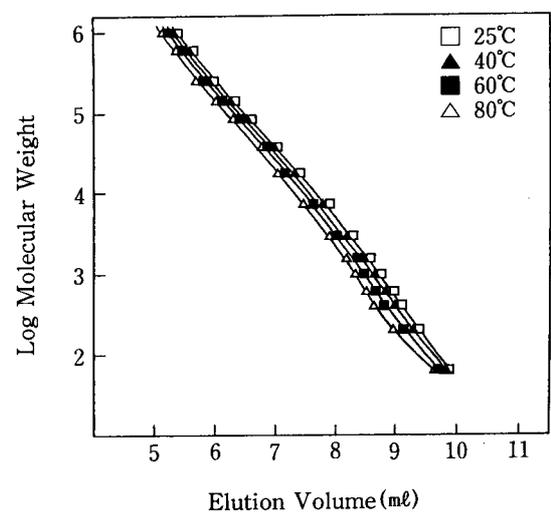
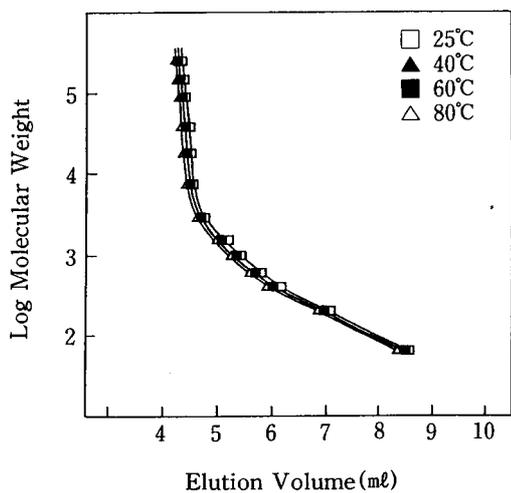


図-12 TSKgel α -2500の較正曲線の温度依存性 (DMF/PEO、PEG)
カラム：TSKgel α -2500 (7.8mm I.D.×30cm)
溶離液：ジメチルホルムアミド
流速：1.0ml/min
温度：25°C～80°C
検出：示差屈折計
試料：標準ポリエチレンオキサイド、PEGおよびEG

図-14 TSKgel α -Mの較正曲線の温度依存性 (DMF/PEO、PEG)
その他の溶離条件は図-12に同じ。

一般に、測定温度の上昇に伴い溶媒粘度が低下するため、試料の段数は増加します。図-15～図-17に、水系及びDMF系における高分子量の試料段数の温度依存性を示します。測定温度上昇と共に段数の増加が認められますが、先にも述べたように、水溶媒系での高温下では、標準試料の吸着による遅れが観測されるため、測定温度は、溶媒系により注意が必要です。

4) 測定流速の影響

図-18及び図-19に水溶媒系及びDMF系でのカラム段数の流速依存性を示します。通常、最適線速は、充填剤の粒子径及び測定試料の分子量に依存し、低分子量試料は0.7ml/min前後、高分子量試料では、低流速域ほど良い結果を示しました。有機溶媒系でもほぼ同様の結果を示しました。最適線速は溶媒粘度に依存するため、測定溶媒下での流速と分離性能との関係を把握し、最適条件で分析する事が必要です。

5) 試料注入容量の影響

THF溶媒系のGPC測定と同様に、極性溶媒系におい

ても高分子物質は溶出位置の注入容量依存性が認められます。従って、厳密な品質管理を目的とする場合には、注入容量を一定に保つ必要があります。図-20、図-21にTSKgel α -3000及びTSKgel α -Mにおける水溶媒系(PEO)での、及び図-22、図-23にDMF系(PEO)での注入試料容量のカラム段数に及ぼす影響を示します。いずれの溶媒系においても、低分子及び高分子試料とも約100 μ l前後で段数の低下が見られます。

6) 試料注入濃度の影響

試料濃度が高くなると、試料のオーバーロード効果も認められるようになり、カラム効率が減少してきます。分取を目的とする場合などでは、この現象にも留意する必要があります。図-24、図-25にTSKgel α -3000及びTSKgel α -Mの水系での、及び図-26、図-27にDMF系での注入容量一定における試料濃度のカラム効率への影響を示します。試料分子量が高いほど負荷量は小さくなります。

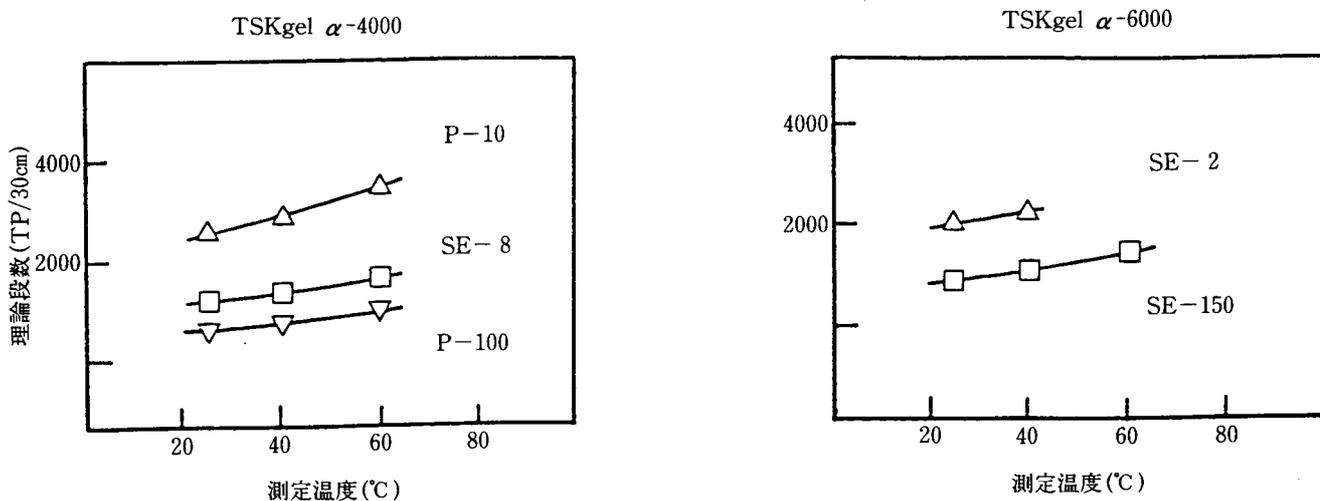


図-15 TSK-GEL α シリーズにおける標準試料の理論段数と測定温度の関係

カラム：TSKgel α -4000, α -6000 (7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液：H₂O

流速：1.0ml/min

温度：25°C ~ 80°C

検出：示差屈折計

試料：標準ポリエチレンオキサイド (SE) および標準プラン (P)

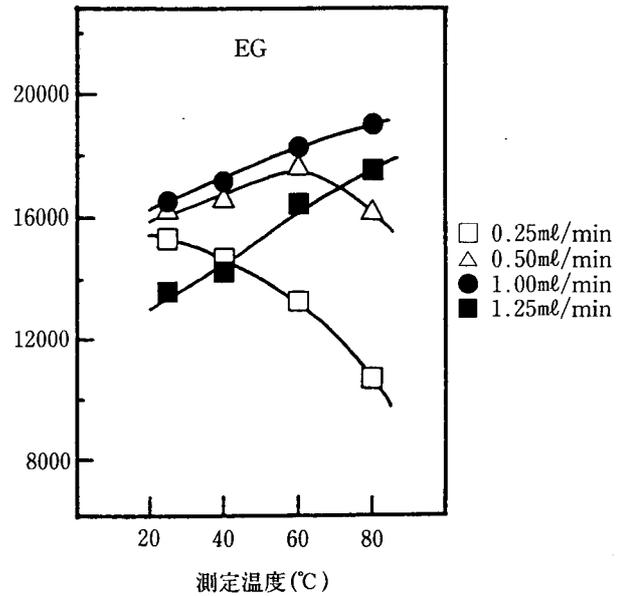
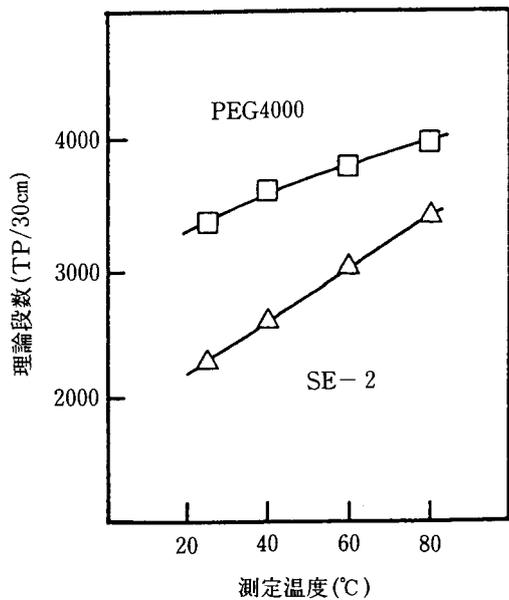


図-16 TSKgel α -3000における標準試料の測定温度と理論段数の関係

測定条件

カラム：TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)

溶離液：ジメチルホルムアミド

流速：0.25ml/min~1.25ml/min

温度：25°C~80°C

検出：示差屈折計

試料：標準ポリエチレンオキシド、PEGおよびEG

注入量：50 μ l

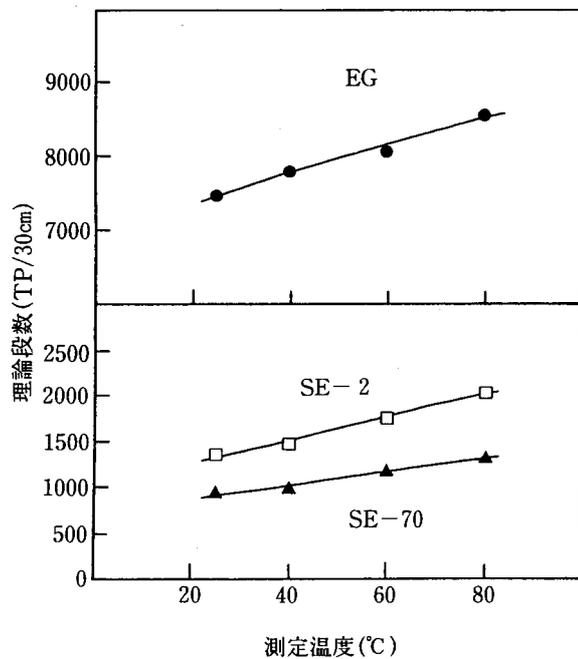


図-17 TSKgel α -Mにおける標準試料の測定温度と理論段数の関係

カラム：TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)

溶離液：ジメチルホルムアミド

流速：1.0ml/min

温度：25°C~80°C

検出：示差屈折計

試料：標準ポリエチレンオキシド

注入量：50 μ l

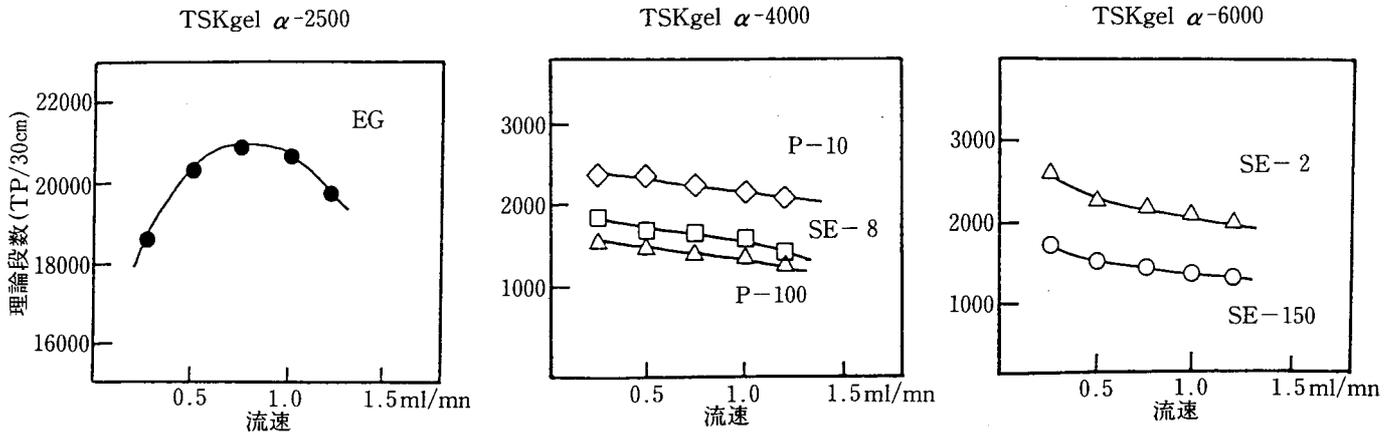


図-18 TSK-GEL α シリーズにおける標準試料の理論段数と測定流速の関係

カラム：TSKgel α -2500, α -4000, α -6000
(7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液： H_2O

流速：0.25ml/min \sim 1.3ml/min

温度：25 $^{\circ}C$

検出：示差屈折計

試料：標準ポリエチレンオキサイド、標準プルランおよびEG

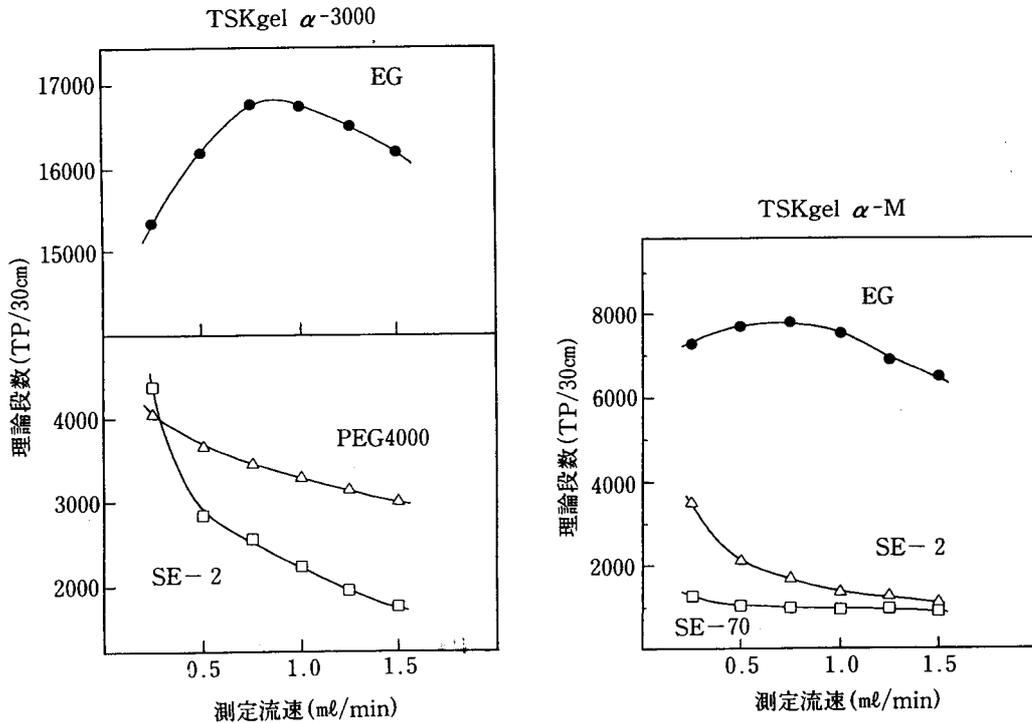


図-19 TSK-GEL α シリーズにおける標準試料の理論段数と測定流速の関係

カラム：TSKgel α -3000, TSKgel α -M (7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液：ジメチルホルムアミド

流速：0.25ml/min \sim 1.5ml/min

温度：25 $^{\circ}C$

検出：示差屈折計

試料：標準ポリエチレンオキサイド、PEGおよびEG

注入量：50 μ l

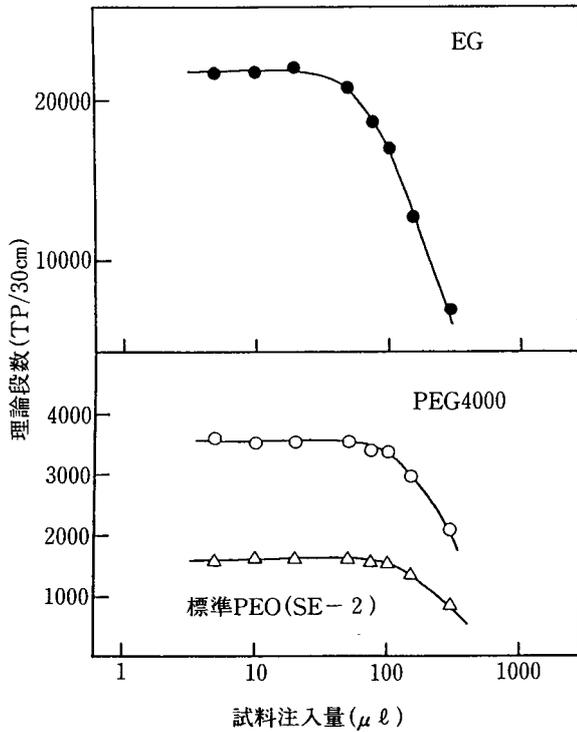


図-20 TSKgel α -3000における標準試料の試料注入量（濃度一定）と理論段数の関係

カラム：TSKgel α -3000 (7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液：H₂O

流速：1.0ml/min

温度：25°C

検出：示差屈折計

試料：標準ポリエチレンオキサイド、PEGおよびEG

濃度：EGおよびPEG4000(0.05%)、SE-2(0.1%)

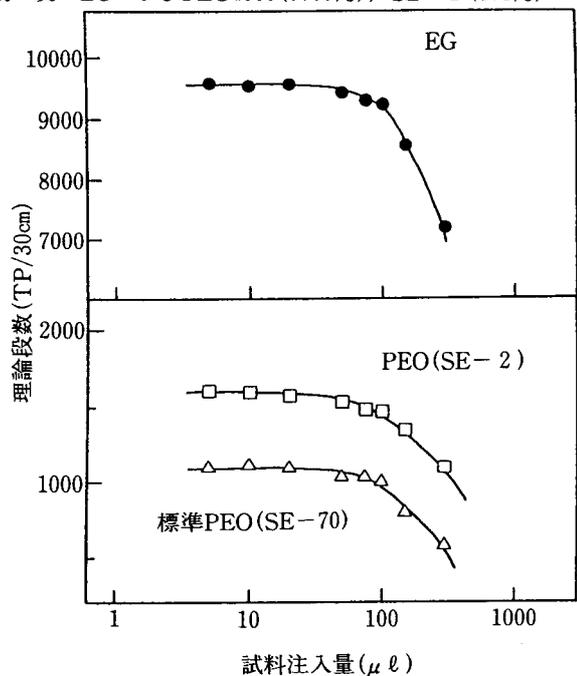


図-21 TSKgel α -Mにおける標準試料の試料注入量（濃度一定）と理論段数の関係

カラム：TSKgel α -M (7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液：H₂O

流速：1.0ml/min

温度：25°C

検出：示差屈折計

試料：標準ポリエチレンオキサイドおよびEG

濃度：EG(0.05%)、SE-2(0.1%)、SE-70(0.1%)

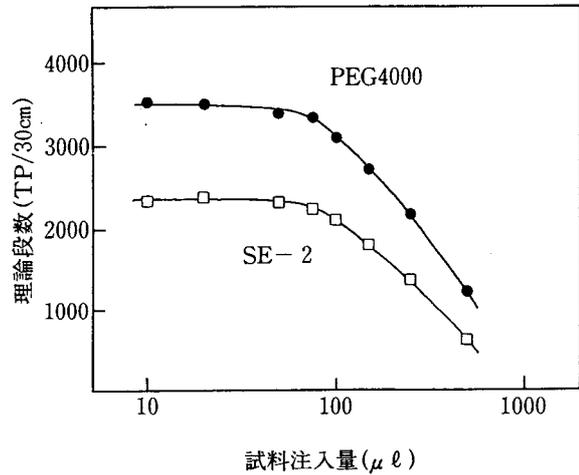


図-22 TSKgel α -3000における標準試料の試料注入量（濃度一定）と理論段数の関係

測定条件

カラム：TSKgel α -3000 (7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液：ジメチルホルムアミド

流速：1.0ml/min

温度：25°C

検出：示差屈折計

試料：標準ポリエチレンオキサイドおよびPEG

濃度：SE-2(0.15%)、PEG4000(0.15%)

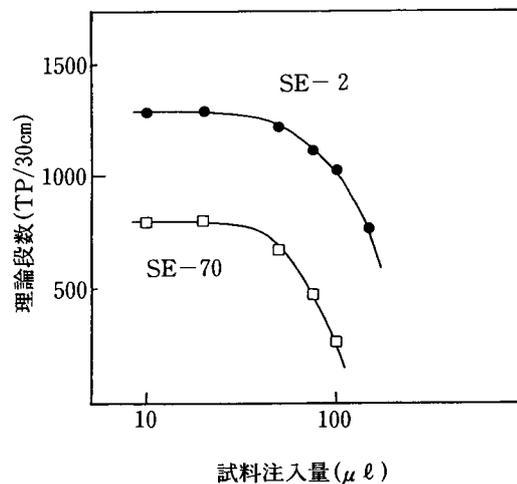


図-23 TSKgel α -Mにおける標準試料の試料注入量（濃度一定）と理論段数の関係

測定条件

カラム：TSKgel α -M (7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液：ジメチルホルムアミド

流速：1.0ml/min

温度：25°C

検出：示差屈折計

試料：標準ポリエチレンオキサイド (2 mg/ml)

濃度：SE-70(0.1%)、SE-2(0.15%)

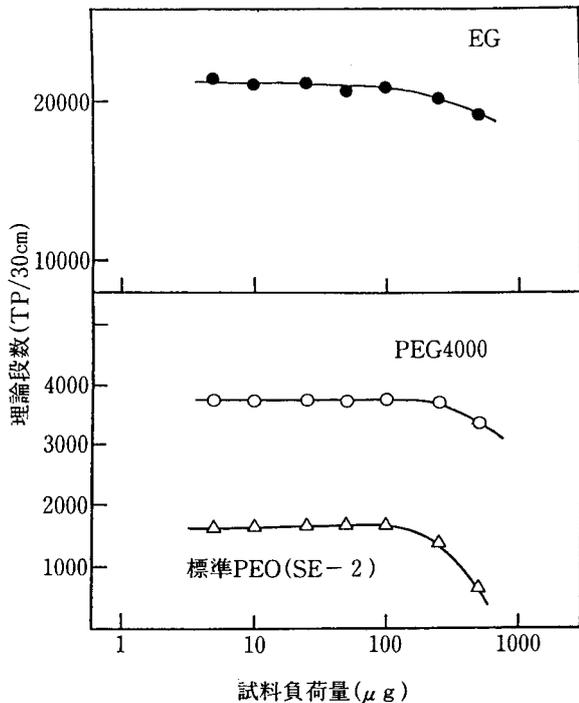


図-24 TSKgel α -3000における標準試料の試料負荷量(注入量一定)と理論段数の関係

カラム: TSKgel α -3000 (7.8mm I.D. \times 30cm)
 溶離液: H₂O
 流速: 1.0ml/min
 温度: 25°C
 検出: 示差屈折計
 試料: 標準ポリエチレンオキサイド、PEGおよびEG
 注入量: 50 μ l

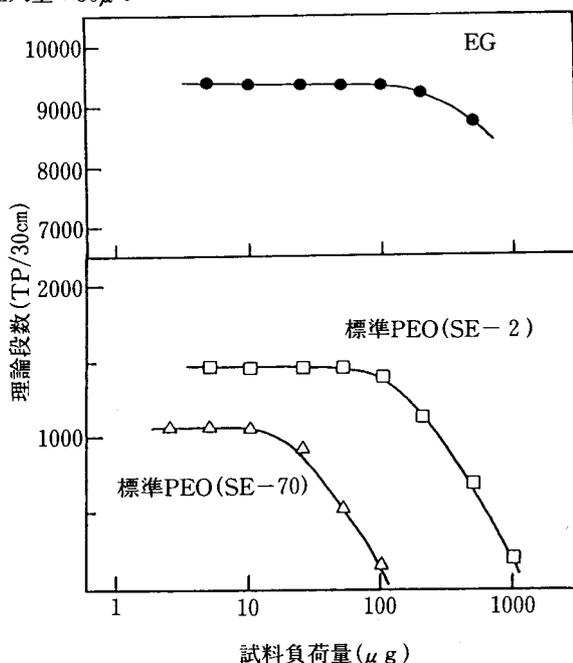


図-25 TSKgel α -Mにおける標準試料の試料負荷量(注入量一定)と理論段数の関係

カラム: TSKgel α -M (7.8mm I.D. \times 30cm)
 溶離液: H₂O
 流速: 1.0ml/min
 温度: 25°C
 検出: 示差屈折計
 試料: 標準ポリエチレンオキサイドおよびEG
 注入量: 50 μ l

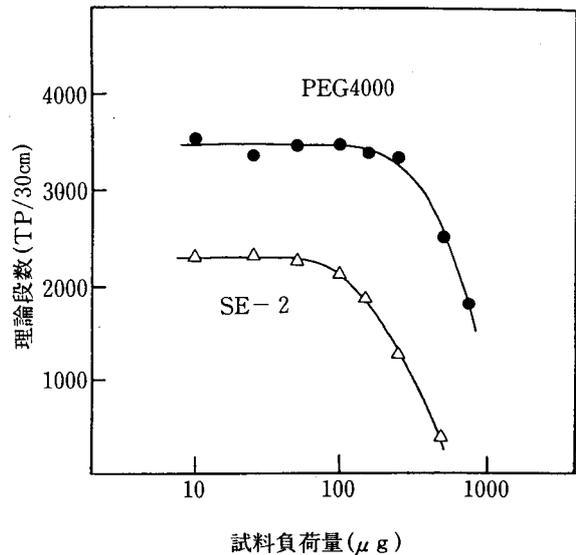


図-26 TSKgel α -3000における標準試料の試料負荷量(注入量一定)と理論段数の関係

測定条件
 カラム: TSKgel α -3000 (7.8mm I.D. \times 30cm)
 溶離液: ジメチルホルムアミド
 流速: 0.25ml/min \sim 1.0ml/min
 温度: 25°C
 検出: 示差屈折計
 試料: 標準ポリエチレンオキサイド、PEGおよびEG
 注入量: 50 μ l

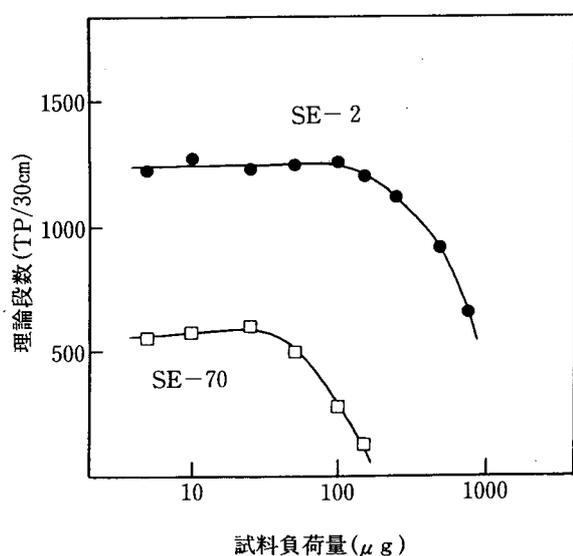


図-27 TSKgel α -Mにおける標準試料の試料負荷量(注入量一定)と理論段数の関係

測定条件
 カラム: TSKgel α -M (7.8mm I.D. \times 30cm)
 溶離液: ジメチルホルムアミド
 流速: 1.0ml/min
 温度: 25°C
 検出: 示差屈折計
 試料: 標準ポリエチレンオキサイド
 注入量: 50 μ l

7) 溶離液への塩添加の影響

極性溶離液でのGPC測定においては、解離基を有する試料の分析が多く、溶離液に塩が存在しない状態では、分子内反発や凝集により分子サイズが変化したり、また、充填剤と相互作用したりするため、溶出パターンが変化してしまう場合が頻繁に見られます。DMFやN-メチルピロリドン (NMP) 等の極性溶媒では、溶離液中の塩基性不純物との相互作用も報告されています。このような場合には、溶離液中に適当な塩類を添加する事によってイオニックな吸着現象を抑え、また、試料によっては溶解性を向上させることができます。

DMF中のLiBr添加量の、フェノール樹脂の溶出パターンへの影響を図-28に示します。LiBrの添加量増大にともない、クロマトパターンが変化し、この試料の場合、50mM程度の濃度で良好な分離パターンが得られました。添加する至適塩濃度は、測定試料により異なりますので、分離パターンが一定になる塩濃度の検討が必要です。尚、校正曲線は、塩添加の有無、或いは塩濃度により変化することがありますので、注意が必要です。

8) イオン性及び疎水性

表-5にTSK-GEL α シリーズの充填剤のイオン性及び疎水性を水溶媒系で測定を行った結果を示しました。水溶媒系での充填剤のイオン性及び疎水性については、水系GPCカラムのTSK-GEL PW_{XL}シリーズとほぼ同程度です。また極性有機溶媒系を用いるスチレンジビニルベンゼン系カラムにおける問題として、標準試料の吸着が上げられます。図-29に、TSKgel α -3000とTSKgel G3000H_{HR}における標準PSの溶出挙動の比較を示します。極性有機溶媒を用いると、スチレン系カラムでは、PSの吸着が観測されますが、 α シリーズでは、吸着もなく、良好なクロマトグラムを示しています。

9) 溶媒ピークの溶出挙動

スチレン系カラムの極性溶媒を用いる場合のもう1つの欠点は、特にLiBr等の塩類を含有するDMFを溶媒とした場合、水、溶存ガス及びLiBr等の塩類由来のゴーストピークがクロマトグラム上の低分子領域に出現し、試料のピークと重なり、分子量測定を妨害する場合があります。しかし、TSK-GEL α シリーズでは、LiBrを含有したDMFを溶離液とした場合、水又は塩に起因するゴーストピークは、溶存ガス由来のゴーストピークより遅れて出現するため、試料のクロマトグラムへの影響はありません。図-30~図-35に各グレードにおけるゴースト

トピークの位置の温度依存性を示します。溶存ガスおよびLiBrに起因するゴーストピークはエチレングリコール (EG) 付近に溶出し、測定温度による溶出時間への影響は、いずれのグレードにおいても小さいことがわかります。しかし水由来のピークはTSKgel α -2500およびTSKgel α -Mでは溶出位置への影響が強く現れており、グレードによって温度依存性は異なることがわかります。

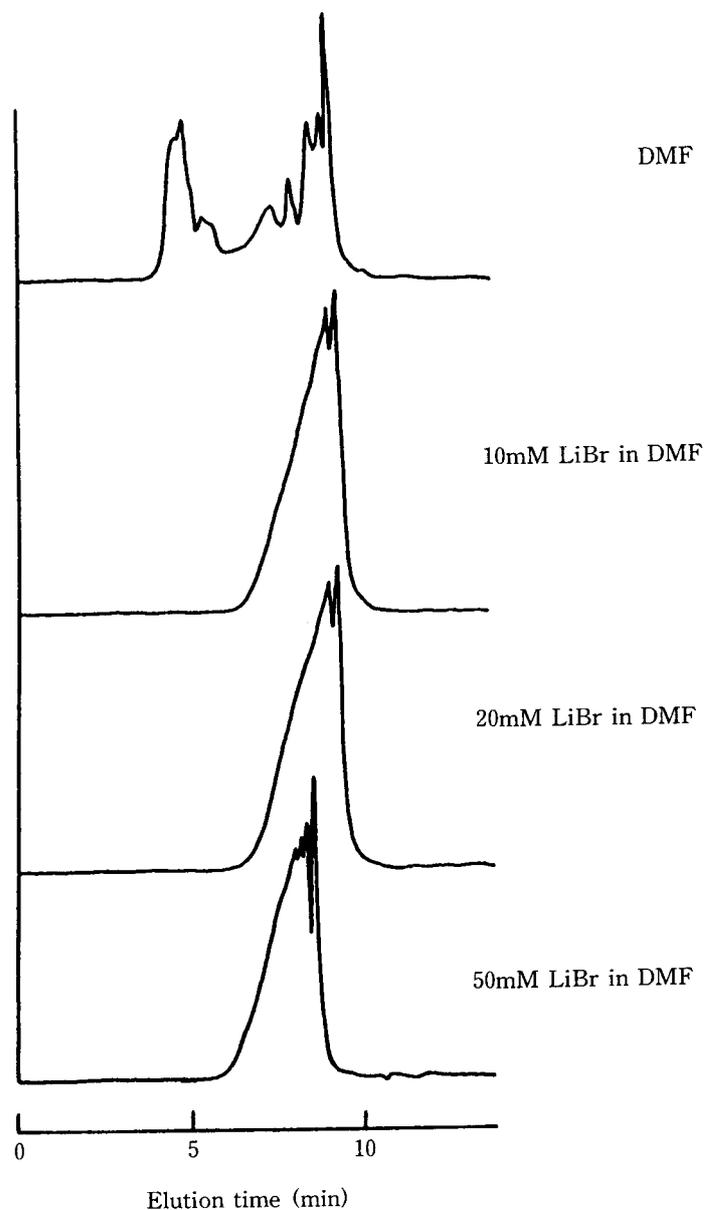


図-28 TSKgel α -3000におけるフェノール樹脂のクロマトグラムの塩濃度依存性

カラム：TSKgel α -3000 (7.8mmI.D.×30cm)
溶離液：0 mM~50mM LiBr in ジメチルホルムアミド
流速：0.25ml/min~1.0ml/min
温度：25℃
検出：UV (270nm)
試料：フェノール樹脂

表-5 TSK-GEL α シリーズのイオン性と疎水性

試料名	溶離液	キャパシティーファクター (k') *	
		TSKgel α -2500	TSKgel α -5000
β -フェネチルアルコール	H ₂ O	7.66	5.05
	50%アセトニル	0.00	0.07
トリプトファン	H ₂ O	2.69	0.36

測定条件：溶離液；H₂O、50%アセトニル
 流速；1.0ml/min 検出；示差屈折計、
 *エチレングリコールの溶出時間を t_0 として算出。

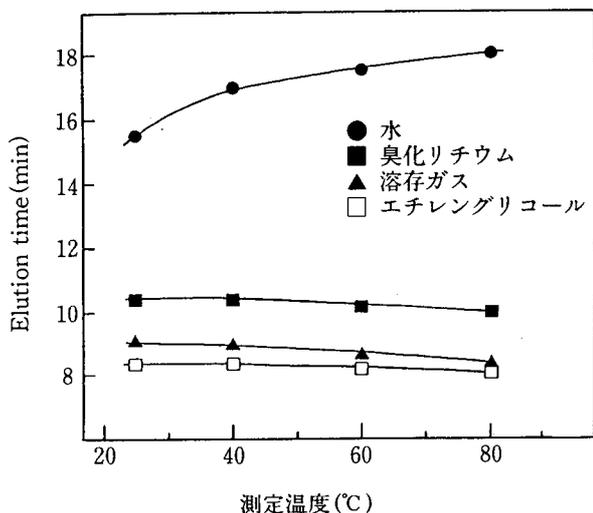


図-30 DMF移動相におけるTSKgel α -2500によるシステムピークの溶出時間と測定温度の関係

カラム：TSKgel α -2500 (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液：ジメチルホルムアミド
 流速：1.0ml/min
 温度：25°C～80°C
 検出：示差屈折計
 試料：溶存ガス、臭化リチウムおよび水

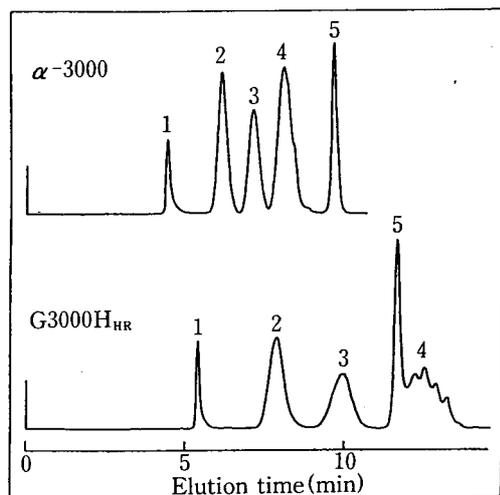


図-29 TSKgel α -3000とG3000H_{HR}による標準ポリスチレン混合物の分離の比較

カラム：TSKgel α -3000, TSKgel G3000H_{HR}
 (7.8mmI.D.×30cm)

溶離液：ジメチルホルムアミド

流速：1.0ml/min

温度：25°C

検出：UV (270nm)

試料：1. 標準ポリスチレン (F-20) MW190,000
 2. " (F-1) " 9,100
 3. " (A-2500) " 2,800
 4. " (A-500) " 500
 5. アセトン

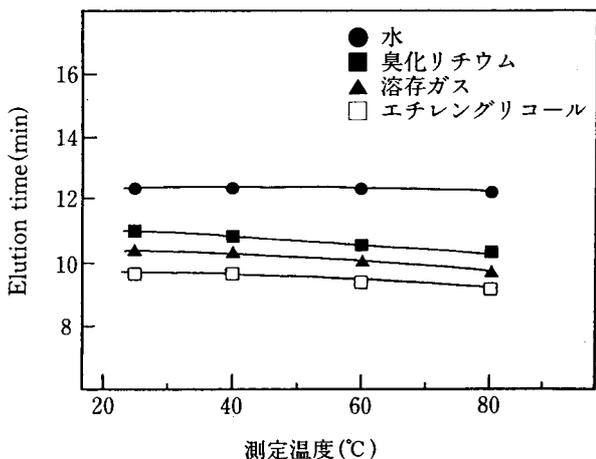


図-31 DMF移動相におけるTSKgel α -3000によるシステムピークの溶出時間と測定温度の関係

カラム：TSKgel α -3000 (7.8mmI.D.×30cm)

その他の溶離条件は図-34に同じ。

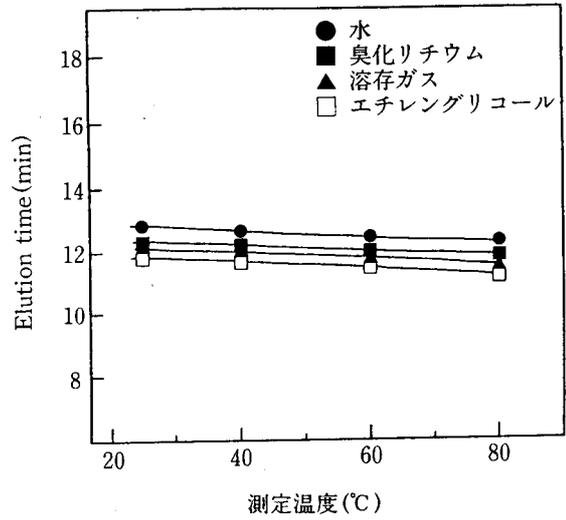
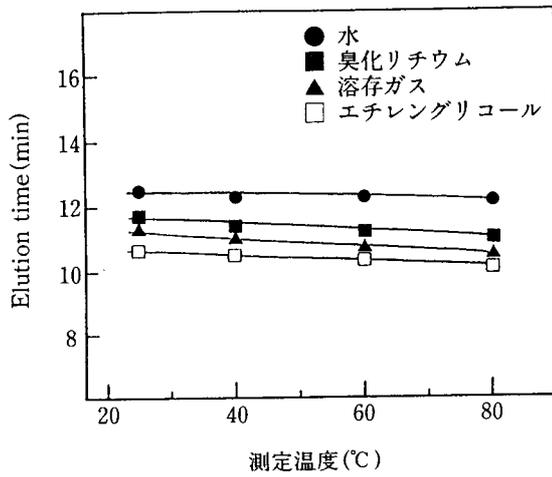


図-32 DMF移動相におけるTSKgel α-4000によるシステムピークの溶出時間と測定温度の関係

カラム：TSKgel α-4000 (7.8mmI.D.×30cm)

その他の溶離条件は図-30に同じ。

図-34 DMF移動相におけるTSKgel α-6000によるシステムピークの溶出時間と測定温度の関係

カラム：TSKgel α-6000 (7.8mmI.D.×30cm)

その他の溶離条件は図-30に同じ。

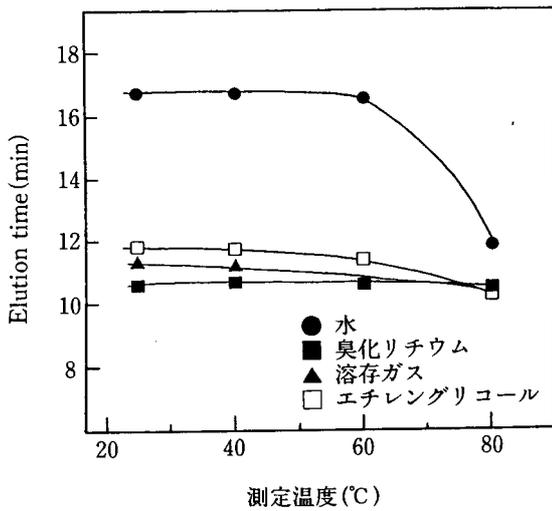


図-33 DMF移動相におけるTSKgel α-5000によるシステムピークの溶出時間と測定温度の関係

カラム：TSKgel α-5000 (7.8mmI.D.×30cm)

その他の溶離条件は図-30に同じ。

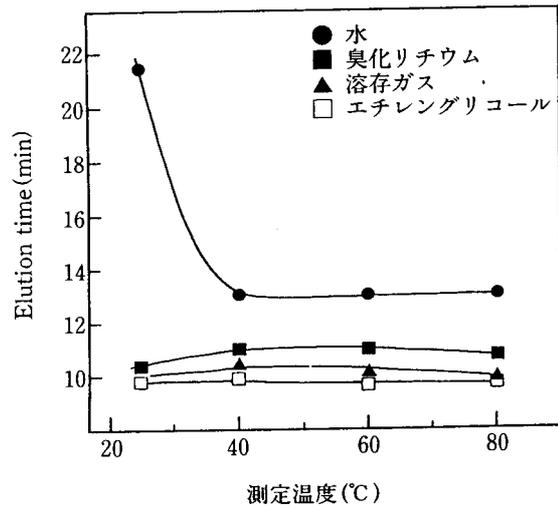


図-35 DMF移動相におけるTSKgel α-Mにおけるシステムピークの溶出時間と測定温度の関係

カラム：TSKgel α-M (7.8mmI.D.×30cm)

その他の溶離条件は図-30に同じ。

4. 測定前の留意点

一般的なGPC測定について、試料の調製から測定までの留意点を以下に述べます。

1) 試料の調製法

1 試料の溶解 (溶解試験)

1) 試料が溶解する溶媒が不明な場合はまず数種類の溶媒(水、メタノール、THF、DMF等)で溶解試験をします。

2) 約0.1% (w/v) の試料溶液を調製し溶解状態を目視で確認します。

一般に高分子は低分子に比べ溶解に時間がかかり、場合によっては12時間以上室温で静置し確認する必要があります。また、高分子と溶媒の種類によっては40°C以上の高温、または10°C以下の低温で溶解する場合があります。溶解状態の高分子は主鎖が切れやすい(分子量が高くなるほど顕著)ので、溶解途中や溶解後の試料溶液の攪拌・振とうはできるだけ避けます。

2 試料溶液の調製

有機溶媒を溶離液とする場合、基本的には試料が溶解する溶媒の中から溶離液を選択します。また、水系溶離液の場合は、試料の性質(イオン性、疎水性)により溶離液を選択します。固形試料は基本的に溶離液で溶解します。溶液試料は溶離液で希釈して調製しますが、不溶成分が生じることがあるので注意が必要です。

試料濃度は固形分濃度で0.1% (w/v) 程度が標準ですが、分子量、感度により変更します。

3 試料溶液のろ過

目的高分子試料以外の不溶成分はディスポタイプのフィルター(マイヨリディスクなど)でろ過して除きます。しかし、目的成分の分子量が大きくフィルターを通過しない場合、不溶成分は遠心除去する必要があります。

2) 安定した測定結果を得るために

1 注入量と注入濃度(オーバーロード)

高分子は低濃度・多量注入、低分子は高濃度・少量注入が基本です。

注入量は30cmカラム当たり50 μ lが目安ですが試料の分子量により変える必要があります。分子量分布の広い高分子の場合は更に多くすることが可能(50~100 μ l)であり、逆にピーク分離が目的のオリゴマーや低

分子の場合は更に少なくする(30cmカラム当たり10~20 μ l程度)必要があります。

試料濃度は0.1% (w/v) が目安ですが試料の分子量が高い場合はより低濃度にする必要があります。試料濃度が高くなると溶出が遅れることがありますが、これは試料濃度が高くなると溶媒和した高分子の流体力学体積が減少する傾向にあることが原因です。一般に分子量が高くなるほど顕著となります。したがって、新規な試料の測定条件を決定する際は最低2種類の濃度で測定し溶出時間・ピーク形状(各種平均分子量: M_z 、 M_w 、 M_n)が一定となる条件(試料濃度と流速)を検討する必要があります。

2 標準試料と目的試料

較正曲線作成用の標準試料を測定する場合は溶媒、装置、カラム、注入量、その他の測定条件を目的試料と同一にする必要があります。また、標準試料と目的試料は同じ日に測定することが望ましいといえます。通常標準試料は数種類の分子量の異なる標準物質を同一容器に溶解し混合試料として測定します。標準試料濃度は一般的に目的試料の1/2程度とされていますが、各標準試料の分子量により変更する必要があります。即ち、分子量が高くなるほど低濃度にした方が良いと考えられます。

3 カラム温度

試料の溶出時間、検出器(RI)のベースライン変動に影響が大きいためカラム恒温槽で一定にする必要があります。一般的には35~40°Cで測定されますが、粘性の高い溶離液を使用する場合や温度によって性質が変化する試料を測定する場合は最適な温度を設定する必要があります。尚、有機溶媒を溶離液として用い温度を高くする場合は沸点に注意する必要があります。

4 流速

溶出時間から分子量が計算されるので流速は重要で流量精度の高いポンプが必要です。一般的には1.0ml/minですが、試料の分子量が高い場合は流速を0.5ml/min以下に下げる必要があります。

5 溶離液

以下に試料の性質に基づいた溶離液の代表例を示します。

・非イオン性物質、酸性物質:

緩衝液(0.2Mリン酸緩衝液(pH6.8)等)

塩溶液(0.2M NaNO₃)

・塩基性物質:

1 M酢酸緩衝液 (pH4.5)

0.3M トリエチルアミン-リン酸 (pH2.9)

・疎水性物質：

極性有機溶媒(アセトニトリル、メタノール)
の塩溶液への添加

極性有機溶媒(メタノール、DMF、THF、
HFIP等)

* 極性有機溶媒の場合、塩添加の必要あり (DMF、
メタノール、HFIP等)

* 塩溶液に有機溶媒を添加する場合、塩の析出に注
意する必要あり

3) 溶媒の選び方

GPC測定においては、示差屈折計 (RI検出器) が多用されています。分子量分布を算出する場合、一般に単位重量 (濃度) 当たりの屈折率変化は一定としますが、分子量が低くなるに従い、その屈折率の変化は一定でなくなります。このような場合、正確な分子量分布が算出できなくなり、或いは低分子成分の定量値が異なってきます。通常の高分子測定、特に非芳香族系の溶離液を使用する場合には、試料の屈折率が大きく、溶離液との差で検出されます。このような検出系では、溶離液の屈折率が低いほど、より低分子まで一定の感度で測定が可能となります。表-6に極性溶媒に溶解したポリエチレングリコールの分子量毎の相対感度を示しました。分子量2万の試料を基準とした場合、屈折率の比較的高いクロロホルムでは、分子量2500、THFでは1200で5%の感度差が生じますが、メタノールでは、分子量550、さらに屈折率の低いHFIPでは分子量500程度まで5%以内の相対感度で測定が可能となります。

このように比較的広い範囲の溶離液で測定が可能な試料の場合では、より屈折率の低い溶離液を選ぶことにより、相対感度が不明な試料でも、真値に近い分布或いは定量値が得られます。TSK-GEL α シリーズは、これらの比較的屈折率の低い、水、メタノール、アセトニトリルやHFIPを溶離液とした測定が可能であり、特にオリゴマー等の低分子成分を含む試料の成分分析等にも、その性能が発揮できる充填カラムです。

5. 各種溶媒での極性物質の分離例

TSK-GEL α シリーズを用いた各溶媒を用いた各種極性物質の分離例を表-7にまとめました。また図-36~図75に実施例を示します。

表-6 ポリエチレングリコールの溶媒別感度補正因子

分子量 m;量体	屈折率 ¹⁾ (ポリエチレングリコール)	感度補正因子				必要補正 %	
		クロロホルム ¹⁾	THF ¹⁾	メタノール	HFIP		
106(m=2)	1.4455	8.912	1.655	1.266	1.158	10%ライン	
150(m=3)	1.4529	2.806	1.402	1.154	1.110		
194(m=4)	1.4563	2.134	1.310	1.124	1.089		
238(m=5)	1.4589	1.804	1.248	1.102	1.073		
282(m=6)	1.4597	1.722	1.230	1.093	1.069		
326(m=7)	1.4610	1.603	1.201	1.085	1.061		
370(m=8)	1.4619	1.530	1.183	1.078	1.056		
414(m=9)	1.4623	1.500	1.174	1.074	1.054		
458(m=10)	1.4630	1.450	1.160	1.069	1.050		5%ライン
500	1.4640	1.384	1.141	1.061	1.044		
550	1.4653	1.306	1.117	1.051	1.037		
600	1.4660	1.268	1.104	1.046	1.034		
650	1.4664	1.247	1.096	1.043	1.031	3%ライン	
700	1.4668	1.227	1.090	1.040	1.029		
750	1.4670	1.217	1.086	1.038	1.028		
800	1.4674	1.198	1.079	1.035	1.026		
850	1.4676	1.188	1.076	1.034	1.025		
900	1.4678	1.179	1.073	1.033	1.024		
950	1.4680	1.170	1.069	1.031	1.023		
1,000	1.4682	1.161	1.066	1.030	1.022		
1,100	1.4686	1.143	1.059	1.027	1.020		
1,200	1.4689	1.131	1.054	1.025	1.018		
1,300	1.4692	1.118	1.049	1.022	1.016		
1,400	1.4694	1.110	1.046	1.021	1.015		
1,500	1.4696	1.102	1.043	1.020	1.014		
1,700	1.4700	1.086	1.037	1.017	1.012		
2,000	1.4704	1.071	1.030	1.014	1.010		
2,500	1.4708	1.056	1.024	1.011	1.008		
3,000	1.4710	1.048	1.021	1.010	1.007		
3,500	1.4713	1.038	1.016	1.008	1.006		
4,000	1.4715	1.031	1.013	1.006	1.005		
5,000	1.4718	1.020	1.009	1.004	1.003		
6,000	1.4720	1.013	1.006	1.003	1.002		
7,000	1.4721	1.010	1.004	1.002	1.002		
8,000	1.4722	1.007	1.003	1.001	1.001		
20,000	1.4724	1.000	1.000	1.000	1.000		

溶媒の屈折率 (25°C) クロロホルム ; 1.4421 THF ; 1.4044
メタノール ; 1.3265 HFIP ; 1.2752

感度補正因子 ; $\frac{\Pi_{MW(PEG=20,000)} - \Pi_{SOLVENT}}{\Pi_{MW} - \Pi_{SOLVENT}}$

1) S.Mori, Anal.Chem, 50, 1639 (1978)

表-7 TSK-GEL α シリーズを用いた極性高分子物質の分離例一覧

図	試料名	使用カラム	使用溶媒	特徴
36	アクリロニトリル/スチレン共重合体	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	
37	アクリロニトリル/塩化ビニリデン共重合体	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	
38	ポリN-イソプロピルアクリルアミド	TSKgel α -M	MeOH/10mM LiBr	
39	エチルセルロース	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	メタノール系は屈折率が低くRIで高感度測定可能
40	エチルセルロース	TSKgel α -M	MeOH/10mM LiBr	目的物質の必要感度や共存物質の溶解性、DMFの方が分離良好
41	エチルヒドロキシエチルセルロース	TSKgel α -M	MeOH/10mM LiBr	界面活性剤を含有する試料では低分子グレードを連結、DMFでも可
42	塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	Hタイプのカラムでは、ピーク形状が良くない
43	塩化ベンザルコニウム	TSKgel α -2500	DMF/10mM LiBr	
44	カルボキシメチルセルロース	TSKgel α -5000	0.1Mリン酸緩衝液 (pH6.8)	添加系、加温測定で分離性能向上
45	クレンジングジェル (モデル系)	TSKgel α -2500	MeOH	
46	酢酸セルロース	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	Hタイプでも測定可能
47	スチレン/アリルアルコール樹脂	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	
48	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ハード型)	TSKgel α -2500	DMF/10mM LiBr	メタノール+10mM LiBr/UV(215nm)で高感度検出可能
49	ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)	TSKgel α -4000+ α -3000+ α -2000 \times 2	DMF/50mM LiBr	
50	トリ2エチルヘキサノ酸グリセリン	TSKgel α -2500	MeOH	
51	Triton X-1000	TSKgel α -4000+ α -3000+ α -2000 \times 2	DMF/50mM LiBr	
52	尿素樹脂	TSKgel α -M	DMF	
53	ヒドロキシプロピルセルロース	TSKgel α -M	MeOH/10mM LiBr	メタノール系では低分子を高感度で測定可能、DMFでも可
54	N-ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体	TSKgel α -M	MeOH/10mM LiBr	
55	N-ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	
28	フェノール樹脂	TSKgel α -3000	DMF/50mM LiBr	
56	Brij-35	TSKgel α -4000+ α -3000+ α -2000 \times 2	DMF/50mM LiBr	
57	ポリアクリル酸ナトリウム	TSKgel α -M	0.2M NaNO ₃	
58	ポリアクリロニトリル(PAN)	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	Hタイプでも測定可能
59	ポリアミック酸	TSKgel α -M	DMF/30mM LiBr,60mM リン酸	Hタイプでも測定可能
60	ポリアミドイミド	TSKgel α -M	NMP/10mM LiBr	
61	ポリイミド	TSKgel α -M	NMP/10mM LiBr	
62	ポリエチレングリコールモノ-p-オクチルフェニルエーテル	TSKgel α -2500	DMF/10mM LiBr	メタノール+10mM LiBr/UV(215nm)で高感度検出可能
63	ポリビニルアルコール	TSKgel α -5000+ α -3000	HFIP	酢酸ビニルからPVAまでケン化度によらず測定可、HFIPで低波長測定可能
64	ポリビニルアルコール	TSKgel α -5000 \times 2	0.1M NaCl/MeOH	UV/RI併用で低酢酸含量物の共重合体比の測定が可能
65	ポリビニルピロリドン(PVP79)	TSKgel α -M	MeOH/50mM NaNO ₃ =6/4	
66	ポリビニルブチラール(ブチラール樹脂)	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	水、塩由来のゴーストピークの妨害がない
67	ポリビニルメチルエーテル	TSKgel α -M	MeOH/10mM LiBr	感度や共存物との分離により溶媒の選択が可能
68	ポリビニルメチルエーテル	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	
69	ポリ-(p-フェニルエーテルスルホン)	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	ポリスチレンを標準試料として使用可能
70	ポリフッ化ビニリデン	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	溶媒より屈折率が低く負のピークとして検出
71	ポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸)共重合体	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	
72	メチルビニルエーテル/マレイン酸共重合体	TSKgel α -M	DMF/30mM LiBr/60mM リン酸	
73	N-メトキシメチル化ポリアミド	TSKgel α -M	MeOH/10mMLiBr	
74	メラミン樹脂	TSKgel α -M	DMA/LiBr	
75	メラミン変性ウレア樹脂	TSKgel α -M	DMF/10mM LiBr	

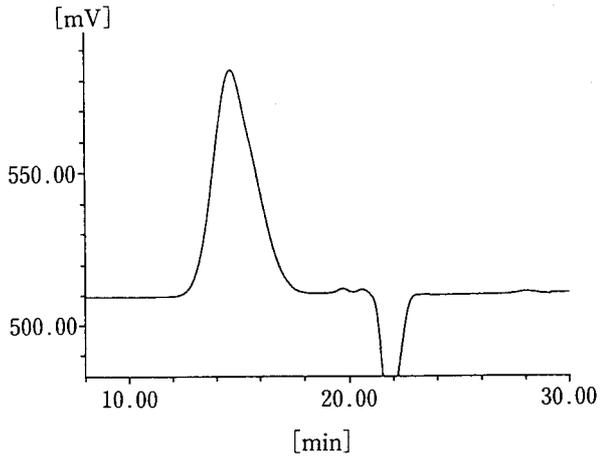


図-36 アクリロニトリル/スチレン共重合体の分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; アクリロニトリル/スチレン共重合体
 (0.1%、50 μ l)

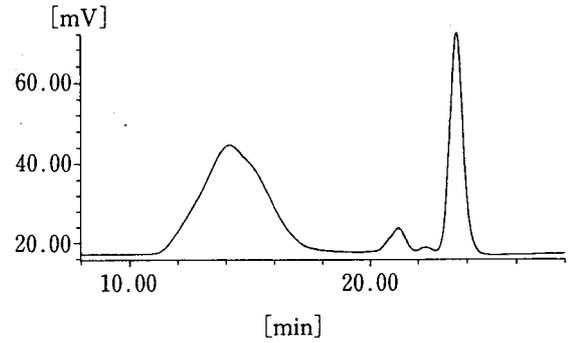


図-38 ポリN-イソプロピルアクリルアミド

カラム; TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in メタノール
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; N-イソプロピルアクリルアミド (0.1%、50 μ l)

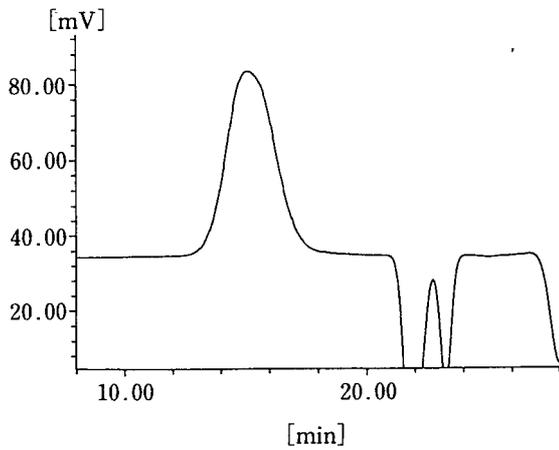


図-37 アクリロニトリル/塩化ビニリデン共重合体の分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; アクリロニトリル/塩化ビニリデン共重合体 (0.1%、50 μ l)

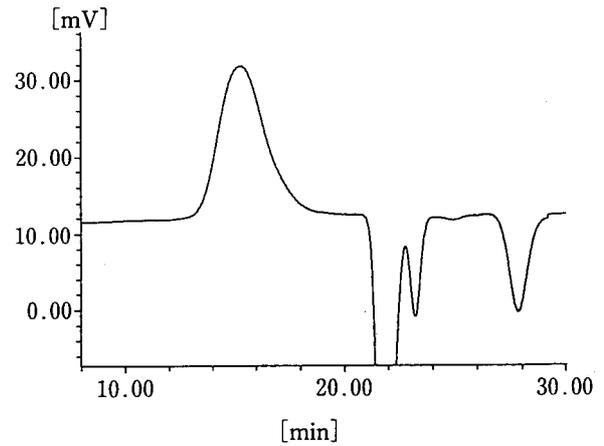


図-39 エチルセルロースの分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; エチルセルロース (0.1%、50 μ l)

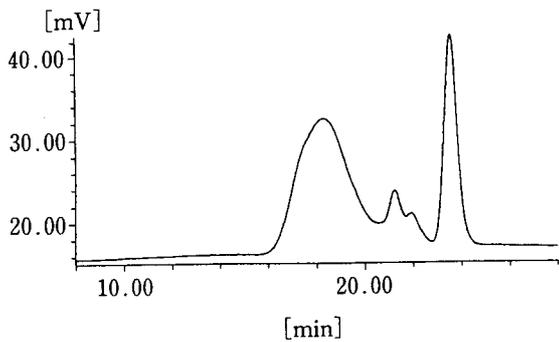


図-40 エチルセルロースの分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in メタノール
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; エチルセルロース (0.1%、50 μ l)

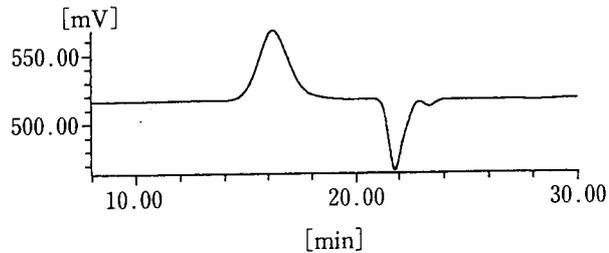


図-42 塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体の分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; 塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体 (0.1%、50 μ l)

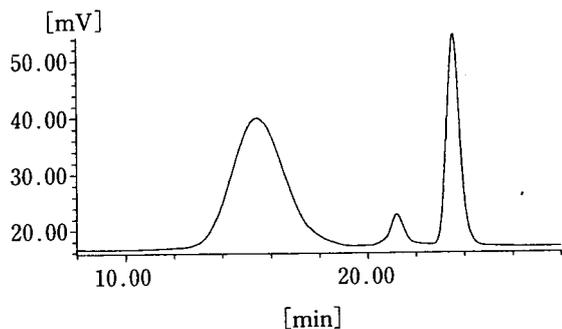


図-41 エチルヒドロキシエチルセルロースの分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in メタノール
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; エチルヒドロキシエチルセルロース (0.1%、50 μ l)

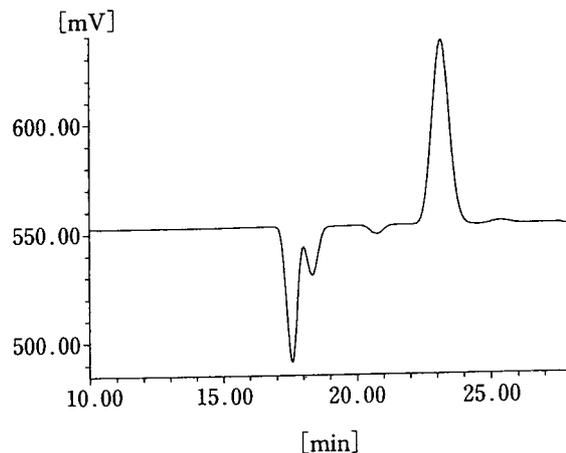


図-43 塩化ベンザルコニウム塩の分離

カラム; TSKgel α -2500 (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; 塩化ベンザルコニウム (0.1%、50 μ l)

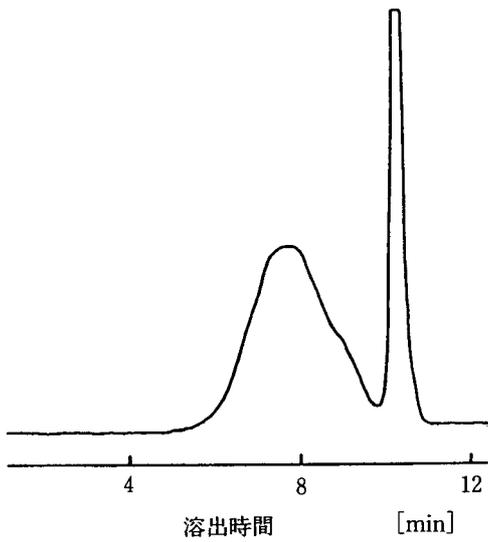


図-44 カルボキシメチルセルロースの分離

カラム；TSKgel α -5000 (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液；0.1Mりん酸緩衝液 (pH6.8)
 流速；1.0ml/min
 検出；示差屈折計
 温度；25℃
 試料；カルボキシメチルセルロース

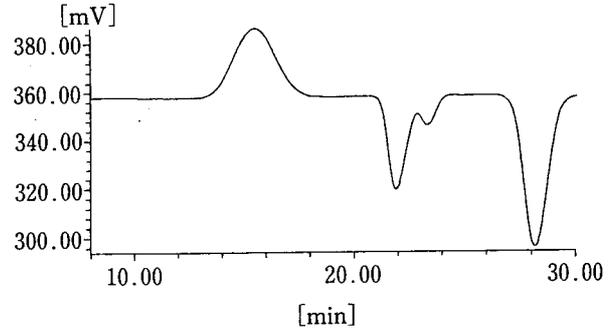


図-46 酢酸セルロースの分離

カラム；TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液；10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速；0.5ml/min
 温度；40℃
 検出；示差屈折計
 試料；酢酸セルロース (0.1%、50 μ l)

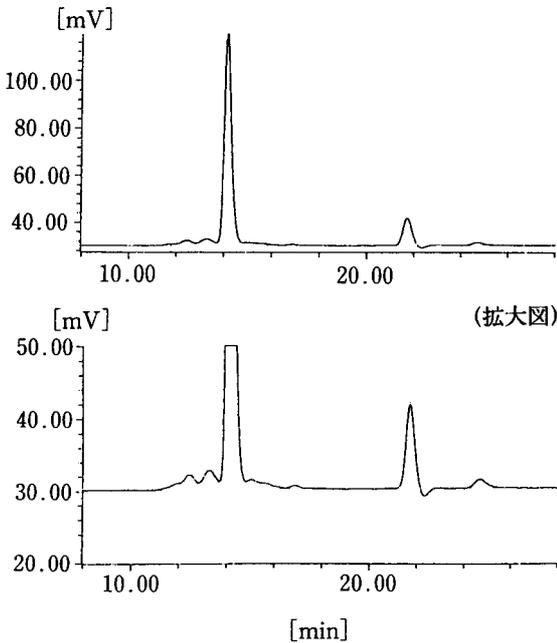


図-45 クレンジングジェル (モデル系) の分離

カラム；TSKgel α -2500 (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液；メタノール
 流速；0.5ml/min
 温度；40℃
 検出；示差屈折計
 試料；クレンジングジェル (モデル系) (0.1%、50 μ l)

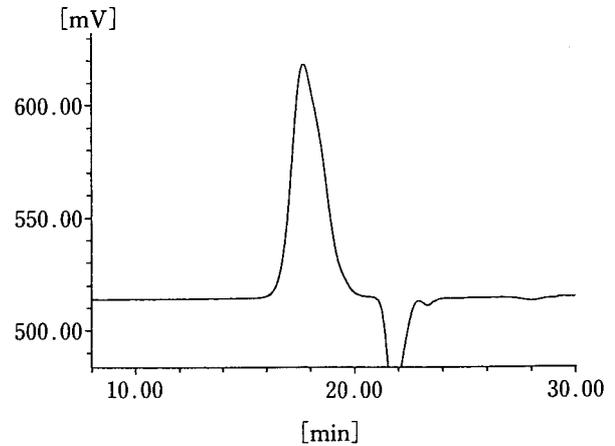


図-47 スチレン/アリアルアルコール樹脂の分離

カラム；TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液；10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速；0.5ml/min
 温度；40℃
 検出；示差屈折計
 試料；スチレン/アリアルアルコール共重合体 (0.1%、50 μ l)

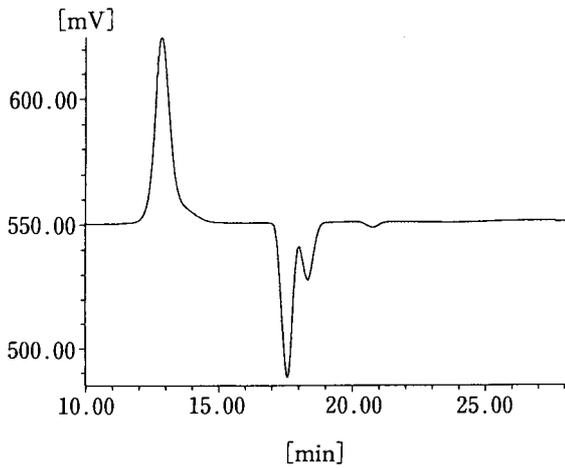


図-48 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ハード型) の分離

カラム; TSKgel α -2500 (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ハード型) (0.1%、50 μ l)

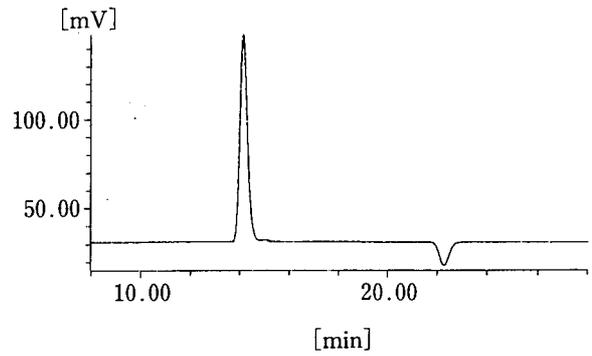


図-50 トリ 2-エチルヘキサン酸グリセルの分離

カラム; TSKgel α -2500 (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; メタノール
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; トリ 2-エチルヘキサン酸グリセル (0.1%、50 μ l)

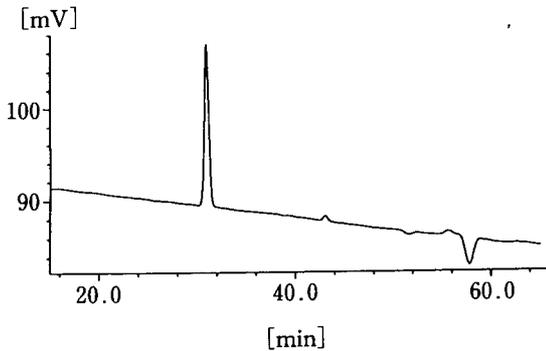


図-49 ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の分離

カラム; TSKgel α -4000+ α -3000+ α -2000×2 (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 50mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速; 1.0ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; ドデシル硫酸ナトリウム (1.7%、200 μ l)

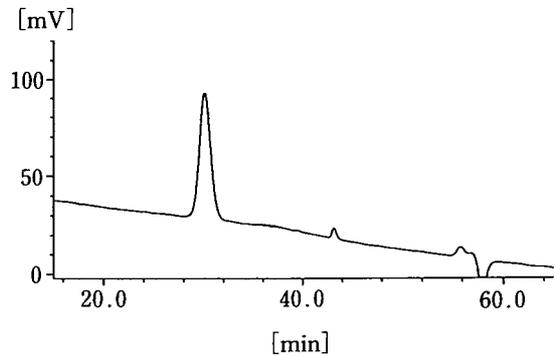


図-51 Triton X-100の分離

その他の溶離条件は図-53に同じ

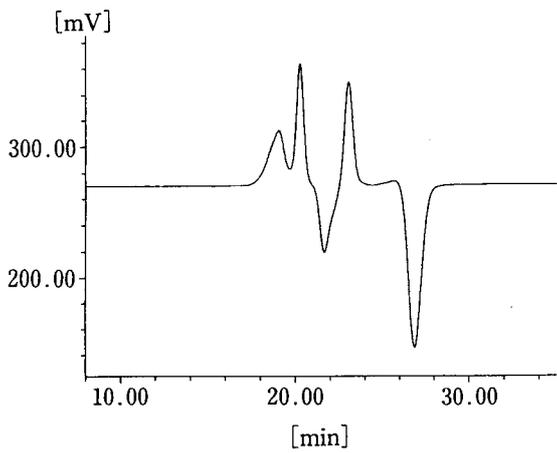


図-52 尿素樹脂の分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mm I.D. \times 30cm)
 溶離液; 50mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; 尿素樹脂 (0.1%、50 μ l)

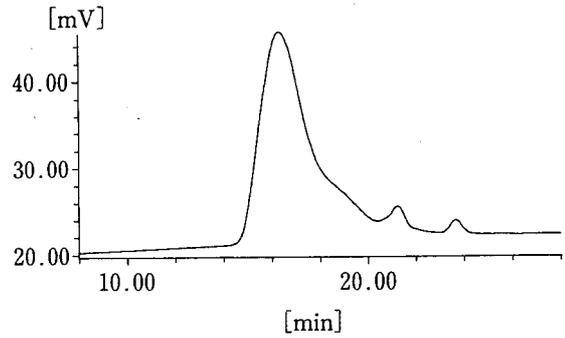


図-54 N-ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体の分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mm I.D. \times 30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in メタノール
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; N-ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体 (0.1%、50 μ l)

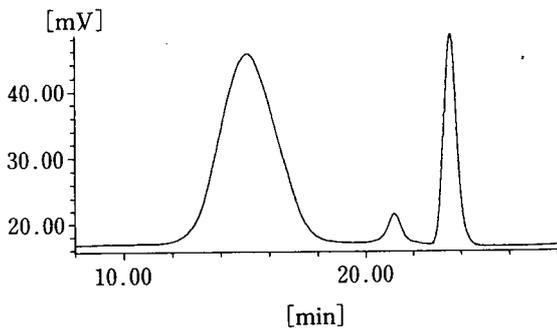


図-53 ヒドロキシプロピルセルロースの分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mm I.D. \times 30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in メタノール
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; ヒドロキシプロピルセルロース (0.1%、50 μ l)

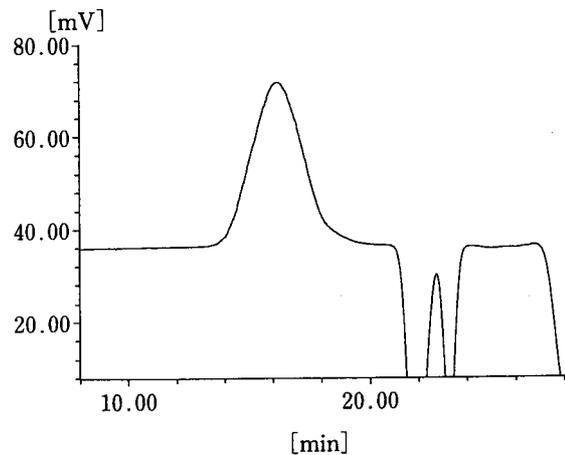


図-55 N-ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体の分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mm I.D. \times 30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; N-ビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体 (0.1%、50 μ l)

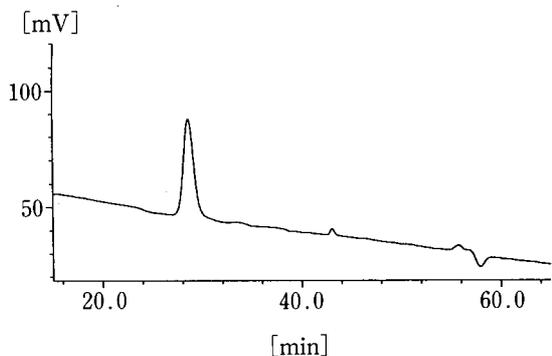


図-56 Brij-35の分離

その他の溶離条件は図-53に同じ

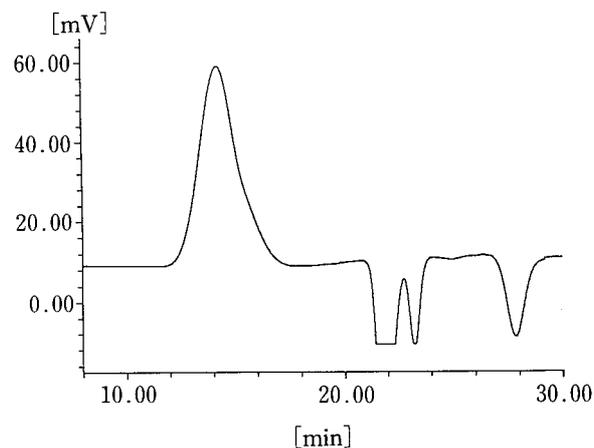


図-58 ポリアクリロニトリル(PAN)の分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液; 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド

流速; 0.5ml/min

温度; 40°C

検出; 示差屈折計

試料; ポリアクリロニトリル (0.1%、50 μ l)

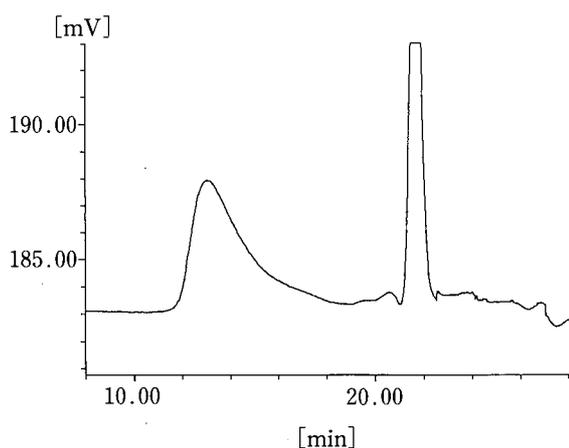


図-57 ポリアクリル酸ナトリウムの分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液; 0.2M NaNO₃

流速; 0.5ml/min

検出; 示差屈折計

温度; 40°C

注入量; 50 μ l

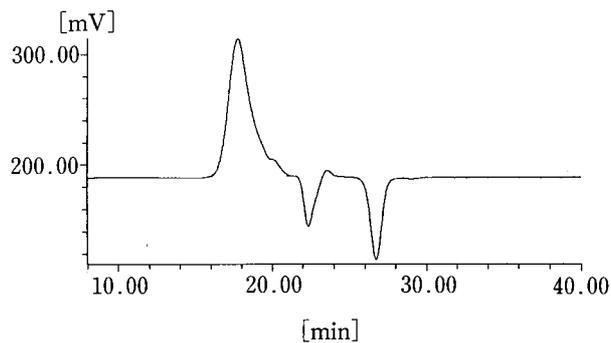


図-59 ポリアミック酸の分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mm I.D. \times 30cm)

溶離液; 30mM LiBr + 60mM H₃PO₄ in ジメチルホルムアミド

流速; 0.5ml/min

温度; 40°C

検出; 示差屈折計

試料; ポリアミック酸 (0.1%、50 μ l)

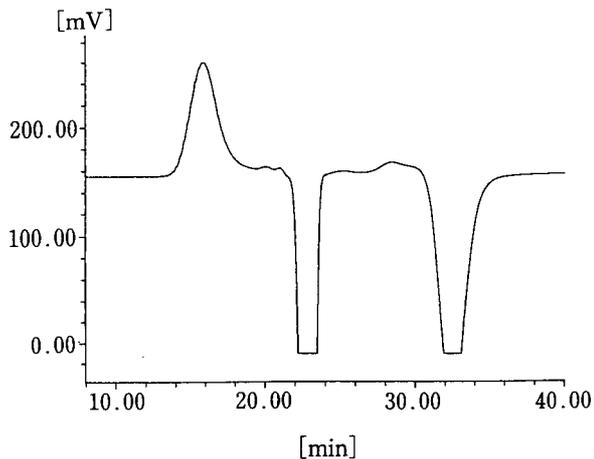


図-60 ポリアミドイミドの分離

カラム；TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液；10mM LiBr in N-メチルピロリドン
 流速；0.5ml/min
 温度；40°C
 検出；示差屈折計
 試料；ポリアミドイミド (0.1%、50 μ l)

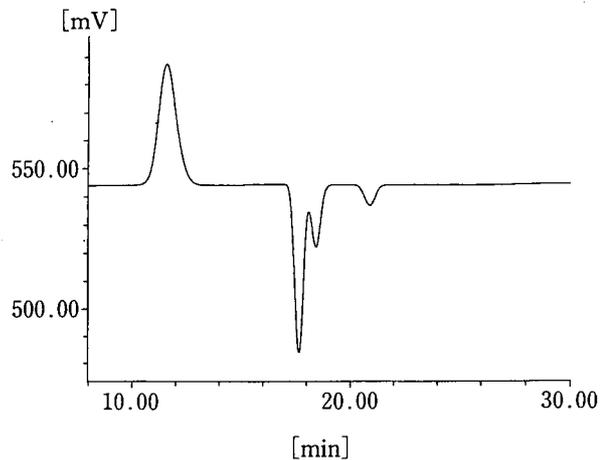


図-62 ポリエチレングリコールモノP-オクチルフェニルエーテルの分離

カラム；TSKgel α -2500 (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液；10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速；0.5ml/min
 温度；40°C
 検出；示差屈折計
 試料；ポリエチレングリコールモノP-オクチルフェニルエーテル (0.1%、50 μ l)

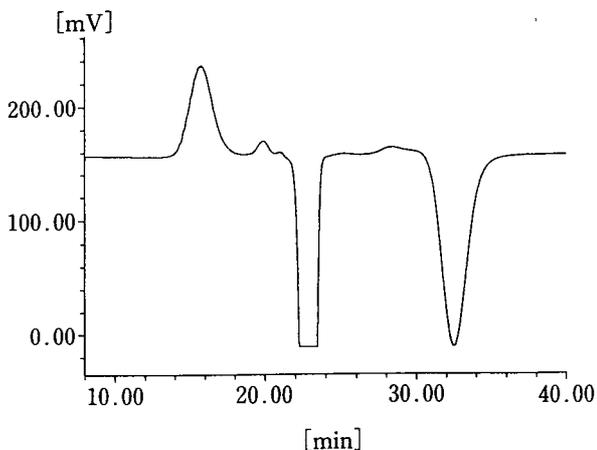


図-61 ポリイミドの分離

カラム；TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液；10mM LiBr in N-メチルピロリドン
 流速；0.5ml/min
 温度；40°C
 検出；示差屈折計
 試料；ポリイミド (0.1%、50 μ l)

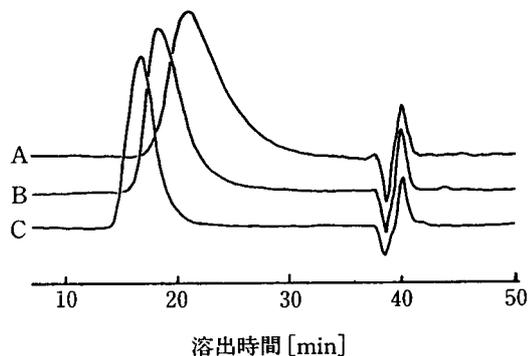


図-63 ポリビニルアルコールの分離例

カラム；TSKgel α -5000+ α -3000 (7.8mmI.D.×30cm×2)
 溶離液；ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP)
 流速；0.5ml/min
 温度；40°C
 検出；示差屈折計
 試料；(A)ポリビニルアルコール (けん化度75%)
 (B)ポリビニルアルコール (けん化度88%)
 (C)ポリビニルアルコール (けん化度100%)

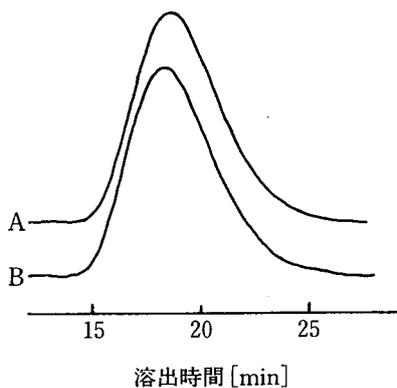


図-64 ポリビニルアルコールの分離例

カラム：TSKgel α -5000 (7.8mmI.D.×30cm×2)
 溶離液：0.1M NaCl/メタノール=1/1
 流速：0.5ml/min
 温度：40°C
 検出：(A)示差屈折計 (B)UV (210nm)
 試料：(B)ポリビニルアルコール (けん化度88%)

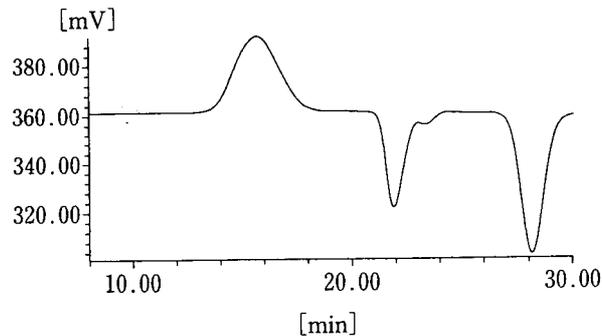


図-66 ポリビニルブチラルの分離

カラム；TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液；10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速；0.5ml/min
 温度；40°C
 検出；示差屈折計
 試料；ポリビニルブチラル (0.1%、50 μ l)

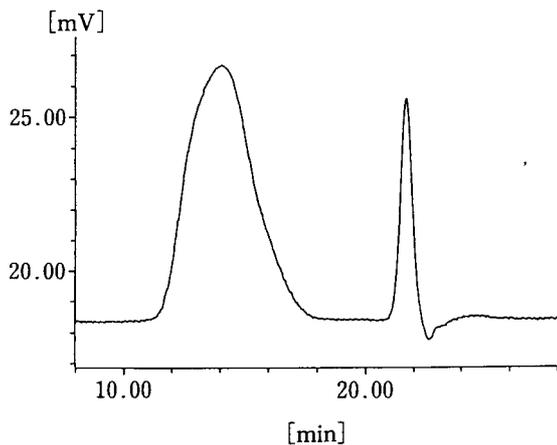


図-65 ポリビニルピロリドン(PVP79)の分離

カラム：TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液：0.1M NaCl aq/メタノール=1/1
 流速：0.5ml/min
 温度：40°C
 検出：示差屈折計
 試料：ポリビニルピロリドン
 注入量：50 μ l

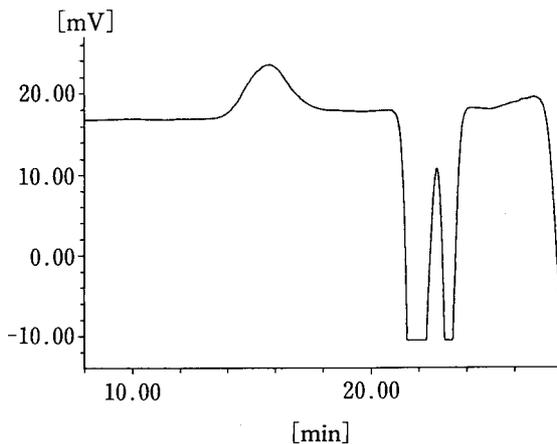


図-67 ポリビニルメチルエーテルの分離

カラム；TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液；10mM LiBr in メタノール
 流速；0.5ml/min
 温度；40°C
 検出；示差屈折計
 試料；ポリビニルメチルエーテル (0.1%、50 μ l)

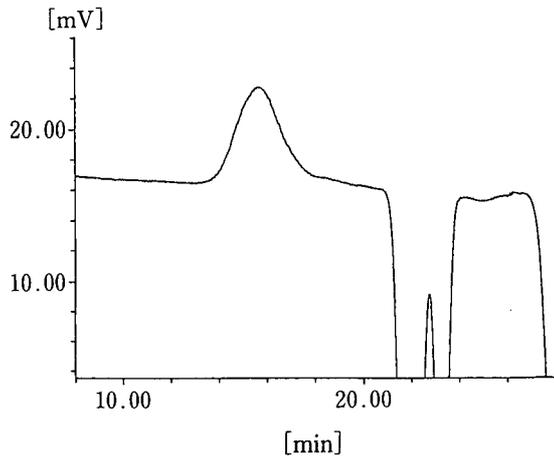


図-68 ポリビニルメチルエーテルの分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; ポリビニルメチルエーテル (0.1%、50 μ l)

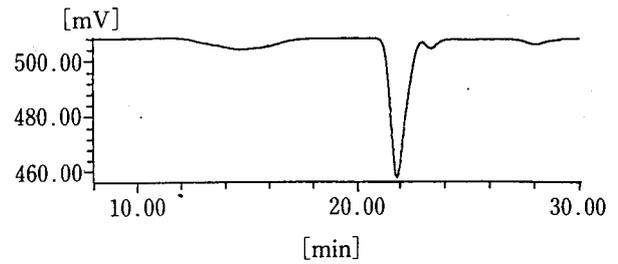


図-70 ポリフッ化ビニリデンの分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; ポリフッ化ビニリデン (0.1%、50 μ l)

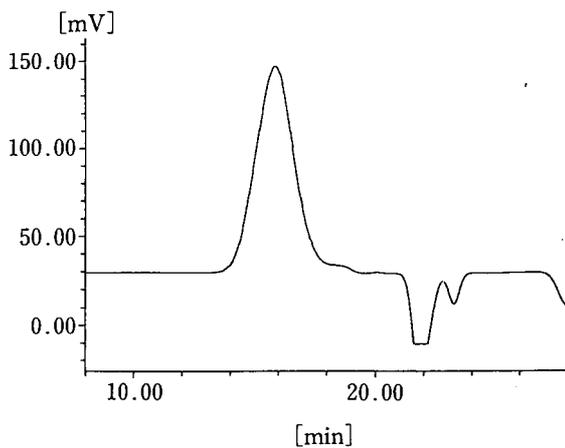


図-69 ポリ(p-フェニルエーテルスルホン)の分離

カラム; TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; ポリ(p-フェニレンエーテルスルホン)
 (0.1%、50 μ l)

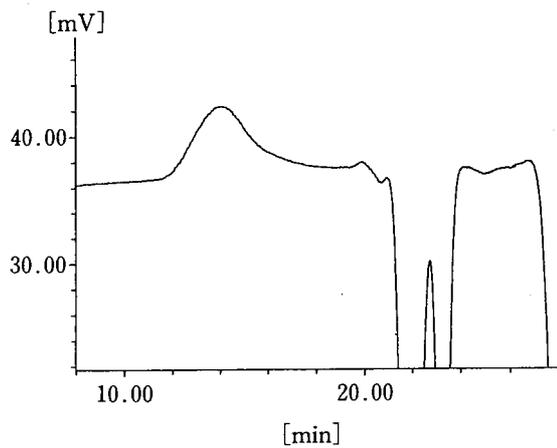


図-71 ポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸)共重合体

カラム; TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液; 10mM LiBr in ジメチルホルムアミド
 流速; 0.5ml/min
 温度; 40°C
 検出; 示差屈折計
 試料; ポリ(メタクリル酸メチル/メタクリル酸)共重合体
 (0.1%、50 μ l)

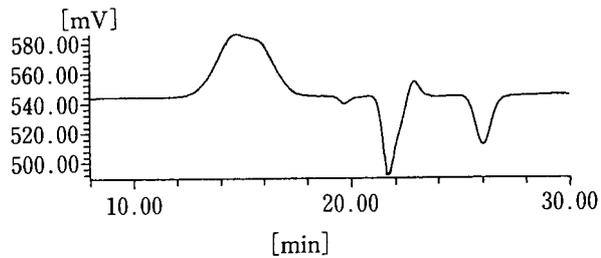


図-72 メチルビニルエーテル/マレイン酸共重合体の分離

カラム；TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)
 溶離液；30mM LiBr+60mM リン酸 in ジメチルホルムアミド

流速；0.5ml/min

温度；40℃

検出；示差屈折計

試料；メチルビニルエーテル/マレイン酸コポリマー (0.1%、50 μ l)

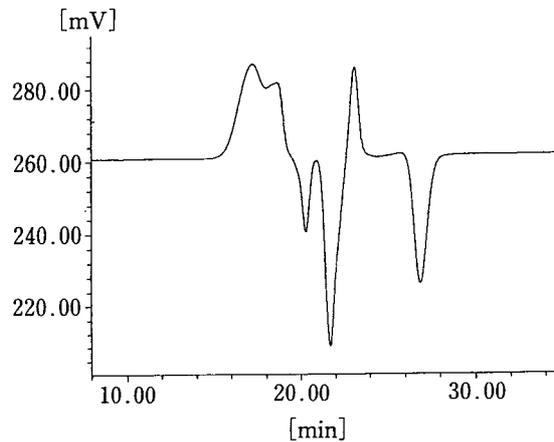


図-74 メラミン樹脂の分離

カラム；TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)

溶離液；10mM LiBr in ジメチルホルムアミド

流速；0.5ml/min

温度；40℃

検出；示差屈折計

試料；ブチル化メラミン樹脂 (0.1%、50 μ l)

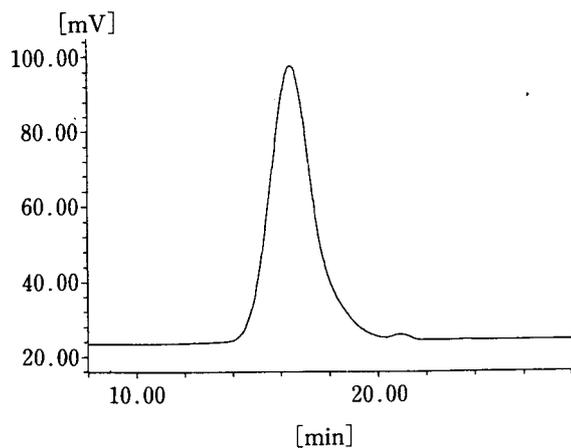


図-73 N-メトキシメチル化ポリアミドの分離

カラム；TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)

溶媒；10mM LiBr in メタノール

流速；0.5ml/min

温度；40℃

検出；示差屈折計

注入量；50 μ l

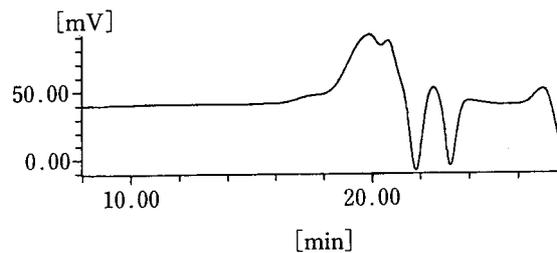


図-75 メラミン変性ウレア樹脂の分離

カラム；TSKgel α -M (7.8mmI.D.×30cm)

溶離液；10mM LiBr in ジメチルホルムアミド

流速；0.5ml/min

温度；40℃

検出；示差屈折計

試料；メラミン変性ウレア樹脂 (0.1%、50 μ l)

6. おわりに

GPC充填カラムは、親水性合成高分子を基材とする水系カラムと、スチレンジビニルベンゼンなどの非水溶性合成高分子を基材とする有機溶媒系カラムに大別されていましたが、いづれのカラムにおいても極性高分子試料を分析する場合、充填材の有機溶媒交換性や極性溶媒での標準物質の吸着、更には測定試料の溶解性等の種々の問題がありました。今回、新しく商品化されたTSK-GEL α シリーズは、水溶液から有機溶媒まで種々の溶離液が選択でき、試料や標準試料の溶解性を考慮した条件設定が可能のため、従来のGPCカラムでは対応困難であった極性高分子試料の分析への応用が期待されます。