

# 凝胶渗透色谱柱:

## TSKgel H<sub>HR</sub> 系列

### 目录

|                 |    |
|-----------------|----|
| 1. 简介           | 1  |
| 2. 特点           | 1  |
| 3. 基本特性         | 5  |
| 3-1 分离度         | 5  |
| 3-2 流速对理论塔板数的影响 | 7  |
| 3-3 溶剂相容性       | 9  |
| 3-4 机械强度        | 11 |
| 3-5 超高分子量聚合物的分离 | 11 |
| 3-6 混合色谱柱(线性柱)  | 16 |
| 3-7 特殊溶剂中加盐的影响  | 23 |
| 4. 应用           | 27 |
| 5. 总结           | 33 |



TOSOH BIOSCIENCE

TOSOH

## 1. 简介

凝胶渗透色谱 (GPC), 作为尺寸排阻色谱 (SEC) 的一个分支, 是用于研究聚合物分子特性 (如分子量和分子量分布) 的主要分析方法, 具有操作简便快速, 重复性好等优点, 因此被广泛应用。

1983 年, 东曹公司开发并生产了能在有机溶剂条件下使用的高效 GPC 色谱柱——TSKgel H<sub>XL</sub> 色谱柱。该色谱柱的优良特性已经得到产业界和学术界的广泛认可。

在此之后高性能的功能聚合物 (如工程塑料) 逐渐被开发并商业化。由于这类聚合物的具有优良的机械和化学性能, 在 GPC 常用的溶剂如四氢呋喃 (THF) 和氯仿中不易溶 (或不溶)。因此开始考虑使用其他各种溶剂以代替四氢呋喃和氯仿进行这类聚合物的凝胶渗透色谱分析。这些溶剂包括: 含氟的醇类如 2,2,2-三氟乙醇 (TFE) 和六氟异丙醇 (HFIP)<sup>1-4</sup>, 五氟苯酚 (PFP)/氯仿<sup>5</sup>, N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基亚砷 (DMSO)。与 THF 和氯仿相比, 通常这些溶剂的极性更高且粘度较高, 从色谱柱耐久性和稳定性的方面考虑, 很难与现有的 TSKgel H<sub>XL</sub> 色谱柱一起使用。并且对于 TSKgel H<sub>XL</sub> 色谱柱, 将 THF 直接置换成这些溶剂是比较困难的, 从而限制了这些溶剂的应用。另外, 分析过程中如果使用不合适的溶剂 (流动相) 可能会导致一种或多种样品组分与色谱柱填料发生吸附。

因此, 在传统的分析条件下 (如使用 TSKgel H<sub>XL</sub> 并以 THF 作为溶剂), 很难保证各种聚合物凝胶渗透色谱分析的重复性、稳定性和准确性。

为了解决这个问题, 开发和设计了新型有机溶剂条件使用的 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱。该色谱柱的填料与 TSKgel H<sub>XL</sub> 色谱柱相比, 不仅可以经受各种溶剂间的转换, 还可以在特殊的溶剂或条件下提高分析的稳定性。

在本报告中, 我们将介绍 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱的特点与基本特性, 并给出一些应用实例。

## 2. 特点

TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱含有高度交联的苯乙烯-苯乙烯共聚物。既能保持和 TSKgel H<sub>XL</sub> 色谱柱一样良好的孔特性, 同时聚合物结构也极其稳固, 几乎不会发生膨胀或收缩, 因此可以经受溶剂的转换并可提高聚合物的分析质量。

表 1 对 TSKgel H<sub>HR</sub> 和 TSKgel H<sub>XL</sub> 的特性进行了对比。用于高分子量聚合物分析的色谱柱等级 (TSKgel G5000H<sub>HR</sub>—G7000H<sub>HR</sub> 以及 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M、TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H), 与传统 TSKgel H<sub>XL</sub> 的色谱柱采用粒径 10 $\mu$ m 大小的填料不同, 使用的是粒径 5 $\mu$ m 的填料。因而使得理论塔板数从 14,000/30cm 提升至 16,000/30cm, 同时样品分离度也得到了改善。同时, 用于分析小分子的色谱柱等级 (TSKgel G1000H<sub>HR</sub>—G4000H<sub>HR</sub> 和 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L) 保持了与 TSKgel H<sub>XL</sub> 系列中相应的色谱柱一样的柱效。另外, 开发了在高温条件下的分析超高分子量聚合物, 粒径 13 $\mu$ m 的 S 型色谱柱。

表 2 列出了 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱可以使用的溶剂。如表中所示, TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱可用于多种有机溶剂且对每一种溶剂均具有良好的耐久性。另外, 该系列色谱柱的出厂溶剂为 THF, 在使用时可以直接转换至各种其它有机溶剂。

图 1 至图 8 表示不同的标准样品在同一种溶剂条件下分析时得到的 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱校准曲线。

表 1 TSKgel H<sub>HR</sub> 和 TSKgel H<sub>XL</sub> 色谱柱性能的对比

| TSKgel<br>色谱柱 | TSKgel H <sub>HR</sub>  |                     | TSKgel H <sub>XL</sub>  |                     |
|---------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
|               | 粒度<br>( $\mu\text{m}$ ) | 保证的理论塔板数<br>(块/色谱柱) | 粒度<br>( $\mu\text{m}$ ) | 保证的理论塔板数<br>(块/色谱柱) |
| G1000H        | 5                       | 16,000              | 5                       | 16,000              |
| G2000H        | 5                       | 16,000              | 5                       | 16,000              |
| G2500H        | 5                       | 16,000              | 5                       | 16,000              |
| G3000H        | 5                       | 16,000              | 5                       | 16,000              |
| G4000H        | 5                       | 16,000              | 5                       | 16,000              |
| G5000H        | 5                       | 16,000              | 10                      | 14,000              |
| G6000H        | 5                       | 16,000              | 10                      | 14,000              |
| G7000H        | 5                       | 16,000              | 10                      | 14,000              |
| G5000H (S)    | 13                      | 8,000               | —                       | —                   |
| G6000H (S)    | 13                      | 8,000               | —                       | —                   |
| G7000H (S)    | 13                      | 8,000               | —                       | —                   |
| GMH-H         | 5                       | 16,000              | —                       | —                   |
| GMH-M         | 5                       | 16,000              | —                       | —                   |
| GMH-L         | 5                       | 16,000              | 5                       | 16,000              |
| GMH           | —                       | —                   | 10                      | 14,000              |
| GMH-H (S)     | 13                      | 8,000               | —                       | —                   |
| GMH-M (S)     | 13                      | 8,000               | —                       | —                   |

用于分析柱效的条件

色谱柱尺寸: 7.8mm ID × 30cm

流动相: 四氢呋喃 (THF)

流速: 1.0mL/min

样品: 苯: TSKgel G1000H - G2500H

正丁苯: TSKgel G3000H, G4000H and GMH-L

二环己基邻苯二甲酸酯: TSKgel G5000H 至 G7000H, GMH-M, GMH-H

表 2 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱可使用的溶剂

| 相容溶剂  |
|---|
| 甲苯, 二甲苯, 氯仿, 苯, 二氯甲烷, 二氯乙烷, 二甲基甲酰胺, 二甲基亚砜, 二氧六环, N-甲基吡咯烷酮, 间甲酚/氯仿, 喹啉, 甲乙酮 (MEK), 邻二氯苯, 三氯苯, 六氟异丙醇 (HFIP), 异丙醇六氟异丙醇/邻氯酚/氯仿, 氯仿, 吡啶, 四氯化碳, 乙酸乙酯, 甲醇/氯仿, 四氢呋喃/甲醇, 丙酮, 乙醇, 二甲基乙酰胺, 正己烷, 正十二烷, 1-氯萘, FC-113, 三氯乙烷 |

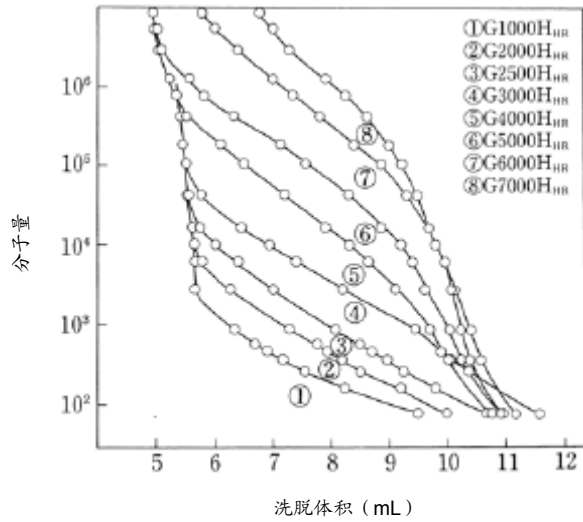


图 1 聚苯乙烯在 THF 中的校准曲线

色谱柱: TSKgel H<sub>HR</sub> 系列, 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: 四氢呋喃 (THF)  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 聚苯乙烯标准品

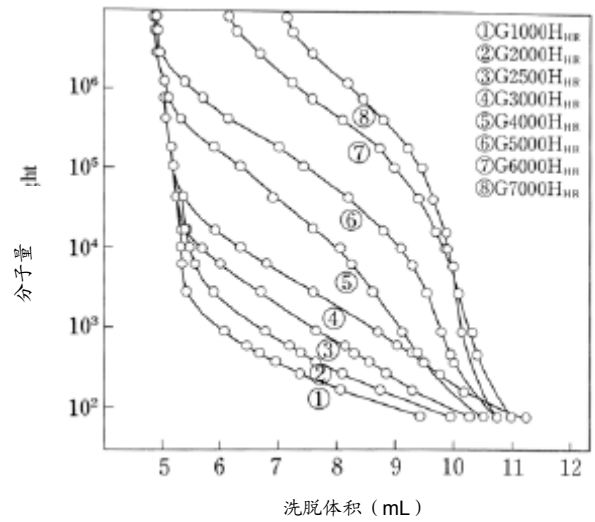


图 3 聚苯乙烯在氯仿中的校准曲线

色谱柱: TSKgel H<sub>HR</sub> 系列, 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: 氯仿  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 聚苯乙烯标准品

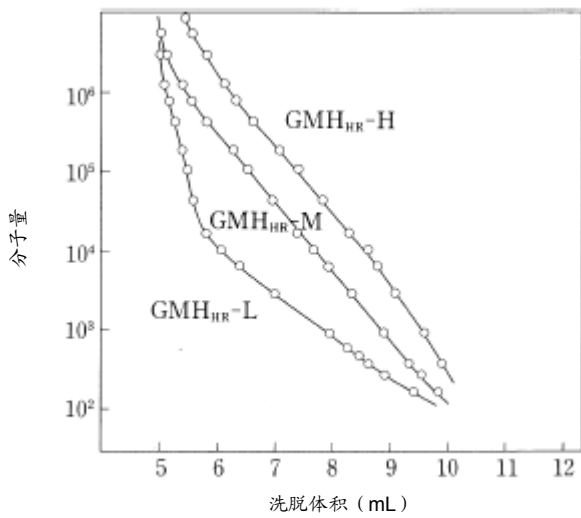


图 2 聚苯乙烯在 THF 中的校准曲线

色谱柱: TSKgel H<sub>HR</sub> 系列, 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: THF  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 聚苯乙烯标准品

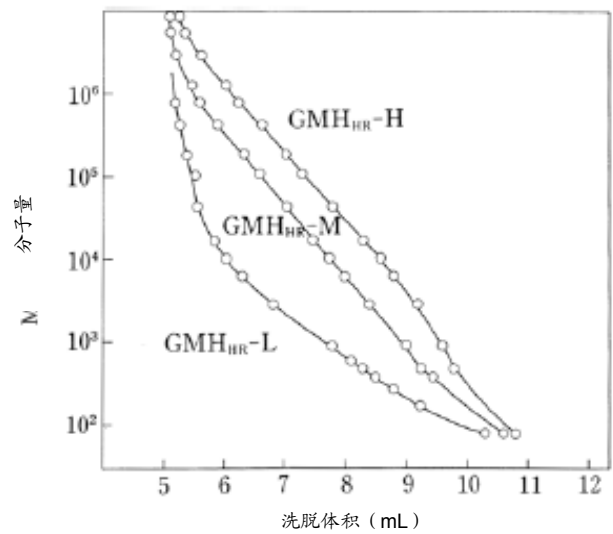


图 4 聚苯乙烯在氯仿中的校准曲线

色谱柱: TSKgel H<sub>HR</sub> 系列, 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: 氯仿  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 聚苯乙烯标准品

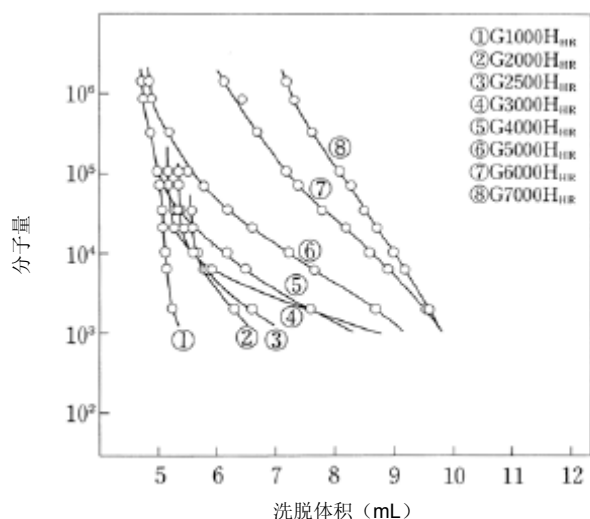


图 5 聚甲基丙烯酸甲酯在 HFIP 中的校准曲线

色谱柱: TSKgel H<sub>HR</sub> 系列, 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: 含 5mmol/L 三氟乙酸钠的 HFIP  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 40°C  
 检测器: UV@220nm  
 样品: 聚甲基丙烯酸甲酯标准品

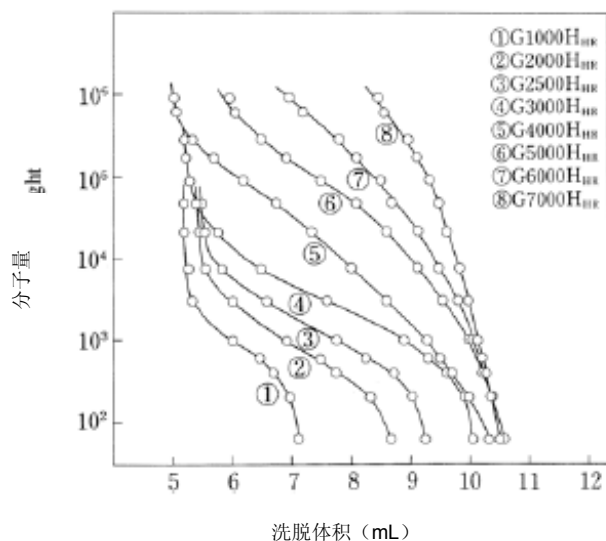


图 7 聚环氧乙烷和聚乙二醇在 DMF 中的校准曲线

色谱柱: TSKgel H<sub>HR</sub> 系列, 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: 含 10mmol/L 溴化锂的 DMF  
 流速: 10mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: RI  
 样品: 聚环氧乙烷标准品和聚乙二醇标准品

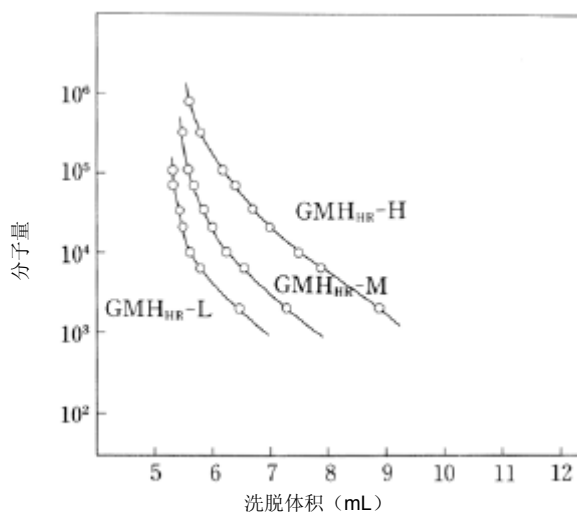


图 6 聚甲基丙烯酸甲酯在 HFIP 中的校准曲线

色谱柱: TSKgel H<sub>HR</sub> 系列 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: 含 5mmol/L 三氟乙酸钠的 HFIP  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 40°C  
 检测器: UV@220nm  
 样品: 聚甲基丙烯酸甲酯标准品

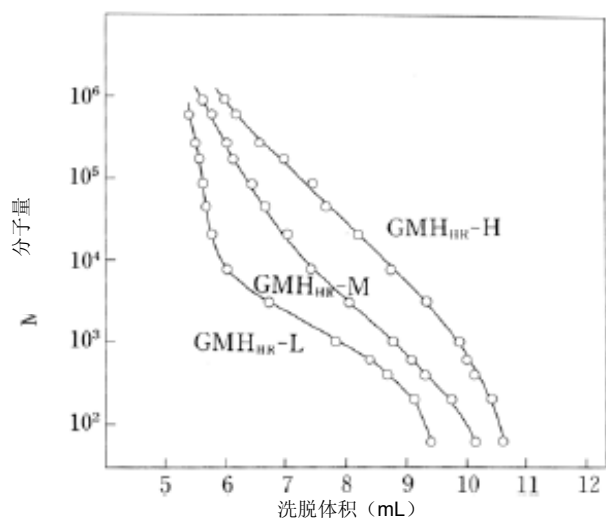


图 8 聚环氧乙烷和聚乙二醇在 DMF 中的校准曲线

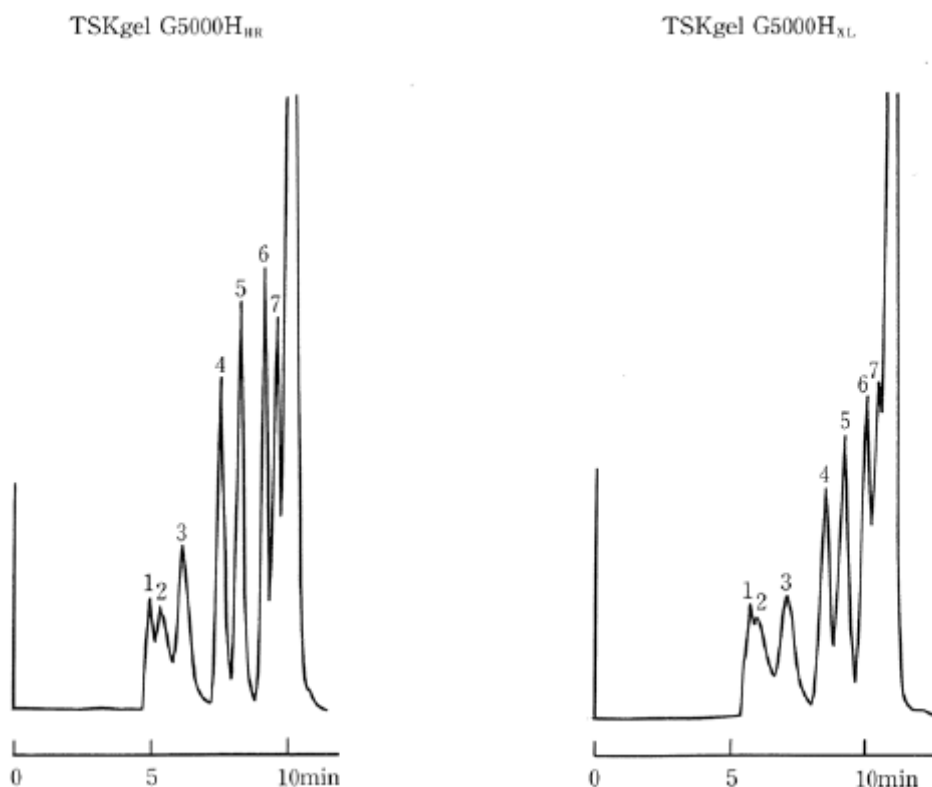
色谱柱: TSKgel H<sub>HR</sub> 系列, 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: 含 10mmol/L 溴化锂的 DMF  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: RI  
 样品: 聚环氧乙烷标准品和聚乙二醇标准品

### 3. 基本特性

#### 3-1. 聚合物测定用各等级色谱柱的分离性能

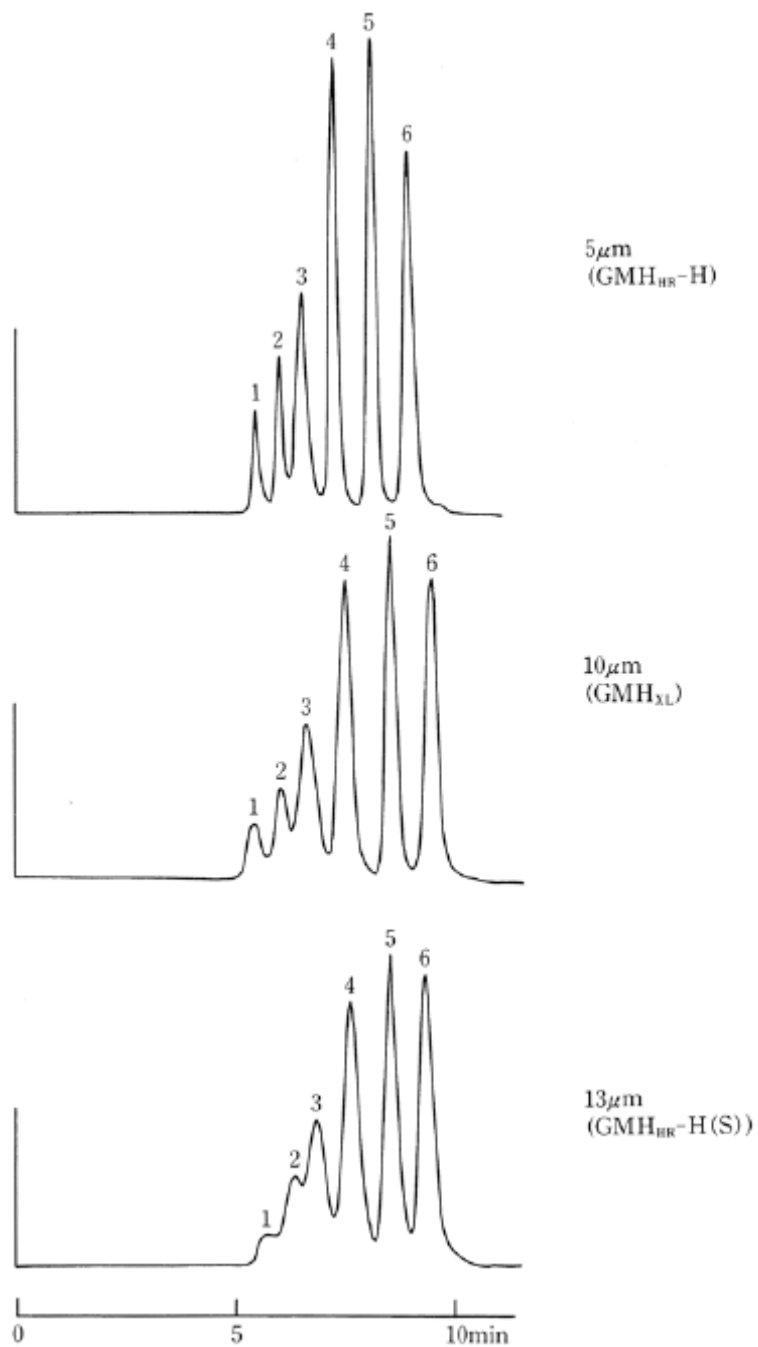
表 1 列出了用于聚合物测定的色谱柱等级: TSKgel G5000H<sub>HR</sub>—G7000H<sub>HR</sub>, GMH<sub>HR</sub>-M 和 GMH<sub>HR</sub>-H。填料的粒径降至 5 $\mu$ m, 与 TSKgel H<sub>XL</sub> 色谱柱相比, 具有更高的柱效。

图 9 显示了 TSKgel G5000H<sub>HR</sub> 和 G5000H<sub>XL</sub> 色谱柱对混合聚苯乙烯样品进行分离的色谱图。图 10 显示了使用 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H、GMH<sub>XL</sub> 与 GMH<sub>HR</sub>-H (S) 色谱柱对同一组混合聚苯乙烯样品进行分离的色谱图, 从图中可以看出使用两种等级的 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱, 与传统的 TSKgel H<sub>XL</sub> 色谱柱相比, 能得到更好的分离效果。



**图 9** TSKgel G5000H<sub>HR</sub> 和 TSKgel G5000H<sub>XL</sub> 色谱柱分离效果的比较  
色谱柱: TSKgel G5000H<sub>HR</sub> 和 TSKgel G5000H<sub>XL</sub>, 均为 7.8mm ID × 30cm  
流动相: THF  
流速: 1.0mL/min  
柱温: 25°C  
检测器: UV@254nm  
样品: 聚苯乙烯标准品

|                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| 1. 2,890,000 Da | 2. 1,260,000 Da |
| 3. 422,000 Da   | 4. 107,000 Da   |
| 5. 42,800 Da    | 6. 10,200 Da    |
| 7. 2,800 Da     |                 |



**图 10**

**TSKgel GMH 色谱柱分离聚苯乙烯**

色谱柱:

TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>XL</sub>, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S), 所有色谱柱尺寸均为 7.8mm ID × 30cm

流动相:

THF

流速:

1.0mL/min

柱温:

25°C

检测器:

UV@254nm

样品:

聚苯乙烯标准品

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

### 3-2. 流速对理论塔板高度的影响

流速对理论塔板高度 (HETP) 的巨大影响由填料的粒径、样品分子大小和溶剂的粘度等因素决定的。图 11 表示使用二环己烷邻苯二甲酸酯 (DCHP) 作为样品时 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H (5 $\mu$ m) 色谱柱与 TSKgel GMH<sub>XL</sub> (10 $\mu$ m)、TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S) (13 $\mu$ m) 色谱柱之间的对比

在 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H 色谱柱上分离小分子量样品 DCHP 时, 即使流速增加, HETP 也改变甚小。另一方面, TSKgel GMH<sub>XL</sub> 和 GMH<sub>HR</sub>-H(S) 色谱柱均受流速的影响, 在高流速 (1.5mL/min 或更大) 时 HETP 都会增加。

因此, 使用含有小粒径填料的 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H 色谱柱, 分析小分子量的样品 (如 DCHP) 时, HETP 受到流速的影响很小。可通过提高流速 (1.5-2.0mL/min) 缩短分析时间。

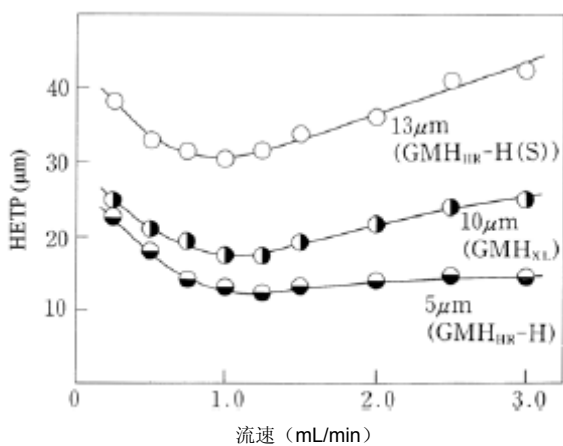


图 11 TSKgel GMH 色谱柱 HETP 与流速之间的关系

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>XL</sub>, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S), 所有色谱柱尺寸均为 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: THF  
 流速: 0.25mL/min—3.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 二环己烷邻苯二甲酸酯 (DCHP)

图 12 描述了使用 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H、GMH<sub>HR</sub>-H(S) 和 GMH<sub>XL</sub> 色谱柱分析时流速与聚合物样品分离度之间的关系。对 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H (5 $\mu$ m) 色谱柱, 分离度受到流速的影响最小。但无论填料粒度的大小, 流速增大时, 分离度降低。当分析分子量较大的聚合物样品时, 适宜的流速应不高于 0.5mL/min。

图 13 至图 15 显示了使用 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H、GMH<sub>XL</sub> 和 GMH<sub>HR</sub>-H(S) 分离聚苯乙烯标准品混合物时, 流速对分离度的影响。

TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H 色谱柱不太受流速的影响, 适于在高流速条件下进行分析——即使对于分子量约 3,000,000 Da 的聚合物样品。但一般而言, 从单峰尖锐程度来看, 0.5mL/min 至 1.0mL/min 被认为是最佳流速范围。

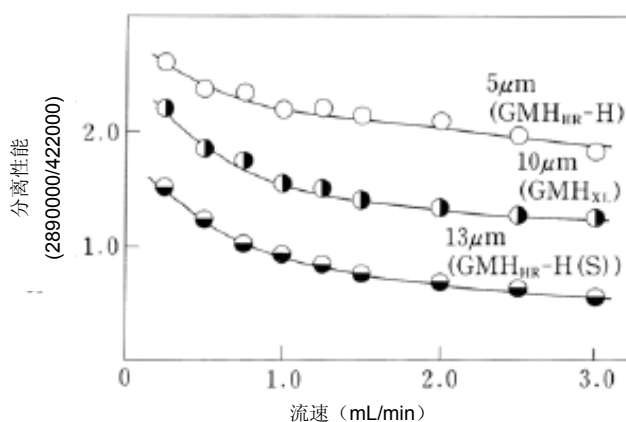


图 12 TSKgel GMH 色谱柱分离度与流速之间的关系

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>XL</sub>, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S), 所有色谱柱尺寸均为 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: THF  
 流速: 0.25mL/min—3.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 聚苯乙烯标准品  
 2,890,000 Da 和 422,000 Da



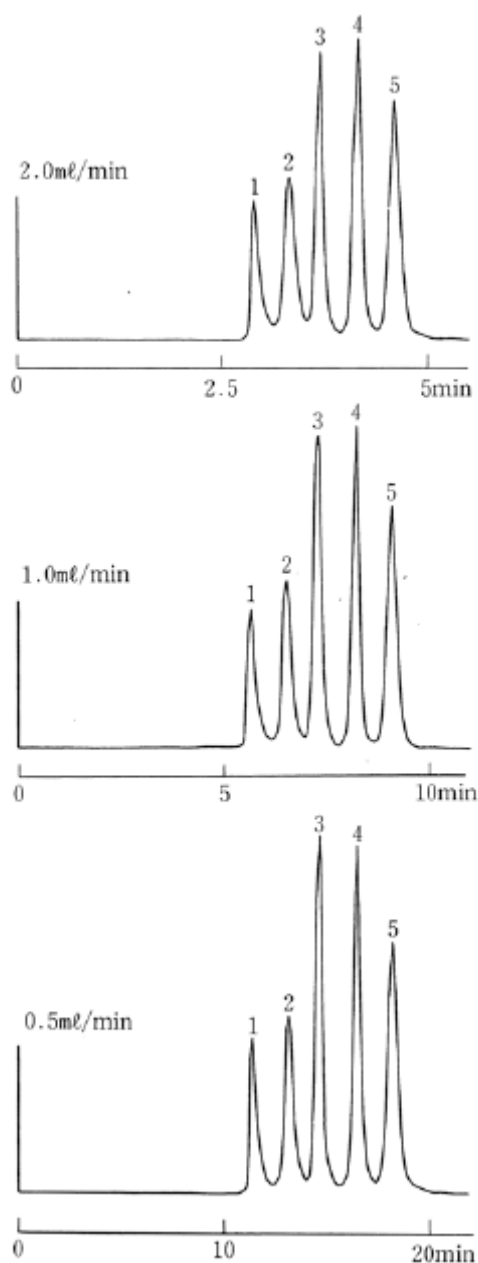


图 13 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H 色谱柱分离聚苯乙烯标准品时流速对分离度的影响

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: THF  
 流速: 0.5, 1.0, 2.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 聚苯乙烯标准品  
 1. 2,890,000 Da    2. 422,000 Da  
 3. 107,000 Da    4. 16,700 Da  
 5. 2,800 Da

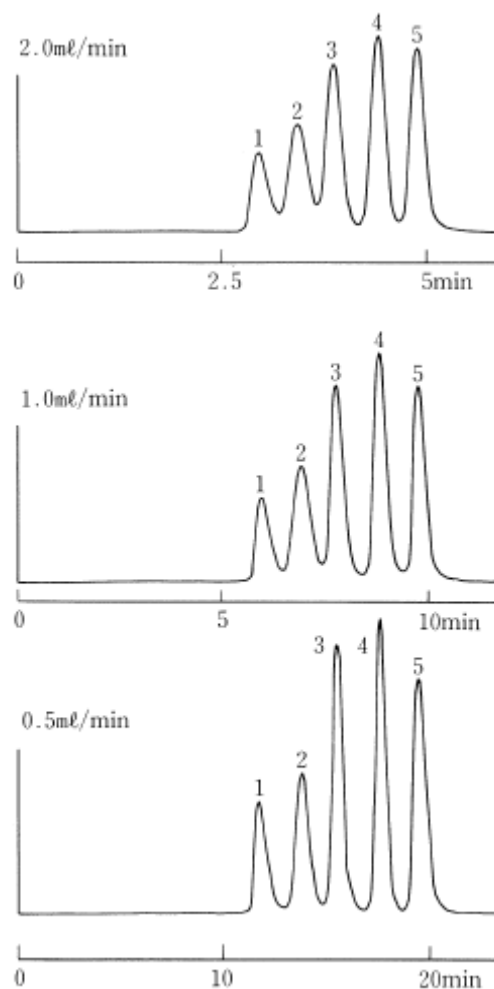


图 14 TSKgel GMH<sub>XL</sub> 色谱柱分离聚苯乙烯标准品时流速对分离度的影响

色谱柱: TSKgel GMH<sub>XL</sub>, 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: THF  
 流速: 0.5, 1.0, 2.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 聚苯乙烯标准品

1. 2,890,000 Da    2. 422,000 Da  
 3. 107,000 Da    4. 16,700 Da  
 5. 2,800 Da

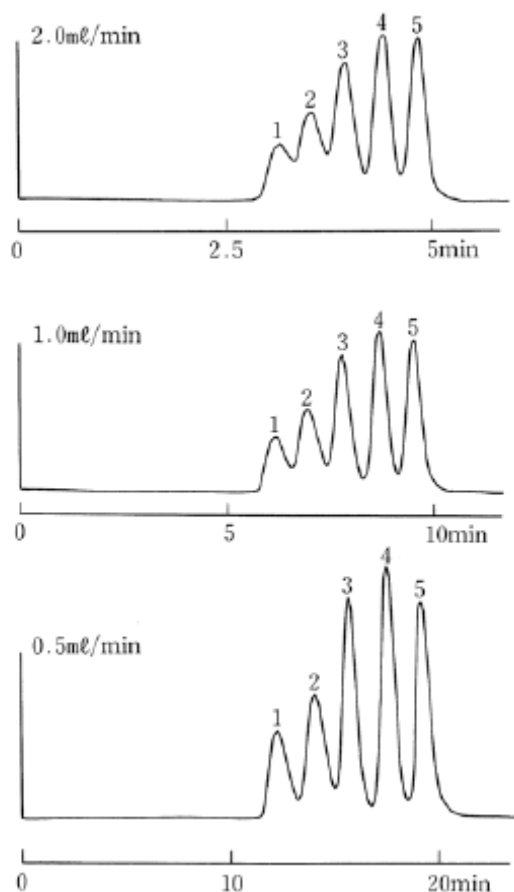


图 15 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S) 色谱柱分离聚苯乙烯标准品时的流速对分离度的影响

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S), 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: THF  
 流速: 0.5, 1.0, 2.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 聚苯乙烯标准品  
 1. 2,890,000 Da    2. 422,000 Da  
 3. 107,000 Da    4. 16,700 Da  
 5. 2,800 Da

### 3-3. 溶剂相溶性

表 3 比较了 TSKgel G2000H<sub>HR</sub> 和 G2000H<sub>XL</sub> 色谱柱在各种有机溶剂中的膨胀和收缩特性。在每种溶剂中, TSK-GEL H<sub>HR</sub> 填料的膨胀度与收缩度都比 TSK-GEL H<sub>XL</sub> 色谱柱填料小得多。这说明, TSK-GEL H<sub>HR</sub> 色谱柱可以从出厂溶剂四氢呋喃转换成其他各种溶剂。

表 3 TSKgel G2000H<sub>HR</sub> 和 G2000H<sub>XL</sub> 色谱柱的膨胀和收缩特性的对比

| 溶剂                          | 膨胀/收缩*                      |                             |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                             | TSKgel G2000H <sub>HR</sub> | TSKgel G2000H <sub>XL</sub> |
| 甲苯                          | 1.01                        | 1.06                        |
| 苯                           | 1.00                        | —                           |
| THF                         | 1.00                        | 1.00                        |
| DMF                         | 0.99                        | 0.86                        |
| 丙酮                          | 0.99                        | 0.86                        |
| 甲醇 (MeOH)                   | 0.98                        | 0.67                        |
| THF/H <sub>2</sub> O = 1/1  | 0.98                        | —                           |
| MeOH/H <sub>2</sub> O = 1/1 | 0.93                        | —                           |
| H <sub>2</sub> O            | 0.86                        | 0.52                        |

\* 根据以 THF 膨胀体积 1.00 作为系数时计算得到的在每种溶剂中的膨胀度或收缩度。

表 4 和表 5 描述当色谱柱中的溶剂直接从 THF 转换为其它有机溶剂时理论塔板数的变化。具体的溶剂转换过程如下: (1) 溶剂直接由 THF 转换成某一种有机溶剂, (2) 使溶剂在色谱柱中保留 1 周后, 再从该溶剂转换回 THF, (3) 接着转换至另一种溶剂。也就是按照由“THF 转换至另一种有机溶剂”这样的步骤连续进行溶剂的转换, 同时测试填料特性的变化情况。

表 4 说明, 对于 TSKgel G2000H<sub>HR</sub> 色谱柱, 即使溶剂连续转换至 8 种不同的有机溶剂, 对苯的理论塔板数基本不变, 并且在溶剂转换过程中, 色谱柱仍保持稳定。

表 5 对比了 TSKgel H<sub>HR</sub> 和 H<sub>XL</sub> 系列色谱柱中 TSKgel G1000H 和 G2500H 色谱柱的溶剂相容性。对于 TSKgel H<sub>XL</sub> 色谱柱, 溶剂可转换为氯仿或 DMF, 但是当转换为 HFIP 时, 由于填料体积的收缩, 在色谱柱入口处产生空隙。

另一方面, 对于 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱, 溶剂可以直接由 THF 转换为别的溶剂, 甚至可以转换为 HFIP, 同时还经受不断的溶剂转换, 最后将溶剂转换为乙醇。(只是对于 TSKgel G2500H<sub>HR</sub> 色谱柱, 当溶剂转换为乙醇后, 对苯的理论塔板数会降低至色谱柱保证理论塔板数 16,000 以下)。

因此, TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱可以从一种良溶剂 (THF、氯仿) 转换至一种不良溶剂 (DMF、HFIP 等), 这对于传统的 TSKgel H<sub>XL</sub> 来说是几乎是不可能的。另外, 溶剂的转换时的流速也可以和分析时的流速相同 (0.5~1.0mL/min)。另外, 这类色谱柱还可以从一种不良溶剂转换至另一种不良溶剂时 (如从 DMSO 转换至 DMF 或从丙酮转换至甲醇等)。当转换成高粘度溶剂时, 我们建议将流速降低至 0.3mL/min 以下。

因为 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱能够在各种有机溶剂之间进行转换, 所以适合在各种溶剂条件下对样品进行分析, 从而能够获得非常多的信息。

表 4 TSKgel G2000H<sub>HR</sub> 色谱柱的溶剂相容性

| 溶剂    | 色谱柱 1              | 色谱柱 2  |
|-------|--------------------|--------|
|       | 理论塔板数<br>(TP/30cm) |        |
| THF   | 22,200             | 20,900 |
| 氯仿    |                    |        |
| THF   | 21,400             | 20,300 |
| DMF   |                    |        |
| THF   | 21,800             | 23,400 |
| DMSO  |                    |        |
| THF   | 24,100             | 21,200 |
| 二氧六环  |                    |        |
| THF   | 22,300             | 20,700 |
| 邻二氯苯  |                    |        |
| THF   | 22,300             | 21,100 |
| 丙酮    |                    |        |
| THF   | 22,400             | 19,800 |
| 六氟异丙醇 |                    |        |
| THF   | 22,000             | 19,300 |
| 喹啉    |                    |        |
| THF   | 21,700             | 19,900 |

**溶剂转换的条件:**

转换至测试溶剂时的流速: 1.0mL/min

温度: 25°C

从 THF 转换至测试溶剂所用时间: 16 小时

测试溶剂停留在色谱柱内的时间: 1 个星期

从测试溶剂转换至 THF 时的流速: 1.0mL/min

所用时间: 1 小时

**测量理论塔板数的条件:**

流动相: THF  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 苯, 20µL

表 5 TSKgel H<sub>HR</sub> 和 TSKgel H<sub>XL</sub> 色谱柱溶剂相容性的对比

| 溶剂    | TSKgel H <sub>HR</sub> |        | TSKgel H <sub>XL</sub> |        |
|-------|------------------------|--------|------------------------|--------|
|       | G1000                  | G2500  | G1000                  | G2000  |
|       | 理论塔板数<br>(TP/30cm)     |        |                        |        |
| THF   | 18,700                 | 20,700 | 20,300                 | 20,550 |
| 氯仿    |                        |        |                        |        |
| THF   | 19,000                 | 17,800 | 20,400                 | 20,800 |
| DMF   |                        |        |                        |        |
| THF   | 18,700                 | 18,200 | 17,200                 | 21,300 |
| 六氟异丙醇 |                        |        | 空隙*                    | 空隙*    |
| THF   | 18,200                 | 16,600 |                        |        |
| 甲基纤维素 |                        |        | 空隙*                    | 空隙*    |
| THF   | 18,500                 | 17,400 |                        |        |
| DMSO  |                        |        |                        | 空隙*    |
| THF   | 16,900                 | 18,200 |                        |        |
| 四氯化碳  |                        |        |                        |        |
| THF   | 19,500                 | 17,200 |                        |        |
| 乙醇    |                        |        |                        | 空隙*    |
| THF   | 17,200                 | 15,400 |                        |        |

\*: 色谱柱入口处出现空隙。

**溶剂转换的条件:**

转换至测试溶剂时的流速: 1.0mL/min

温度: 25°C

从 THF 转换至测试溶剂所用时间: 24 小时

测试溶剂停留在色谱柱内的时间: 1 个星期

从 THF 转换至测试溶剂时的流速: 1.0mL/min

所用时间: 1 小时

**测量理论塔板数的条件:**

流动相: THF  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 苯, 20µL

### 3-4. 机械强度

图 16 显示当样品以 2.5mL/min 的流速流经 TSKgel G2000H<sub>HR</sub>、G2500H<sub>HR</sub>、G2000H<sub>XL</sub> 和 G2500H<sub>XL</sub> 色谱柱时，柱效随着时间的变化。对于 TSK-GEK H<sub>XL</sub> 色谱柱，在高流速下色谱柱的理论塔板数随时间增加而降低。

但是对于 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱，即使经过 400 小时，理论塔板数也不会发生改变。因此 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱不仅能够经受溶剂转换，还具有出色的机械性能。理论塔板数的测试条件列在表 4 中。

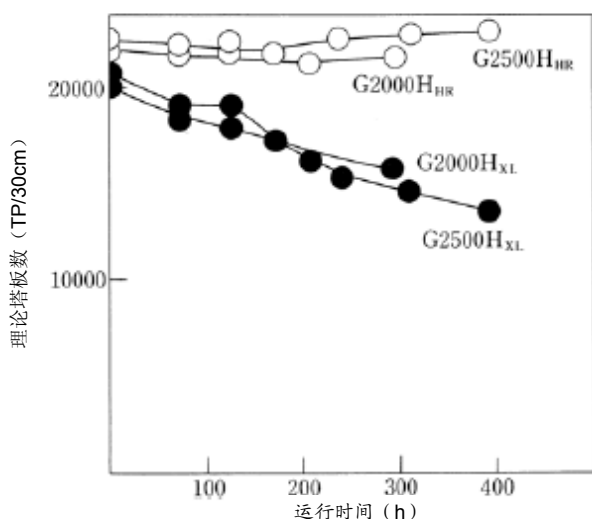


图 16 高流速下 TSKgel H<sub>HR</sub> 和 TSKgel H<sub>XL</sub> 的柱效变化

色谱柱: TSKgel G2000H<sub>HR</sub>、TSKgel G2500H<sub>HR</sub>、TSKgel G2000H<sub>XL</sub> 和 TSKgel G2500H<sub>XL</sub>, 所有色谱柱均为 7.8mm ID × 30cm

流动相: THF

流速: 1.0mL/min

柱温: 25°C

检测器: UV@254nm

样品: 苯

### 3-5. 超高分子量聚合物的分离

通过减小色谱柱填料粒径，提高色谱柱分离度，实现高效快速的样品分离，是非常有意义的。但是对于高分子量或者超高分子量的样品，想要准确测量平均分子量和分子量分布，需要特别注意以下几点：

- (1) 样品载量（浓度、进样体积）
- (2) 样品过载现象
- (3) 剪切降解
- (4) 柱温

#### 3-5-1 样品载量

样品载量是由样品的分子量、种类、流动相以及填料粒径决定的。分子量越大，粒径越小，样品载量就越小。另外对于高分子量样品，为了提高样品载量，可以通过尽量降低样品浓度（0.02%以下），增加进样量来实现<sup>6)7)</sup>。

图 17 显示了使用 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H、GMH<sub>XL</sub> 和 GMH<sub>HR</sub>-H(S) 分析聚苯乙烯标准品时（2,890,000 Da 和 422,000 Da）样品进样量与分离度的关系。填料粒径越小，发生过载时的样品进样体积就越小。对于 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H 色谱柱，不会导致分离度降低的最大样品体积约为 10 $\mu$ L；对 TSKgel GMH<sub>XL</sub>，该体积约为 20 $\mu$ L；对 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S) 色谱柱为 100 $\mu$ L。此外，对于 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H 色谱柱，假设在不发生样品过载的情况下，即使注射 50 $\mu$ L 样品，分离度的降低也是最小的。同样从图中很清楚地看到，当所需进样量大于 50 $\mu$ L 时，填料粒径较大的 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S) 色谱柱为最佳选择。

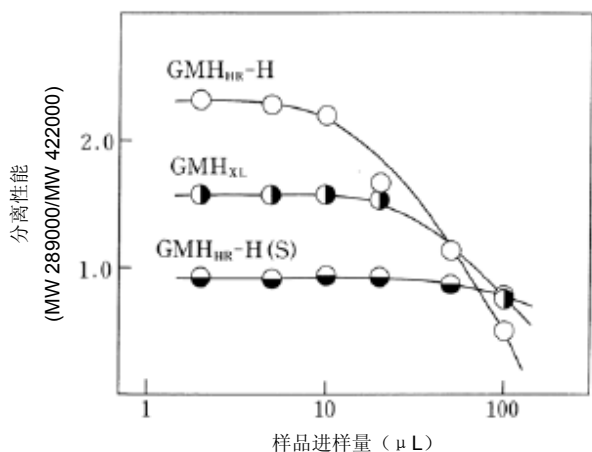


图 17 TSKgel GMH 色谱柱进样量与分离度的关系

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>XL</sub>, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S), 每根色谱柱均为 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: THF  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 聚苯乙烯标准品  
 (2,890,000 Da, 422,000 Da)

### 3-5-2 样品过载现象

如上面所提到的, 分离聚合物样品时, 当进样体积增加时, 就会发生样品过载的现象。图 18 至图 20 说明对于不同粒径的色谱柱, 样品进样量对分离的影响。如图 18 所示, 对分子量为 2,890,000 的样品, 当进样量大于 20μL 时, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H 色谱柱就会发生过载。对分子量为 422,000 的样品, 进样量大于 100μL 时, 也同样发生过载。具体表现就是色谱峰明显变宽, 出峰时间比正常情况延迟。图 19 说明在 TSKgel GMH<sub>XL</sub> 上当样品进样量为 100μL 时会发生同样的现象。

另一方面, 对于较大粒径 (13μm) 的 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S) 色谱柱, 上面提及的过载现象不会发生。当需要增加高分子量样品的进样量时, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S) 为首选色谱柱。

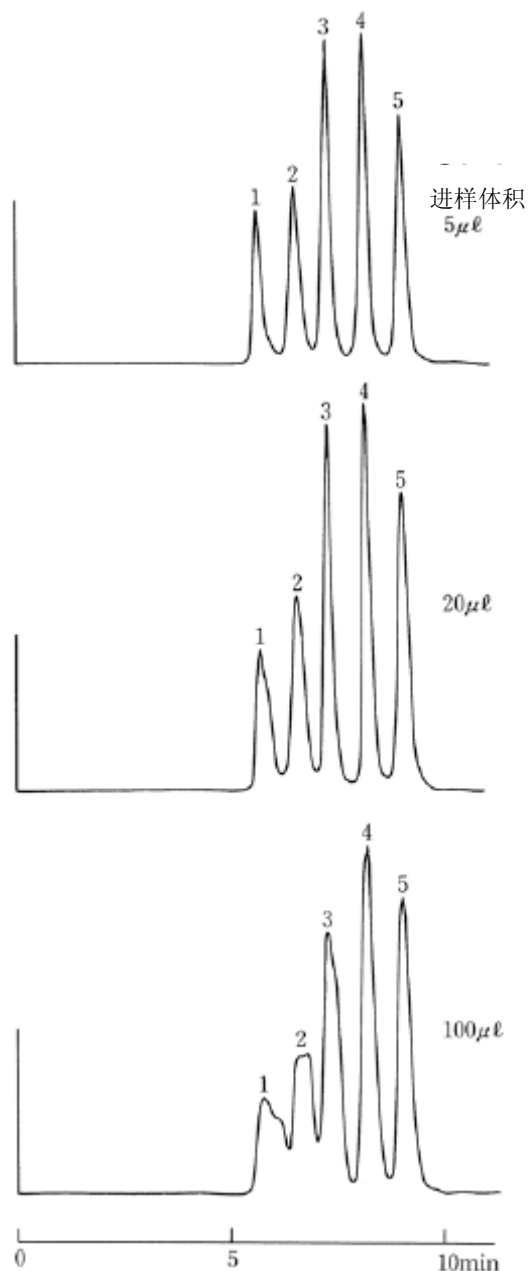


图 18 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H 进样量对聚苯乙烯分离的影响

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: THF  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 聚苯乙烯标准品(5μL, 20μL, 100μL)  
 1. 2,890,000 Da (0.5mg/mL)  
 2. 422,000 Da (0.7mg/mL)  
 3. 107,000 Da (1.0mg/mL)  
 4. 16,700 Da (1.0mg/mL)  
 5. 2,800 Da (1.0mg/mL)

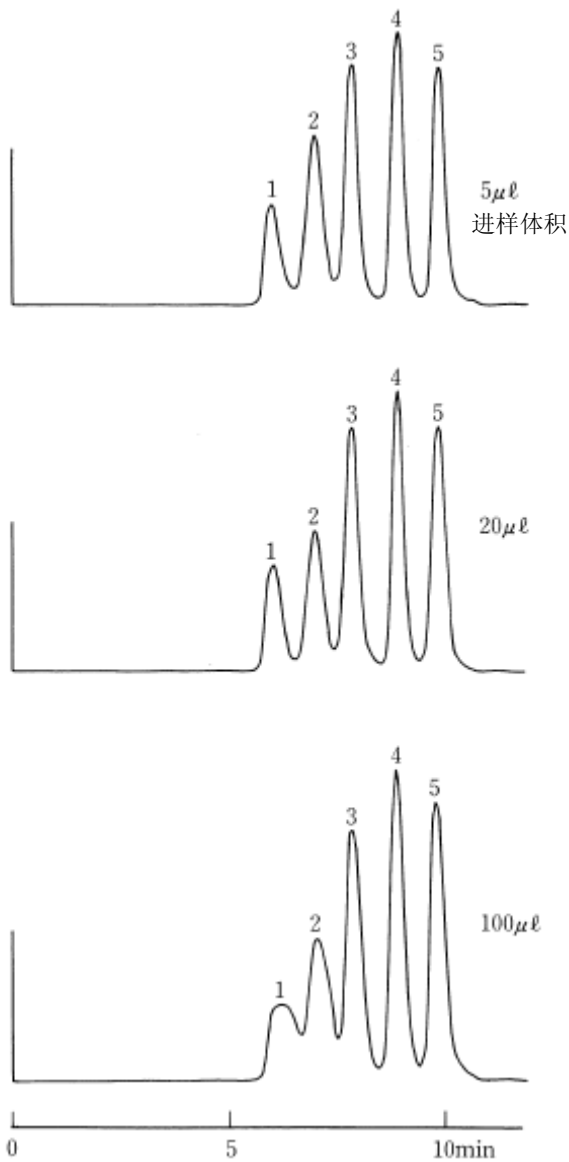


图 19 TSKgel GMH<sub>XL</sub> 进样量对聚苯乙烯分离的影响

色谱柱: TSKgel GMH<sub>XL</sub>, 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: THF  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 聚苯乙烯标准品(5µL, 20µL, 100µL)  
 1. 2,890,000 Da (0.5mg/mL)  
 2. 422,000 Da (0.7mg/mL)  
 3. 107,000 Da (1.0mg/mL)  
 4. 16,700 Da (1.0mg/mL)  
 5. 2,800 Da (1.0mg/mL)

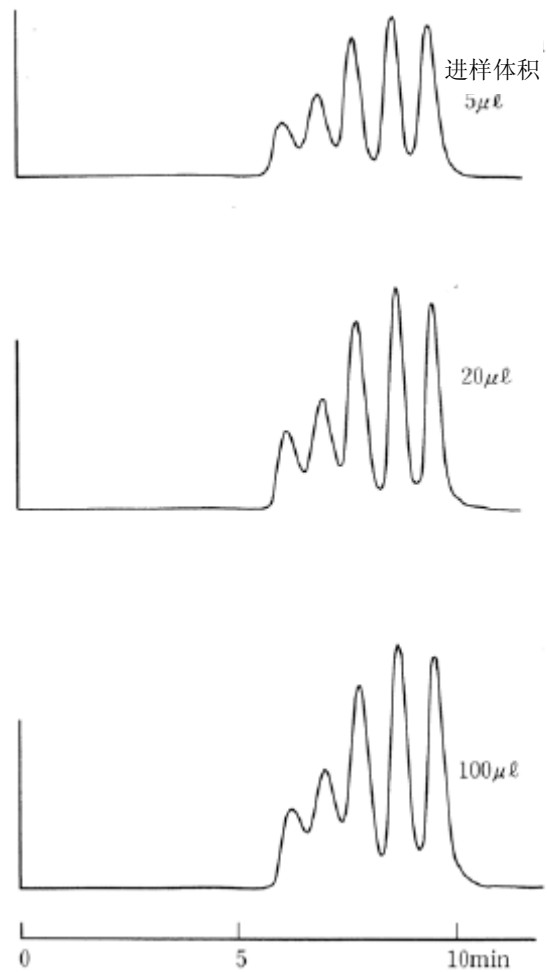


图 20 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S)进样量对聚苯乙烯分离的影响

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S), 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: THF  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 聚苯乙烯标准品(5µL, 20µL, 100µL)  
 1. 2,890,000 Da (0.5mg/mL)  
 2. 422,000 Da (0.7mg/mL)  
 3. 107,000 Da (1.0mg/mL)  
 4. 16,700 Da (1.0mg/mL)  
 5. 2,800 Da (1.0mg/mL)

### 3-5-3 剪切降解

尤其在分析超高分子量聚合物时,会出现在剪切作用下分子链断裂的现象。这种剪切降解往往在使用小粒径填料,高流速条件下进行分析时更容易出现。

图 21 说明了使用 TSKgel GMH 时,剪切降解与填料

粒径的关系。当流速为 1.0mL/min 时,只有使用具有较大粒径填料的 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S)的色谱柱时,才能实现超高分子量样品(20,600,000 Da)的正常洗脱。而 TSKgel GMH<sub>XL</sub>和 GMH<sub>HR</sub>-H 色谱柱发生了剪切降解现象,在小分子量区域会出现新的色谱峰。

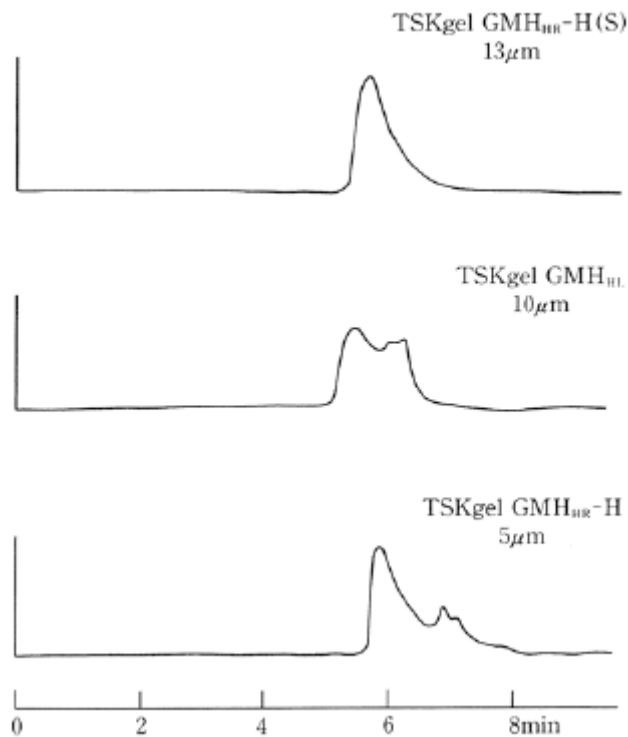


图 21 TSKgel GMH 色谱柱粒径对聚合物样品剪切降解的影响

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>, TSKgel GMH<sub>XL</sub>, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S), 每根均为 7.8mm ID × 30cm

流动相: THF

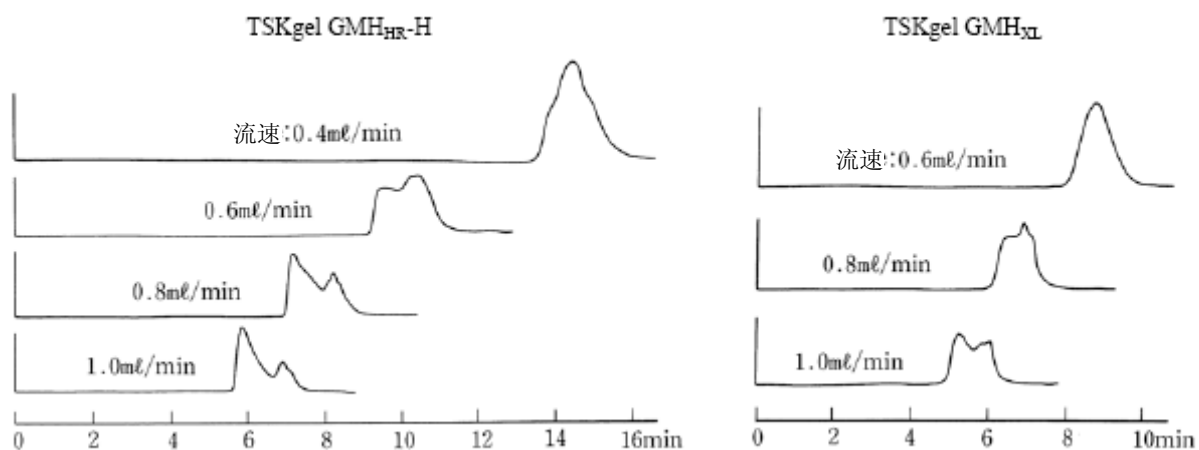
流速: 1.0mL/min

柱温: 25°C

检测器: UV@254nm

样品: 聚苯乙烯标准品 F-2000 (20,600,000 Da), 20μL (0.025%)

图 22 显示流速对剪切降解的影响。对于 TSKgel GMH<sub>XL</sub> 色谱柱，可通过将流速降低至 0.6mL/min 以下来抑制剪切降解现象。但是对于 TSKgel GMH<sub>HR-H</sub> 色谱柱，即使流速降为 0.4mL/min，剪切降解也是不能避免。因此当使用 TSKgel H<sub>HR</sub> 系列色谱柱分析超高分子量样品时，最好选用(S)型色谱柱。



**图 22** 使用 TSKgel GMH<sub>HR-H</sub> 和 TSKgel GMH<sub>XL</sub> 时流速对样品剪切降解的影响  
 色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR-H</sub>, TSKgel GMH<sub>XL</sub>, 均为 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: THF  
 流速: 0.4 to 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm  
 样品: 聚苯乙烯标准品 F-2000 (20,600,000 Da), 20μL (0.025%)



### 3-5-4 柱温

通常柱温升高时, 由于分配系数 ( $K_d$ ) 的改变, 样品的洗脱就会加快<sup>8</sup>。在图 23 中显示了使用 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H 色谱柱分离聚苯乙烯标准品时, 温度对校准曲线的影响。

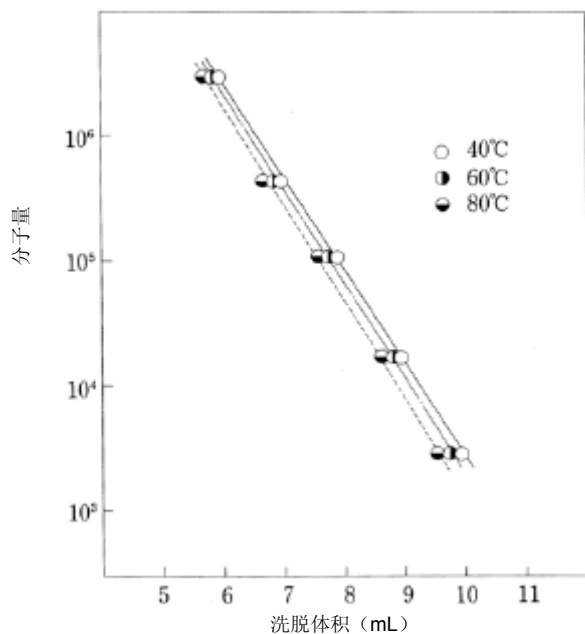


图 23 温度对 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H 色谱柱校准曲线的影响

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, 7.8mm ID × 30cm  
流动相: DMF  
流速: 1.0mL/min  
柱温: 40°C—80°C  
检测器: RI  
样品: 聚苯乙烯标准品

### 3-6. 混合色谱柱 (线性柱)

TSKgel H<sub>HR</sub>系列色谱柱包括三根线性柱, 也称为混合床色谱柱。TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H 色谱柱在分子量 10<sup>3</sup>—10<sup>7</sup> 的分离范围内具有线性的校准曲线, 而 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M 色谱柱在分子量 500—10<sup>6</sup> 的分离范围内具有线性的校准曲线。TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L 色谱柱是为了分析低聚物和分子量为 10<sup>4</sup> 以下的小分子样品而开发的。尤其适合于既能在低聚物部分得到良好的分离效果, 同时高分子部分也能分离的典型样品分析。另外还有线性的 TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H(S) 和 GMH<sub>HR</sub>-M(S) 色谱柱, 用于分析超高分子量样品。

图 2 是以 THF 作为流动相、以聚苯乙烯作为样品得到的校准曲线。图 4、6、8 是分别以氯仿、HFIP 和 DMF 作为流动相得到的校准曲线。

图 24 至图 27 比较了 TSKgel GMH<sub>HR</sub> 系列线性柱分离混合聚苯乙烯标准品的色谱图。

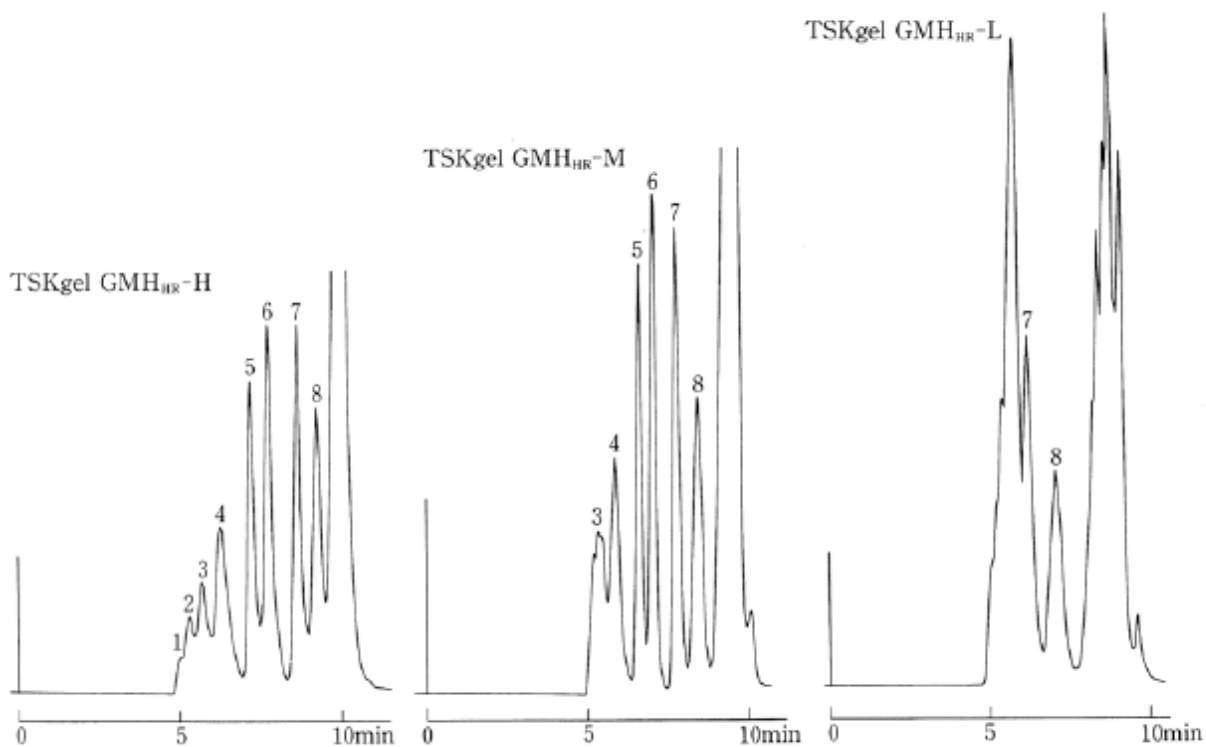


图 24 使用 TSKgel GMH<sub>HR</sub> 线性柱分离混合聚苯乙烯标准品的对比

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L, 每根  
色谱柱均为 7.8mm ID × 30cm

流动相: THF

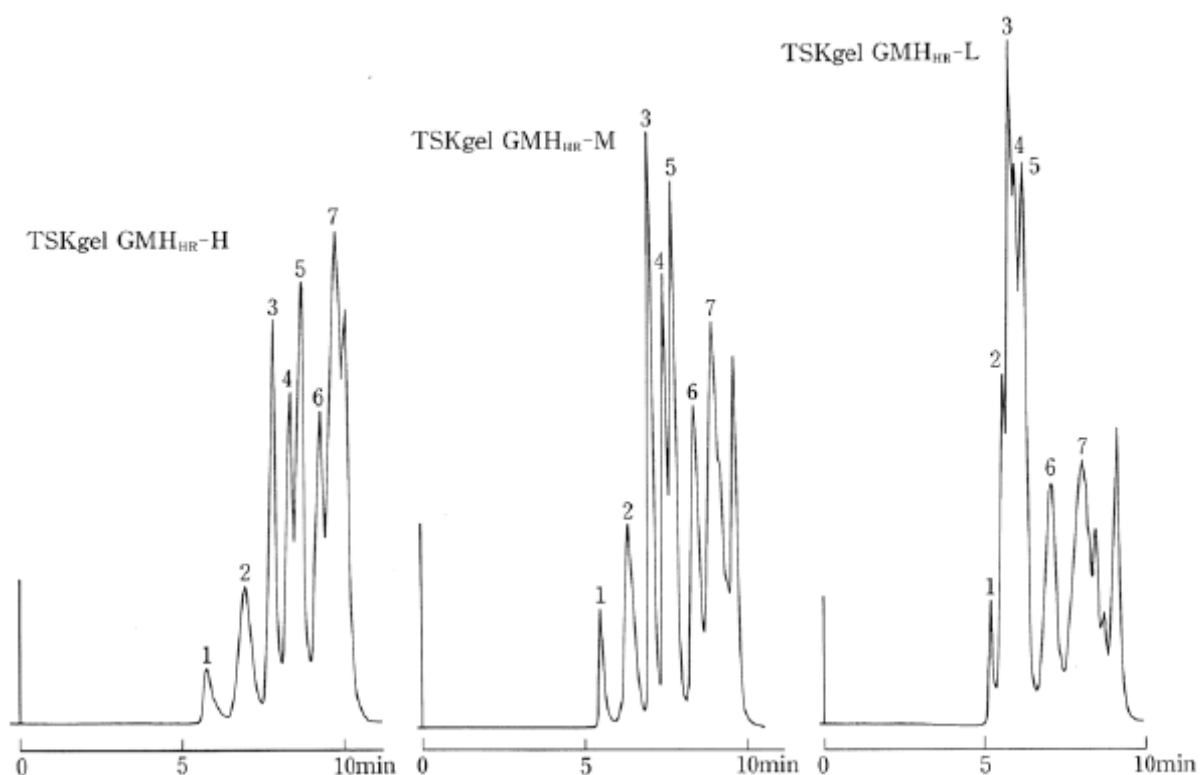
流速: 1.0mL/min

柱温: 25°C

检测器: UV@254nm

样品: 聚苯乙烯标准品

- |                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| 1. 8,420,000 Da | 2. 2,890,000 Da |
| 3. 1,260,000 Da | 4. 422,000 Da   |
| 5. 107,000 Da   | 6. 42,800 Da    |
| 7. 10,200 Da    | 8. 2,800 Da     |



**图 25** 使用 TSKgel GMH<sub>HR</sub> 线性柱分离混合聚苯乙烯标准品的对比

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L, 每根  
色谱柱均为 7.8mm ID × 30cm

流动相: THF

流速: 1.0mL/min

柱温: 25°C

检测器: UV@254nm

样品: 聚苯乙烯标准品

- |                 |              |
|-----------------|--------------|
| 1. 1,260,000 Da | 2. 186,000   |
| 3. 42,800 Da    | 4. 16,700 Da |
| 5. 10,200 Da    | 6. 2,800 Da  |
| 7. A-1000 Da    |              |

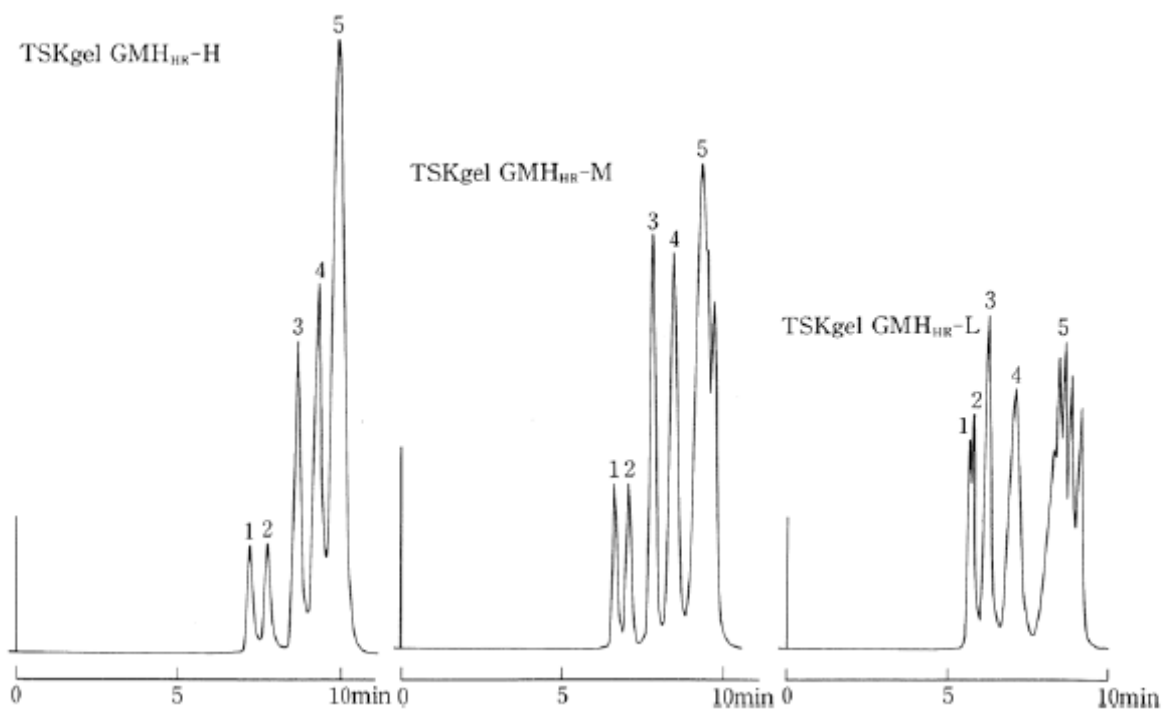


图 26 使用 TSKgel GMH<sub>HR</sub> 线性柱分离混合聚苯乙烯标准品的对比

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L, 每根  
色谱柱均为 7.8mm ID × 30cm

流动相: THF

流速: 1.0mL/min

柱温: 25°C

检测器: UV@254nm

样品: 聚苯乙烯标准品

1. 107,000 Da            2. 42,800 Da

3. 10,200 Da            4. 2,800 Da

5. A-500 Da

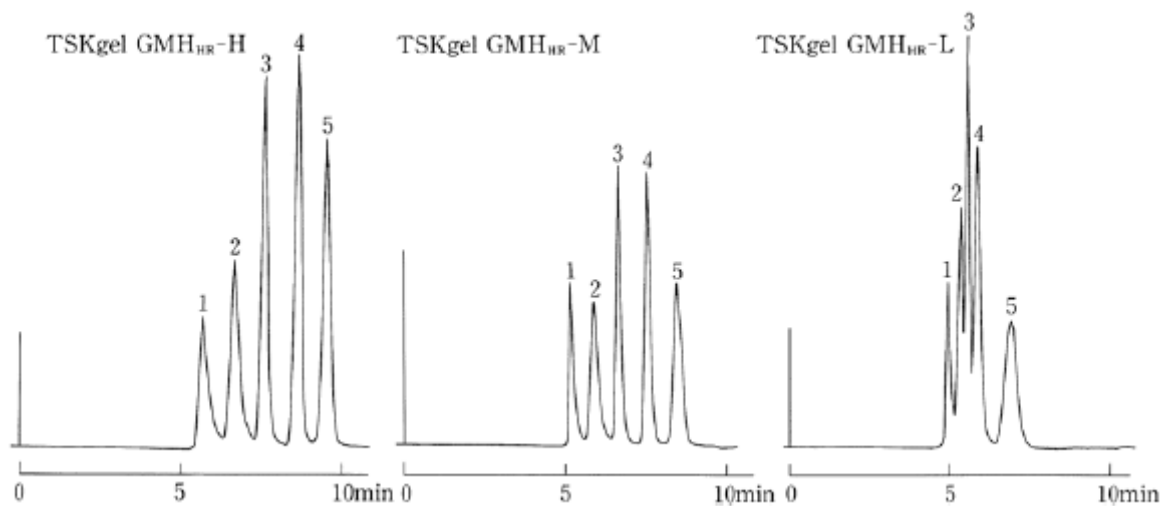


图 27 使用 TSKgel GMH<sub>HR</sub> 线性柱分离混合聚苯乙烯标准品的对比

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L, 每根  
色谱柱均为 7.8mm ID × 30cm

流动相: THF

流速: 1.0mL/min

柱温: 25°C

检测器: UV@254nm

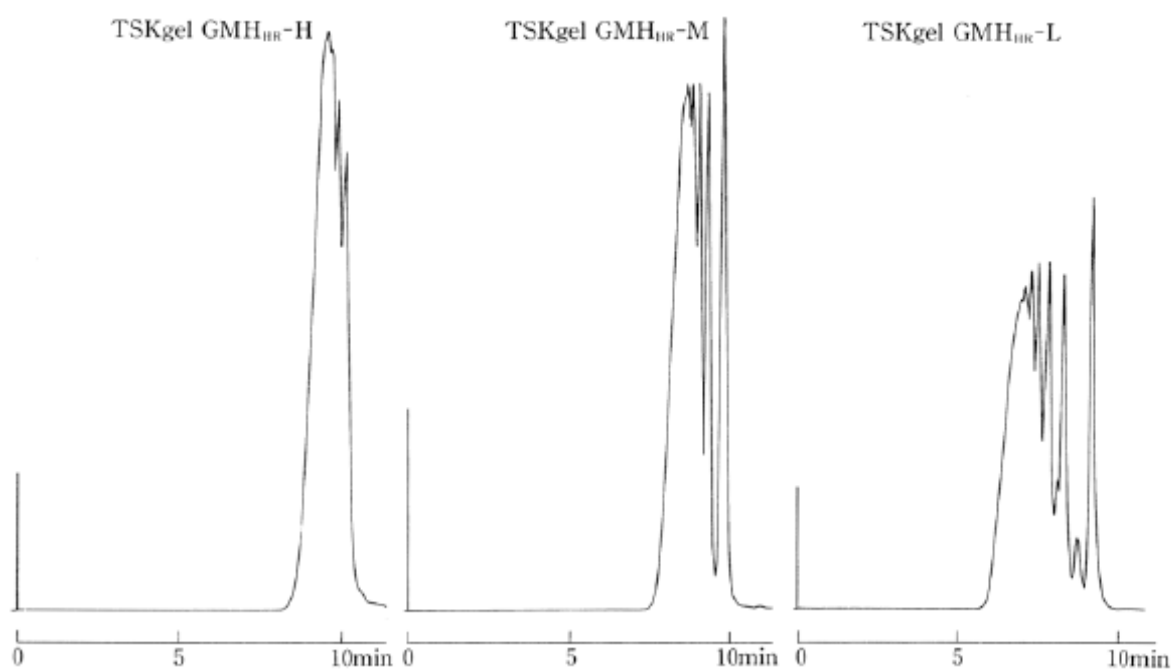
样品: 聚苯乙烯标准品

1. 2,890,000 Da      2. 422,000 Da

3. 107,000 Da      4. 16,700 Da

5. 2,800 Da

图 28 对环氧树脂 (Epikote 1001) 分离的图谱进行对比



**图 28** 使用 TSKgel GMH<sub>HR</sub> 线性柱分离环氧树脂 (Epikote 1001) 的对比

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L, 每根  
色谱柱均为 7.8mm ID × 30cm  
流动相: THF  
流速: 1.0mL/min  
柱温: 25°C  
检测器: UV@254nm  
样品: 环氧树脂 (Epikote 1001)

图 29 分离酚醛树脂的色谱图的对比  
如图所示，色谱柱的最佳分离范围随色谱柱等级不同而变化。

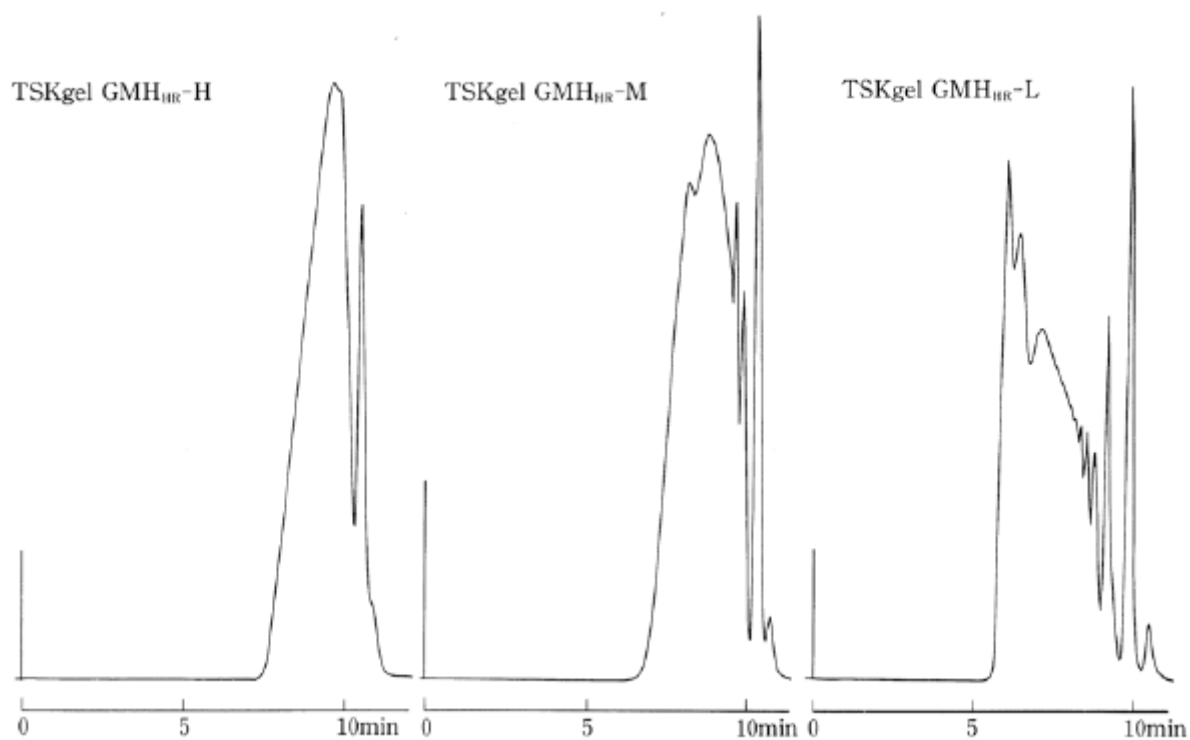


图 29 使用 TSKgel GMH<sub>HR</sub> 线性柱分离酚醛树脂的对比

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L, 每根  
色谱柱均为 7.8mm ID × 30cm

流动相: THF

流速: 1.0mL/min

柱温: 25°C

检测器: UV@254nm

样品: 酚醛树脂

### 3-7. 特殊溶剂中盐的作用

对于分子链中间或末端含有类似磺基或羧基的阴离子性游离基的聚合物样品，当以 DMF 为流动相进行分离时，样品的出峰位置可能会提前。其原因可能是：由于静电效应引起的聚合物线团的扩张；由于分子间的结合引起的聚合物结构的膨胀；极性基团与 DMF 之间的偶极相互作用；填料与样品中游离基的离子排斥作用等。为了抑制这个现象，有人提出了在 DMF 溶剂中加入锂盐(LiBr 或 LiCl)的方法<sup>9-11</sup>。

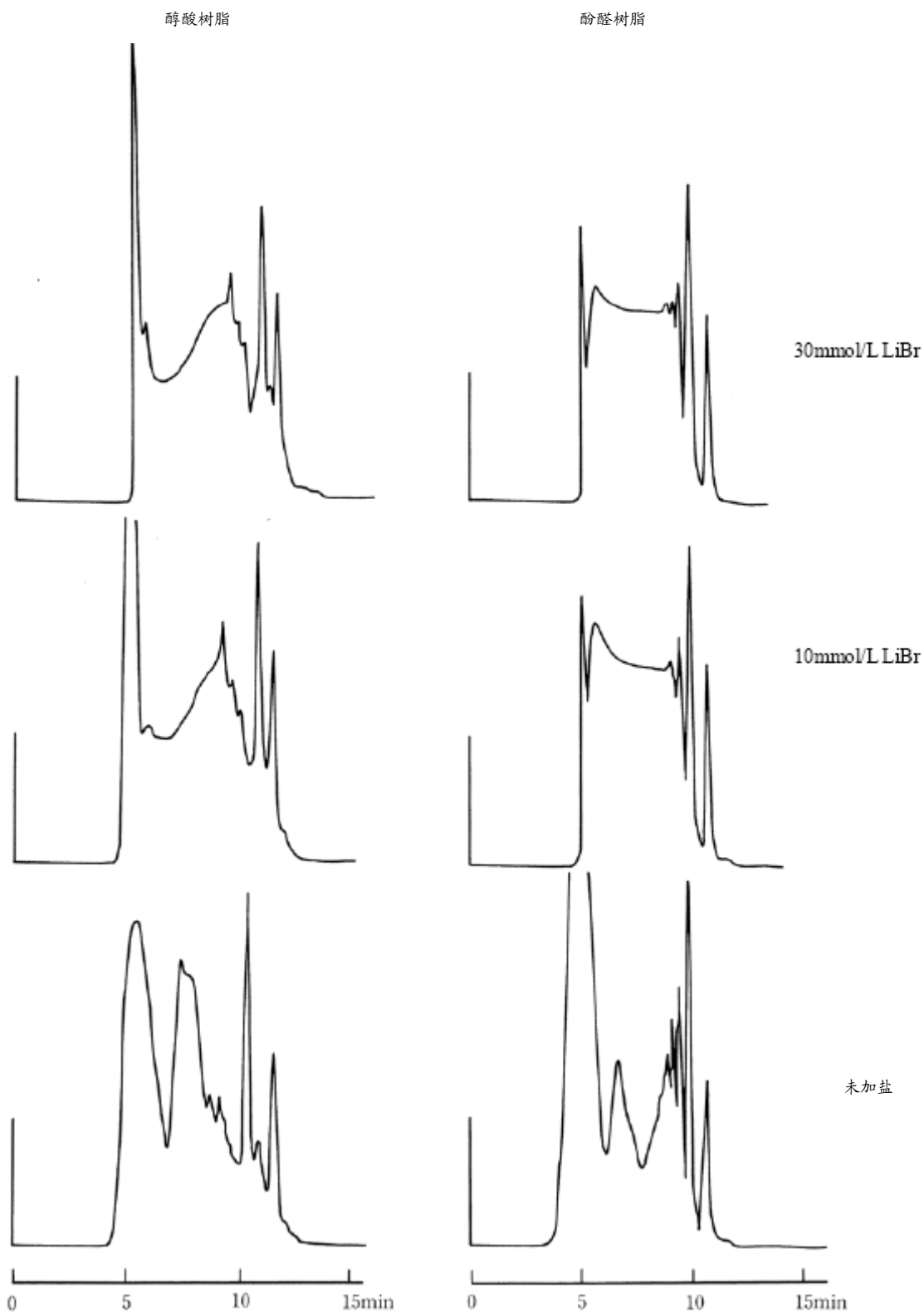
在酚醛树脂<sup>12</sup>、脲醛树脂<sup>13</sup>和含有羧基的聚合物<sup>14-17</sup>的分析中也能观察到类似的现象。并且 Hann 等<sup>18</sup>注意到季铵化的聚氨酯样品会发生吸附现象。

这里我们分别以 DMF、THF/甲醇混合溶剂以及 HFIP 为流动相，并添加了盐(LiBr、三氟乙酸钠)，使用 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱研究了醇酸树脂、酚醛树脂和聚醚酰亚胺的洗脱行为。

图 30 显示了使用 TSKgel G3000H<sub>HR</sub> 色谱柱，以 DMF 为流动相，分析的醇酸树脂和酚醛树脂的洗脱行为以及在 DMF 中加入 LiBr 对分离的影响。

在 DMF 溶剂中由于静电作用，两种树脂样品的出峰均比正常的情况早。但是通过向 DMF 溶剂中加入 LiBr，可以得到正常的色谱图。对于醇酸树脂，当 LiBr 浓度约为 30mmol/L 时，样品能获得正常的洗脱。而对于酚醛树脂，当盐浓度约为 10mmol/L 时，样品能得到正常的洗脱。





**图 30** 使用 TSKgel G3000H<sub>HR</sub> 分离醇酸树脂和酚醛树脂

色谱柱: TSKgel G3000H<sub>HR</sub>, 7.8mm ID × 30cm

流动相: DMF (含 LiBr)

流速: 1.0mL/min

柱温: 25°C

检测器: UV@254nm

样品: 醇酸树脂, 酚醛树脂

图 31 显示了使用 TSKgel G3000HR 色谱柱以 THF/MeOH (6/4) 混合溶剂为流动相, 醇酸树脂和酚醛树脂样品的洗脱行为以及加入 20mmol/L LiBr 后得到的结果。在 THF/MeOH (6/4) 混合溶剂中, 同在 DMF 中一样, 两种树脂均由于静电作用而出峰异常, 比正常情况下位置提前。但是通过在 THF/MeOH (6/4) 的混合溶剂加入 20mmol/L LiBr, 即可得到正常的色谱图。

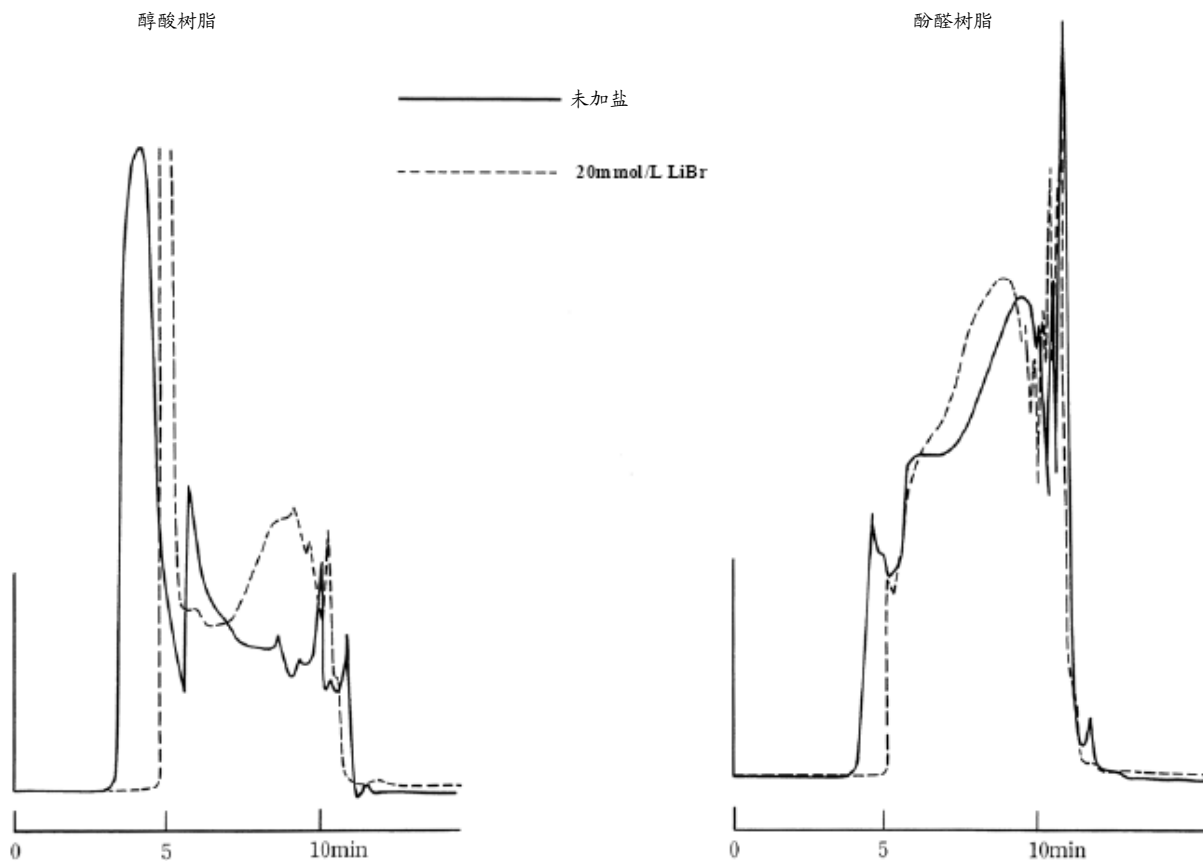


图 31 使用 TSKgel G3000HR 分离醇酸树脂和酚醛树脂

色谱柱: TSKgel G3000HR, 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: THF/MeOH = 6/4 (含 LiBr)  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25 °C  
 检测器: UV (254nm)  
 样品: 醇酸树脂和酚醛树脂

图 32 显示了使用 TSKgel G4000H<sub>HR</sub> 和 G5000H<sub>HR</sub> 色谱柱，在 HFIP 溶剂中聚醚酰亚胺样品的洗脱行为以及加入 10mmol/L 三氟乙酸钠后产生的影响。所得到色谱图和图 30 和图 31 中讨论的用 DMF 和 THF/Methanol 流动相所得到的图谱不同。在没有加盐时，能观察到样品的吸附现象。在向 HFIP 溶剂中加入 10mmol/L 的三氟乙酸钠后，即可得到正常的 GPC 洗脱行为。

因此，如上所述，当使用一些特殊的溶剂体系时，样品的洗脱行为有可能发生异常。但是通过向溶剂中加入盐，即可得到正常的色谱图。

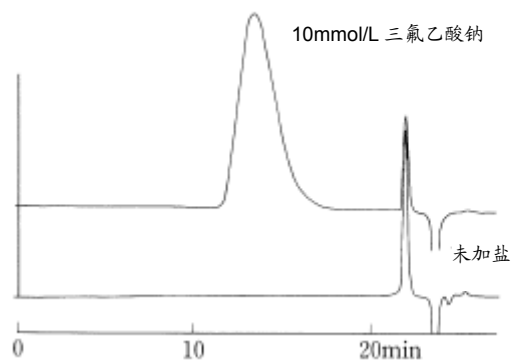


图 32 用 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱分离聚醚酰亚胺

色谱柱: TSKgel G5000H<sub>HR</sub> + TSKgel G4000H<sub>HR</sub>, 7.8mm ID × 30cm × 2  
流动相: HFIP (含三氟乙酸钠)  
流速: 1.0mL/min  
柱温: 40°C  
检测器: RI  
样品: 聚醚酰亚胺

## 4. 应用

图 33 是对串联使用多根色谱柱得到的色谱图进行比较

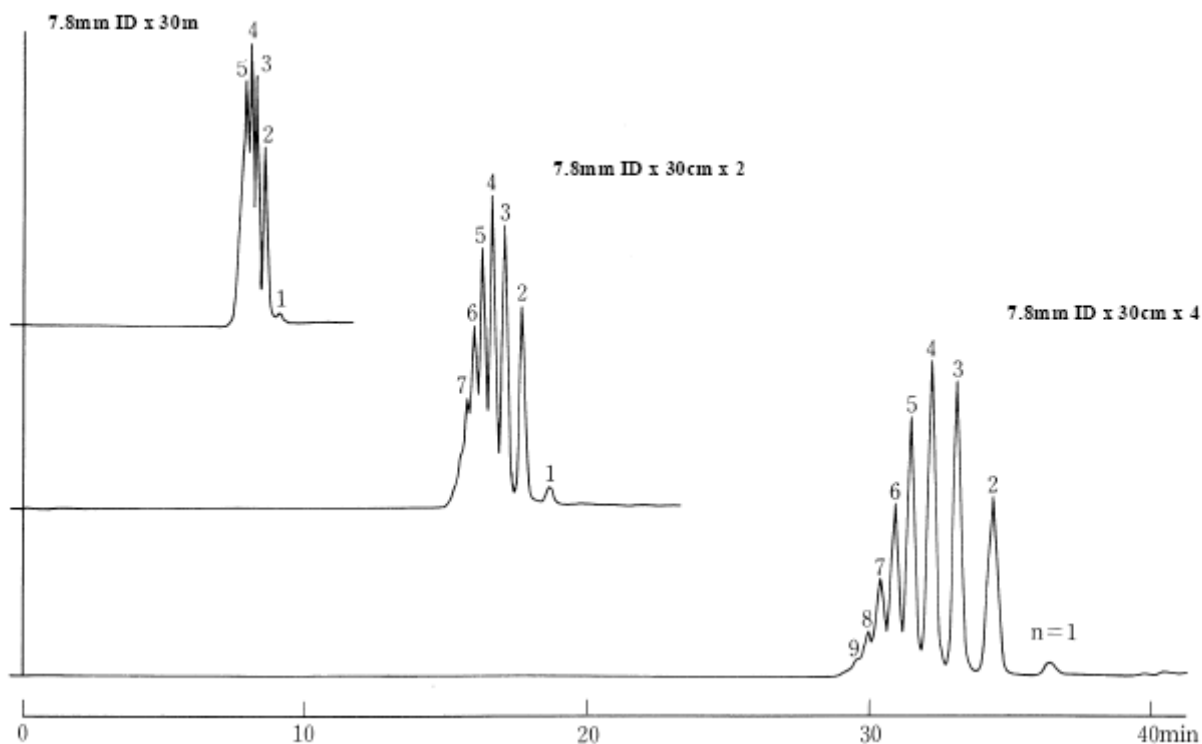


图 33 使用 TSKgel G2500HR 色谱柱分离聚乙烯 A-500 标准品

色谱柱: TSKgel G2500HR, 7.8mm ID x 30 cm (x 1, x 2, x 4)  
流动相: THF  
流速: 1.0mL/min  
柱温: 25°C  
检测器: UV@254nm  
样品: 聚乙烯 A-500 标准品

图 34 至图 43 显示了在各种有机溶剂条件下使用 HHR 系列色谱柱对各种树脂和聚合物的分析结果

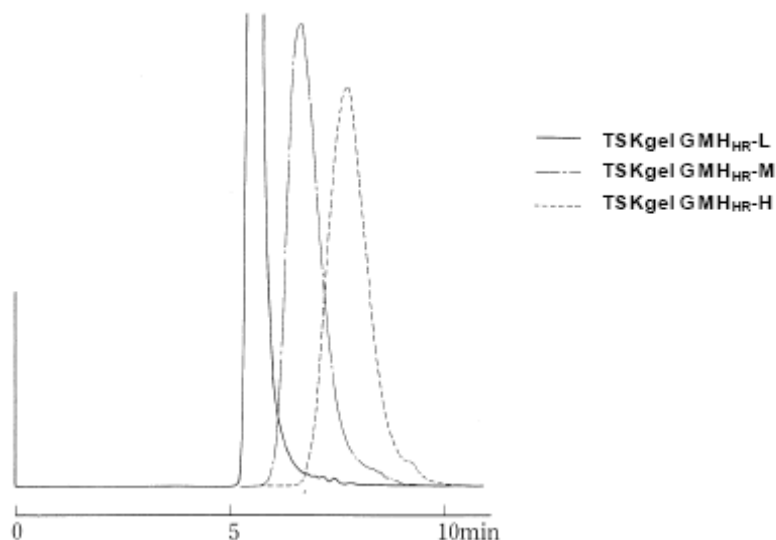


图 34 使用 TSKgel GMH<sub>HR</sub> 色谱柱分离聚碳酸酯

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L, 每根  
 色谱柱均为 7.8mm ID × 30cm  
 流动相: 氯仿  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@254nm

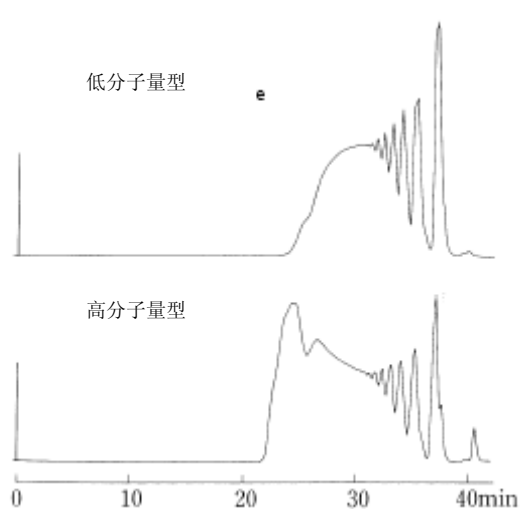


图 35 用 TSKgel H<sub>HR</sub> 分离酚醛树脂 (novolak 型)

色谱柱: TSKgel G4000H<sub>HR</sub> + TSKgel G3000H<sub>HR</sub> +  
 TSKgel G2000H<sub>HR</sub> × 2, 7.8mm ID × 30cm × 4  
 流动相: 含 10mmol/L LiBr 的 DMF  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@270nm  
 样品: 低分子量型和高分子量型酚醛树脂 (novolak  
 型)

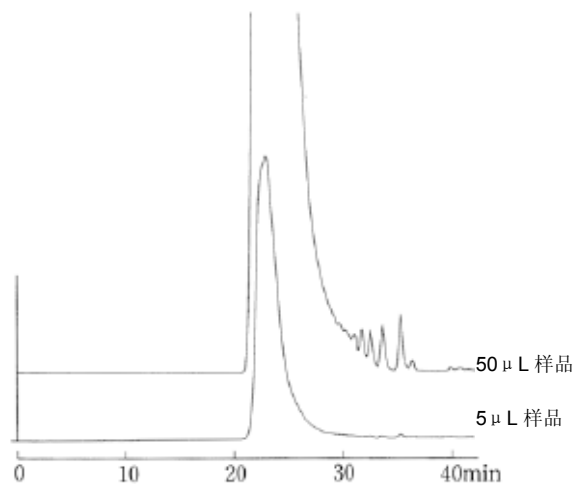


图 36 用 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱分离聚醚砜

色谱柱: TSKgel G4000H<sub>HR</sub> + TSKgel G3000H<sub>HR</sub> +  
 TSKgel G2000H<sub>HR</sub> × 2, 7.8mm ID × 30cm × 4  
 流动相: 含 10mmol/L LiBr 的 DMF  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 25°C  
 检测器: UV@270nm  
 样品: 聚醚砜

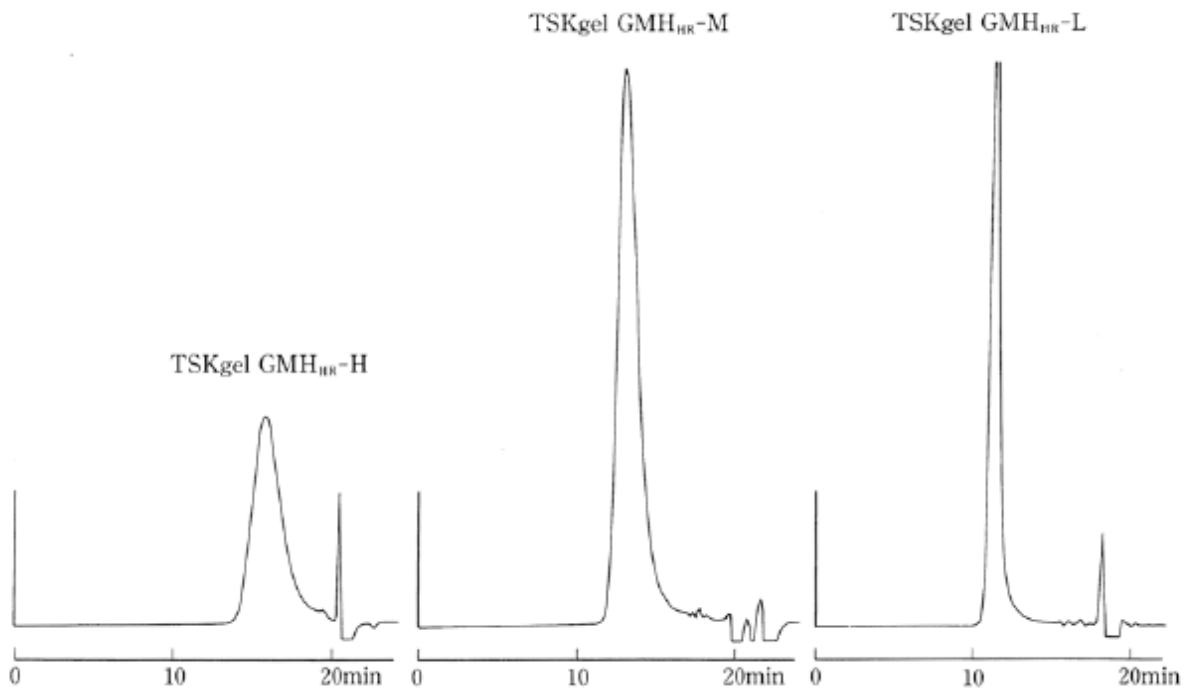


图 37 用 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱分离聚醚砜

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L, each  
7.8mm ID × 30cm × 2  
流动相: 含 10mmol/L LiBr 的 DMF  
流速: 1.0mL/min  
柱温: 80°C  
检测器: RI

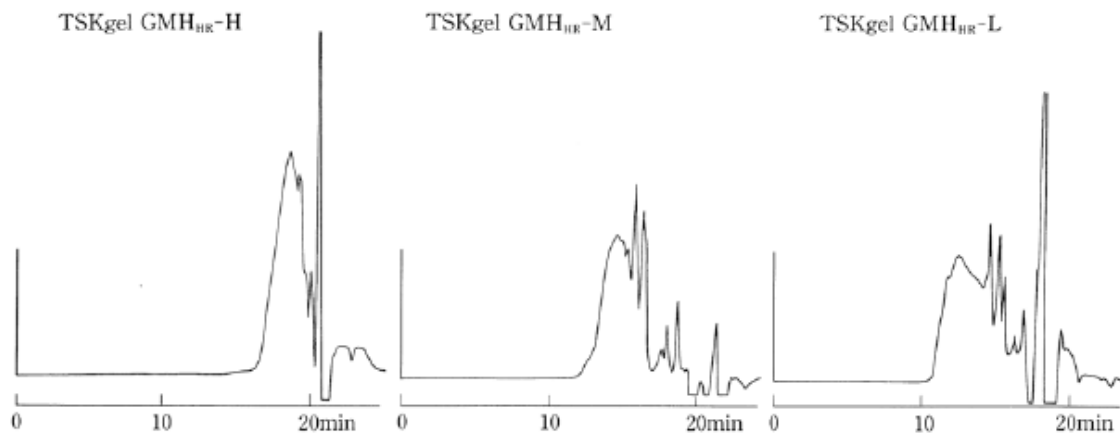


图 38 用 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱分离酚醛树脂 (resol 型)

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L, each  
7.8mm ID × 30cm × 2  
流动相: 含 10mmol/L LiBr 的 DMF  
流速: 1.0mL/min  
柱温: 80°C  
检测器: RI

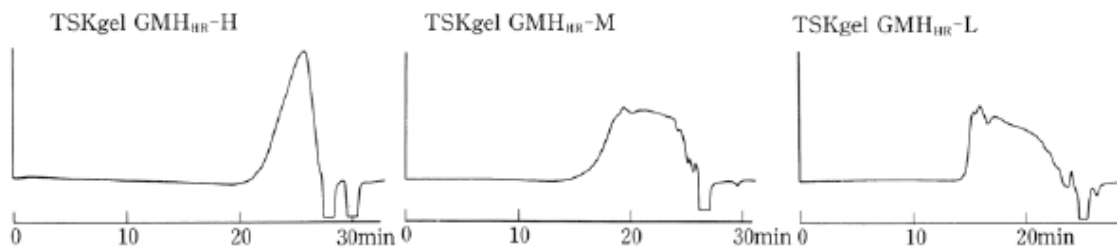


图 39 用 TSKgel GMH<sub>HR</sub> 色谱柱分离三聚氰胺

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L, each  
7.8mm ID × 30cm × 2  
流动相: 含 10mmol/L LiBr 的 DMSO  
流速: 0.75mL/min  
柱温: 80 °C  
检测器: RI

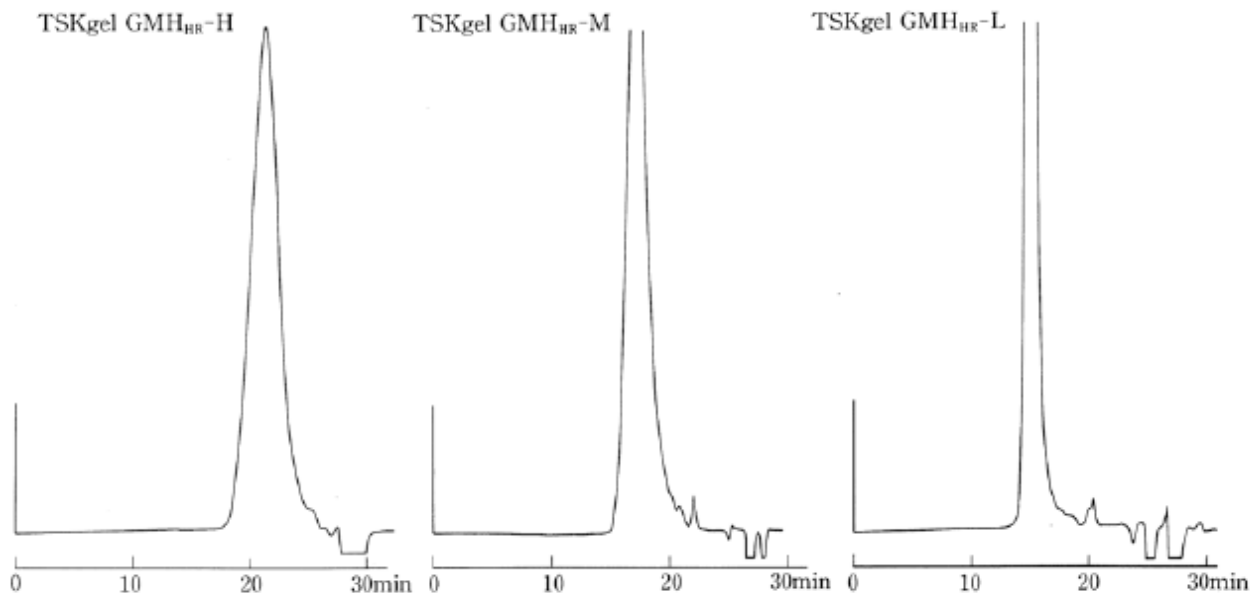


图 40 用 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱分离聚醚酰亚胺

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L, 每根  
色谱柱均为 7.8mm ID × 30cm  
流动相: 含 10mmol/L LiCl 的 N-甲基吡咯烷酮  
流速: 0.75mL/min  
柱温: 80°C  
检测器: RI

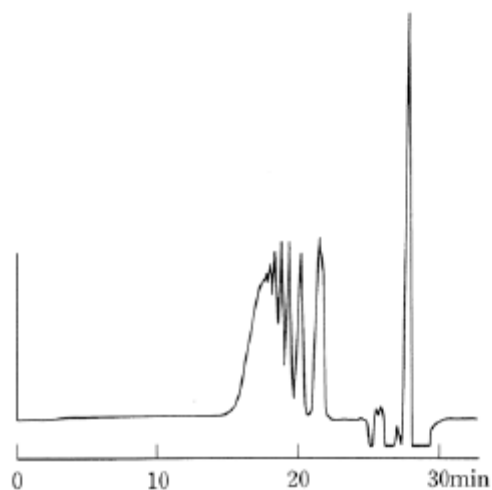


图 41 用 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱分离葡聚糖 T-40 水解产物

色谱柱: TSKgel G3000H<sub>HR</sub> + TSKgel G2500H<sub>HR</sub>,  
7.8mm ID × 30cm × 2  
流动相: 含 10mmol/L LiCl 的 N-甲基吡咯烷酮  
流速: 0.75mL/min  
柱温: 80°C  
检测器: RI

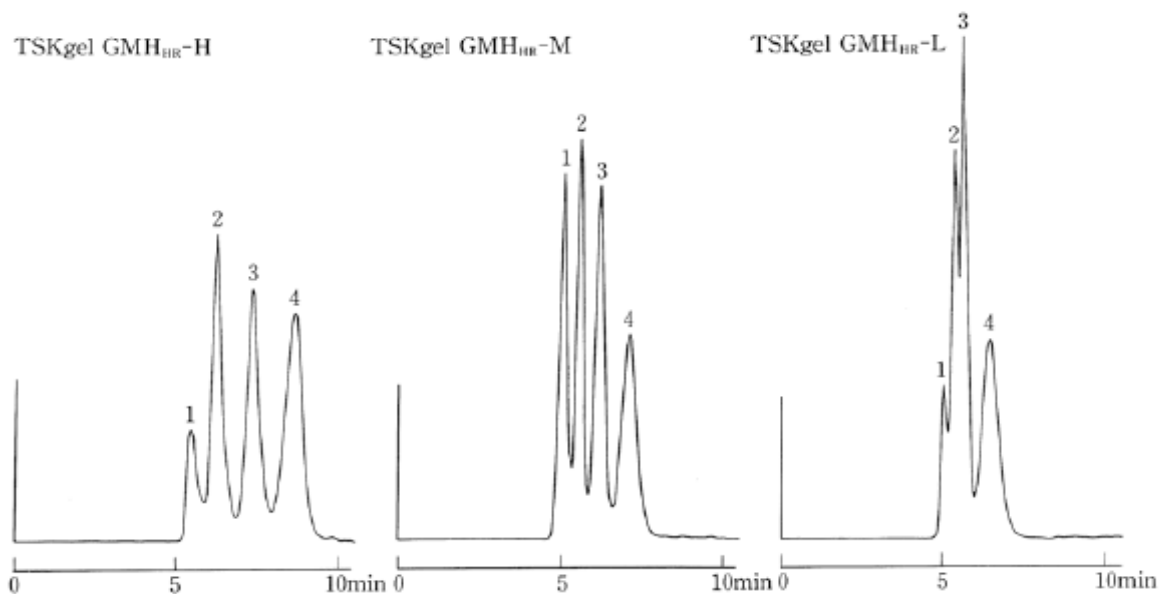
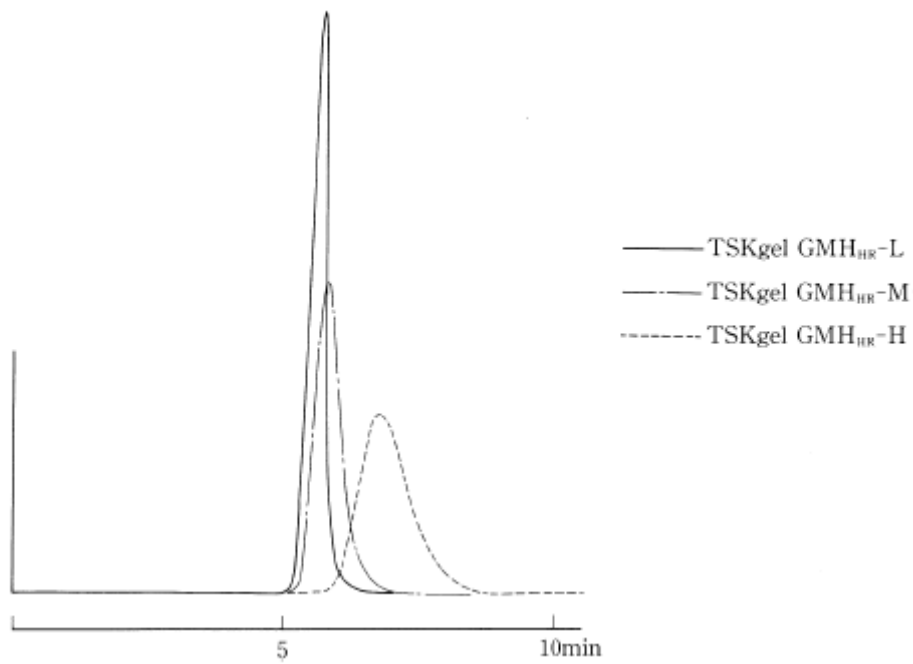


图 42 用 TSKgel GMH<sub>HR</sub> 色谱柱分离聚甲基丙烯酸甲酯混合样品

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L, 每根  
色谱柱均为 7.8mm ID × 30cm  
流动相: 含 5mmol/L 三氟乙酸钠的 HFIP  
流速: 1.0mL/min  
柱温: 40°C  
检测器: UV@220nm  
样品: 聚甲基丙烯酸甲酯  
1. 820,000 Da      2. 67,000 Da  
3. 10,200 Da      4. 1,950 Da





**图 43** 在 GMH<sub>HR</sub> 色谱柱上分离尼龙 66

色谱柱: TSKgel GMH<sub>HR</sub>-H, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-M, TSKgel GMH<sub>HR</sub>-L, 每根  
 色谱柱均为 7.8mm ID x 30cm  
 流动相: 含 5mmol/L 三氟乙酸钠的 HFIP  
 流速: 1.0mL/min  
 柱温: 40°C  
 检测器: RI  
 样品: 尼龙 66

## 5. 总结

通过提高填料的强度, TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱的性能得到大幅提升, 具备了传统 TSKgel H<sub>XL</sub> 色谱柱所不能达到的性能。增强了耐溶剂转换的能力; 与特殊溶剂一起使用时具有更好的耐久性; 提高了高流速下分析的稳定性。

总之, 对于原来不可能作为 GPC 流动相使用的溶剂, 以及一些特殊条件下的 GPC 测定, 都能用 TSKgel H<sub>HR</sub> 色谱柱来完成, 由此能扩展 GPC 的应用, 并获得更多更有用的样品信息。

## 参考文献

- 1 P.J. Wang, R.J. Rivard, J. Liq. Chromatogr., 10, 3059 (1987)
- 2 C.A. Veith, R.E. Cohen, Polymer, 30, 942 (1989)
- 3 S. Mori, Anal. Chem., 61, 1321 (1989)
- 4 T. Ogawa, M. Sasaki, W. Ishitobi, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 24, 109 (1985)
- 5 A. Kinugawa, IUPAC 32nd International Symposium on Macromolecules Preprints, 489 (1988)
- 6 S. Mori, J. Appl. Polym. Sci., 20, 2157 (1976)
- 7 S. Mori, "Steric Exclusion Liquid Chromatography of Polymers", by J. Janca, Marcel Dekker, N.Y. (1984), Chapter 4.
- 8 S. Mori, Anal. Chem., 52, 1625 (1980)
- 9 C.Y. Cha, J. Polym. Sci., B7, 343 (1969)
- 10 G. Coppola et al., Appl. Polym. Sci., 16, 2829 (1972)
- 11 A.S. Kenyon et al., Appl. Polym. Symp., 25, 57 (1974)
- 12 B. Riedl et al, Holzforshung, 42, 315 (1988)
- 13 P.R. Ludlam et al., J. Appl. Polym. Sci., 29, 3863 (1984)
- 14 D.R. Sheuing, J. Appl. Polym. Sci., 29, 2819 (1984)
- 15 P.P. Nefedr et al., J. Chromatogr., 170, 11 (1979)
- 16 L.Z. Vilenchik et al., Chromatographia, 24633 (1987)
- 17 C.C. Walker, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 26, 1649 (1988)
- 18 N.D. Hann. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 15, 1331 (1977)



TOSOH

---

**TOSOH BIOSCIENCE**

## **东曹（上海）生物科技有限公司**

地址：上海市徐汇区宜山路 1289 号 B 座 3F, 301 室

电话：+86-21-34610856 传真：+86-21-34610858

电子邮件：[info@tosoh.com.cn](mailto:info@tosoh.com.cn)

网址：[www.separations.us.tosohbioscience.com](http://www.separations.us.tosohbioscience.com)