

セミマイクロSECカラムTSKgel SuperHZシリーズ、ミックスグレードの商品化

東ソー・テクノシステム(株)技術センター分析グループ

科学計測事業部 ゲル製造部セパレーションセンター
営業部分離剤グループ

中田 文弥
海野 益郎
山崎 浩行
富澤 洋

1. はじめに

科学計測事業部では、昨年度、有機溶媒系SECカラムの新しいシリーズとしてTSKgel SuperHZシリーズ(5グレードSuperHZ4000、SuperHZ3000、SuperHZ2500、SuperHZ2000、SuperHZ1000)を上市いたしました。SuperHZシリーズは、粒子径 $3\mu\text{m}$ のスチレンジビニルベンゼン系ポリマー充填剤を内径 4.6mm ×長さ 15cm のカラムに充填したセミマイクロカラムの仕様となっており、汎用されている内径 7.8mm ×長さ 30cm のSECカラムと比較して、同等の分離が、測定時間で $1/2$ に短縮され、単位時間に送液する溶媒量が $1/3$ となります。したがって、測定に消費される溶媒量が、 $1/2 \times 1/3 = 1/6$ に低減されることとなります。このため、単位時間あたりの測定件数の増加、ランニングコストの低減が期待でき、大変ご好評戴いています。しかしながら、これらの5グレードでは、高分子量成分の測定を十分にカバーしているとは言えず、より高分子グレードの上市が待望されていました。

このような背景のもと、分子量分画範囲が単一グレードよりも広く設定可能なミックスグレードを商品系列に加えることといたしました。ミックスグレードは、複数のグレードの充填剤を混合するため、分画範囲の調整が容易で、直線性に優れた較正曲線にすることが可能です。分子量分画範囲を考慮し、高分子分離用SuperHZM-H、中低分子分離用SuperHZM-M、低分子領域の分離に優れる中低分子分離用SuperHZM-Nの3種のミックスグレードを検討しました。

現在、販売しているSuperHZシリーズ(5グレード)の特徴としては、

- 1) 高速分離(測定時間の短縮)
- 2) 省溶媒(溶媒消費量の低減)
- 3) 低吸着性(幅広い種類の有機溶媒に対応)
- 4) 機械的強度が高い(耐久性に優れる)

の4点が挙げられます。今回、3種のミックスグレードを商品化するにあたって、これらの特徴を継承する必要があります。しかしながら、高分子量成分の分離においては、充填剤の粒子径、測定流速により高分子量成分の結合が切れる所謂、分子鎖切断が起こり実際の分子量よりも低く測定される現象が知られています。この分子鎖切断の問題を避けるために高分子量成分分離用の充填剤には、通常グレードよりも粒子径の大きな充填剤を使用する必要があります。当然粒子径が大きくなると分離能は低下するため、分子鎖切断を起こさず、かつある程度の分離能を維持する必要があります。そこで異なる粒子径の充填剤を充填したカラムを試作し、各グレード毎に最適の粒子径を検討し、商品仕様の決定およびその評価を行いました。

2. 実験

粒子径の異なる試作カラム($3, 5, 13, 20, 30\mu\text{m}$)を用いて18種の標準ポリスチレン($M_w = 8420000 \sim 500$)での較正曲線の比較を行い、分子鎖切断の起こらない粒子径を決定いたしました。また、分子量分布が広い試料の測定を行い、粒子径およびカラム本数の分子量測定値への影響も調べました。

3. 結果及び考察

〔1〕充填剤粒子径の較正曲線への影響

粒子径の異なるカラム($3, 5, 13, 20, 30\mu\text{m}$)を用いて流速 0.35ml/min (線速度 2.1cm/min)と 0.175ml/min (線速度 1.05cm/min)の標準ポリスチレンによる較正曲線の比較を行いました。図1に示すように充填剤の粒子径が小さく、測定流速が速いほど分子量 500 万以上の標準ポリスチレンについて分子鎖切断による溶出位置の遅れが顕著に認められます。 3 及び $5\mu\text{m}$ の充填剤では、線速度 2.1cm/min と 1.05cm/min を比較した場合、分子量数十万以上の標準ポリスチレンから徐々に溶出位置の遅れが認められます。較正曲線

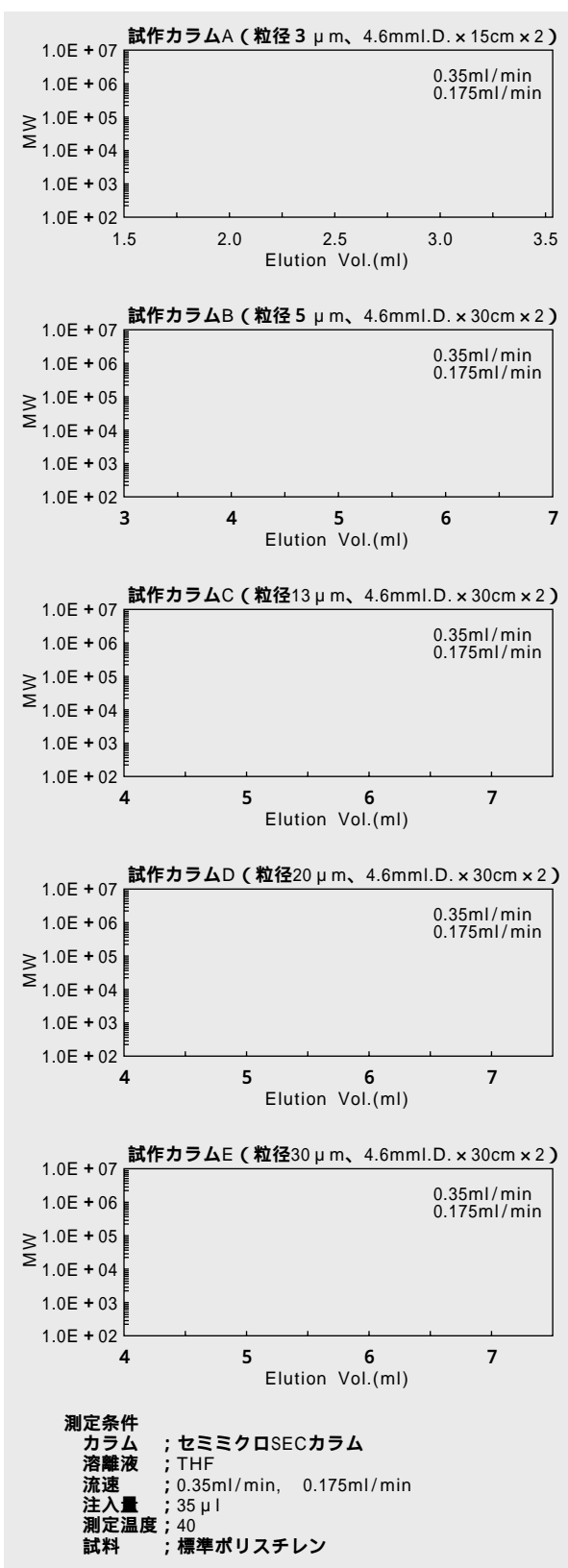


図1 各粒子径試作カラムにおける較正曲線の流速の影響

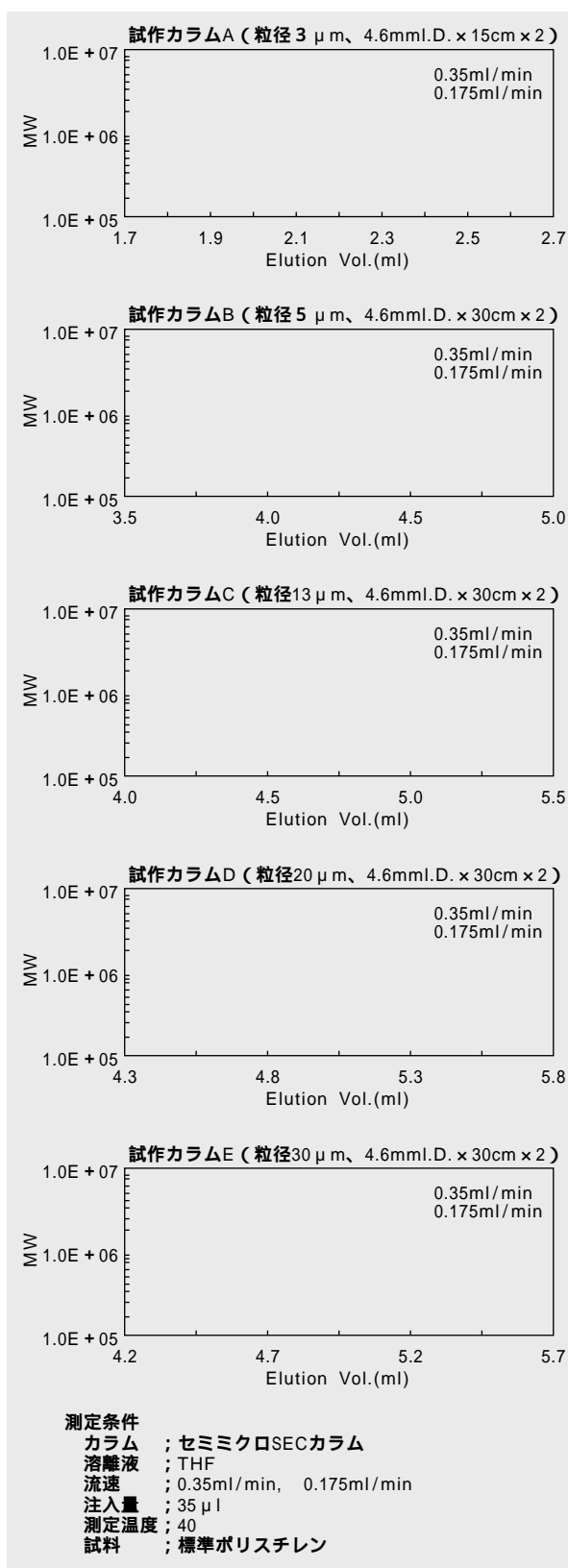


図2 各粒子径試作カラムにおける較正曲線の流速の影響

表1 各粒子径試作カラムによる分子量計算結果

1. Polystyrene SRM706

Column	R.T(min)	Mp	Mn	Mw	Mz
(A)	7.16	1.95E + 05	3.61E + 04	2.22E + 05	3.88E + 05
(B)	13.58	2.30E + 05	9.73E + 04	2.48E + 05	4.03E + 05
(C)	15.11	2.11E + 05	5.11E + 04	2.36E + 05	4.04E + 05
(D)	15.76	1.95E + 05	7.95E + 04	2.44E + 05	4.51E + 05
(E)	15.48	1.76E + 05	5.69E + 04	2.26E + 05	4.62E + 05
A.V.		2.01E + 05	6.42E + 04	2.35E + 05	4.22E + 05
S.T.D		2.02E + 04	2.42E + 04	1.12E + 04	3.27E + 04
C.V.(%)		10.05	37.72	4.76	7.76

2. Poly (isobutylene)

Column	R.T(min)	Mp	Mn	Mw	Mz
(A)	6.26	1.23E + 06	1.32E + 05	1.08E + 06	1.86E + 06
(B)	11.92	1.34E + 06	4.18E + 05	1.16E + 06	1.94E + 06
(C)	13.65	1.03E + 06	2.74E + 05	1.15E + 06	2.17E + 06
(D)	14.37	1.10E + 06	2.43E + 05	1.19E + 06	2.25E + 06
(E)	14.24	7.29E + 05	6.69E + 04	1.02E + 06	2.45E + 06
A.V.		1.09E + 06	2.27E + 05	1.12E + 06	2.13E + 06
S.T.D		2.32E + 05	1.36E + 05	6.89E + 04	2.38E + 05
C.V.(%)		21.40	59.82	6.15	11.17

3. Polycarbonate

Column	R.T(min)	Mp	Mn	Mw	Mz
(A)	7.9	4.25E + 04	1.64E + 04	4.10E + 04	6.08E + 04
(B)	15.25	4.14E + 04	2.05E + 04	4.23E + 04	6.22E + 05
(C)	16.64	4.32E + 04	1.68E + 04	4.48E + 04	6.86E + 04
(D)	16.8	5.39E + 04	1.66E + 04	4.80E + 04	7.82E + 04
(E)	16.67	4.53E + 04	1.78E + 04	4.52E + 04	7.98E + 04
A.V.		4.53E + 04	1.76E + 04	4.43E + 04	1.82E + 05
S.T.D		5.04E + 03	1.70E + 03	2.72E + 03	2.46E + 05
C.V.(%)		11.13	9.63	6.15	135.34

(A) 試作カラムA (粒径 3 μm)

(B) 試作カラムB (粒径 5 μm)

(C) 試作カラムC (粒径 13 μm)

(D) 試作カラムD (粒径 20 μm)

(E) 試作カラムE (粒径 30 μm)

測定条件

Eluent : THF

Flow : 0.35ml/min

Temp. : 40

Inj Vol. : 35 μl

の拡大図を図2に示します。

〔2〕 充填剤粒子径の測定分子量への影響

3種類の分布を持ったポリマー[Polystyrene SRM706(PS706), Poly (isobutylene)(PIB), Polycarbonate (PC)]の分子量測定を行った結果を表1に示します。今回の各粒子径カラムでの分子量測定値は、粒子径の小さなカラムと大きなカラムで分子量値が低く測定される結果となりました。粒子径の小さなカラムでは、分子鎖切断により溶出が遅れ、分子量値が低く計算されているものと考えられます。また粒径の大きなカラムでは、分離能が低下するためカラム外

での拡がり影響しているものと考えられます。

以上の結果より、高分子分離用SuperH2M-Hの充填剤粒子径を10 μmとしました。

中低分子分離用SuperH2M-Mには、若干の高分子分離用充填剤が必要であるため高分子分離用には5 μmと中低分子分離用には3 μmと2つの粒子径の充填剤を混合することとしました。SuperH2M-Nでは、分画分子量範囲が分子鎖切断の影響を受けない領域であるため、これまでのグレードと同じ3 μmの粒子径としました。

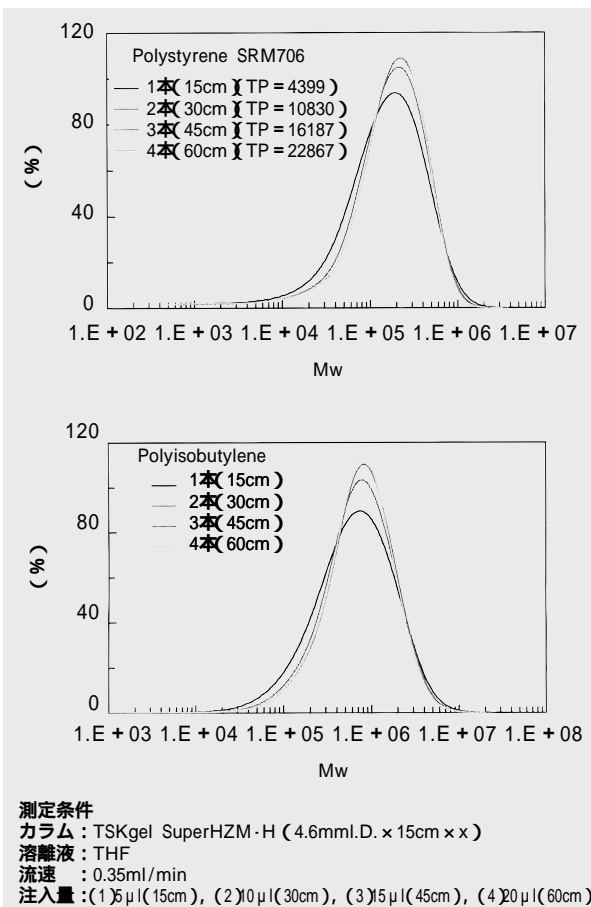


図3 カラム本数の微分分子量分布への影響

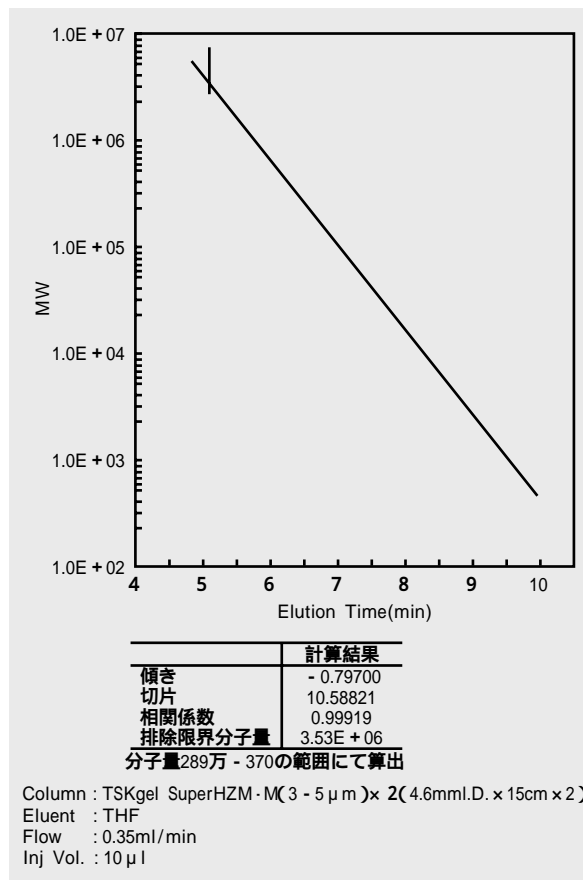


図4 - 2 TSKgel SuperHZM・Mの較正曲線

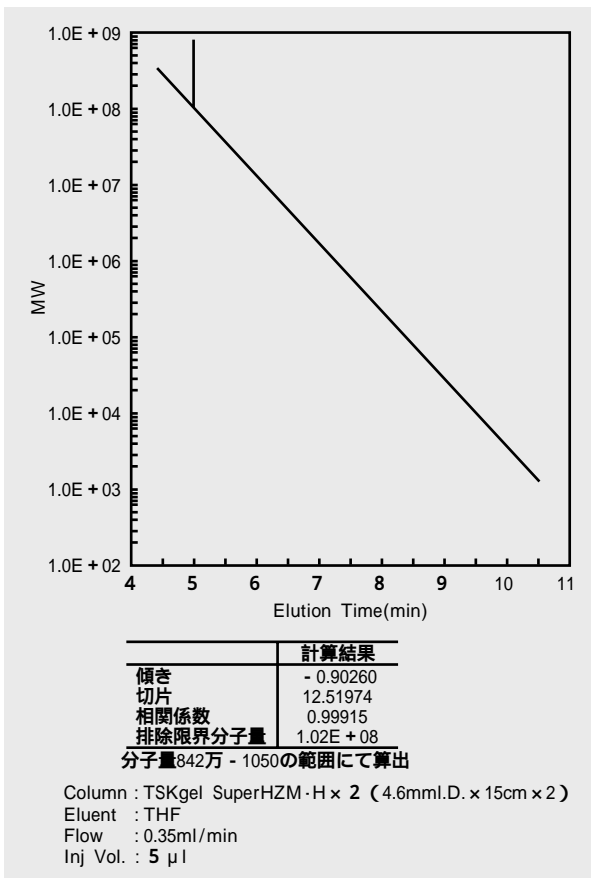


図4 - 1 TSKgel SuperHZM・Hの較正曲線

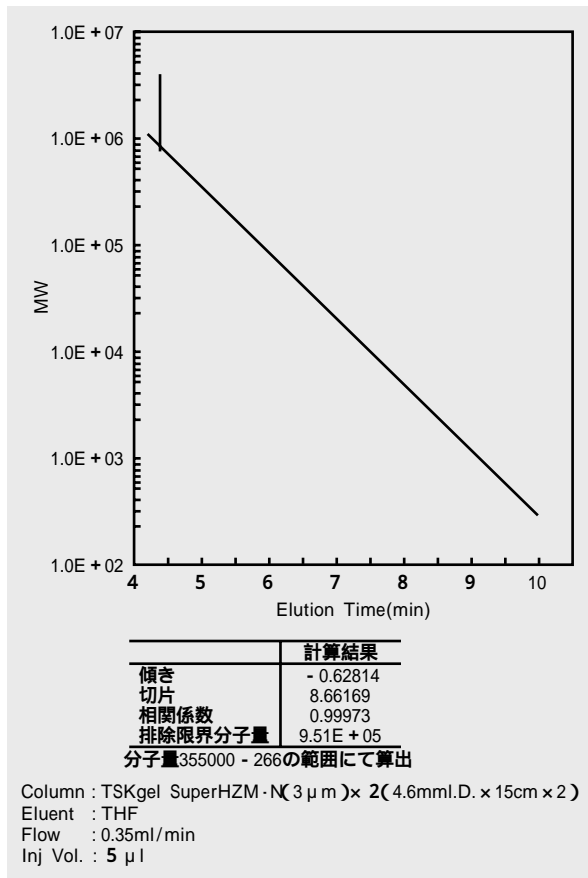


図4 - 3 TSKgel SuperHZM・Nの較正曲線

〔3〕カラム本数の影響

分離能の測定分子量への影響を確認するために高分子分離用SuperH2M-Hのカラム本数を変えて[Polystyrene SRM706(PS706), Poly(isobutylene)(PIB)]の分子量測定を行いました。図3に各測定で得られた微分分子量分布曲線の重ね書きを示します。カラム1本の測定では、ピークがブロードになり、低分子側に広がっていることがわかります。正確な分子量分布測定を行うためには少なくとも1万段以上の理論段数が必要であり、各グレード毎に最低使用本数を設定する必要があることがわかりました。

各カラムの最低使用本数は、各グレードのカラム1本あたりの理論段数より、高分子分離用SuperH2M-

Hでは3本、中低分子分離用SuperH2M-Mでは2本以上としました。

今回、決定した仕様のカラムでの校正曲線を図4に示します。いずれのカラムにおいても相関係数で0.999以上であり、直線性に優れた校正曲線となっていることがわかります。

4. おわりに

今回、評価検討した3種のミックスグレードカラムがHZシリーズのラインナップに加わることで、幅広い分子量のSEC測定で溶媒消費量の少ない、短時間測定が実現できることとなります。