

# ●新規高性能水系SEC用充てんカラム

## TSK-GEL SuperMultiporePWシリーズおよび TSKgel SuperOligoPWの特性とその応用

バイオサイエンス事業部 セパレーションメディア製造部 セパレーションセンター

徳永 邦行  
岩枝 俊直  
津田 輝彦  
森山 弘之

### 1. はじめに

合成高分子、天然高分子を問わず、また水溶性、非水溶性の高分子材料の分子量分布を測定する方法として、世界の研究・開発者、分析関係者にサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）が広く普及し浸透している。

当社においては、既に水系SEC用充てんカラムではTSK-GEL PW & PW<sub>XL</sub>シリーズをまたSEC測定における分子量データの正確性および再現性に優れた細孔多分散型有機溶媒系セミマイクロSECカラムTSK-GEL SuperMultiporeHZシリーズ<sup>1)</sup>を上市し、市場での高い評価と地位を確保している。

今回、これまでの現行TSK-GEL SuperMultiporeHZシリーズと同様の長を保持した単一粒子内に幅広い細孔径を有する新規の水系細孔多分散型充てん剤の合成法を確立し、またオリゴマー分離用の水系高性能充てん剤も開発した。

本報告では、これらの新規細孔多分散型水系セミマイクロSECカラムTSK-GEL SuperMultiporePWシリーズおよびオリゴマー分離用高性能水系セミマイクロSECカラムTSKgel SuperOligoPWの基本特性と応用について紹介する。

### 2. TSK-GEL SuperMultiporePWシリーズおよびTSKgel SuperOligoPWの特長

従来よりSEC測定においては、細孔径の異なる各種カラムを複数本接続して分子量分画範囲の適正化を図る方法、あるいは細孔径の異なる充てん剤を最適な比率でブレンドし細孔特性（分子量分画範囲および較正曲線の直線性）を改良したミックスベッドカラムを使用することが一般的であった。

しかし、このような方法では、満足な近似較正曲線が作成され難いこと、また測定実試料のクロマトグラ

ム上に歪んだ部分が観察されることがあり、正確で測定精度に優れたものではなかった。

今回、このような課題を克服するカラムとして、有機溶媒系細孔多分散型充てん剤TSK-GEL SuperMultiporeHZシリーズを既に上市しているが、この長を保有した水系の細孔多分散型充てん剤TSK-GEL SuperMultiporePWシリーズを新たに上市した。本シリーズは現行TSK-GEL PW<sub>XL</sub>シリーズと比較し、前述の長に加え単分散微粒子化充てん剤をセミマイクロカラムに充てんしているため従来のカラムと同等の分離性能が半分の測定時間で達成され、溶媒消費量も1/3に低減した。

また、水溶性オリゴマーおよび低分子試料の分離用グレードとして、現行カラムの分離性能を半分の測定時間で達成したTSKgel SuperOligoPWもラインナップした。

図1に、本開発品である細孔特性（分子量分画範囲）の異なる4グレードの電子顕微鏡写真を示した。TSK-GEL SuperMultiporePWシリーズは粒子径分布の狭い単分散粒子で単一粒子内に幅広い細孔径を有した細孔多分散型充てん剤であることがわかる。

### 3. TSK-GEL SuperMultiporePWシリーズおよびTSKgel SuperOligoPWの基本特性

#### 3.1 細孔特性

表1に示すようにTSK-GEL SuperMultiporePWシリーズには、低分子用1グレードと高分子用2グレードの計3グレードを揃え、幅広いポリマーの分子量測定に対応が可能としている。また、オリゴマー分離用グレードとしてTSKgel SuperOligoPWも揃えた。

図2には、水溶液における標準ポリエチレンオキサライド（PEO）およびポリエチレングリコール（PEG）での較正曲線を示した。

低分子用グレードのTSKgel SuperMultiporePW-N

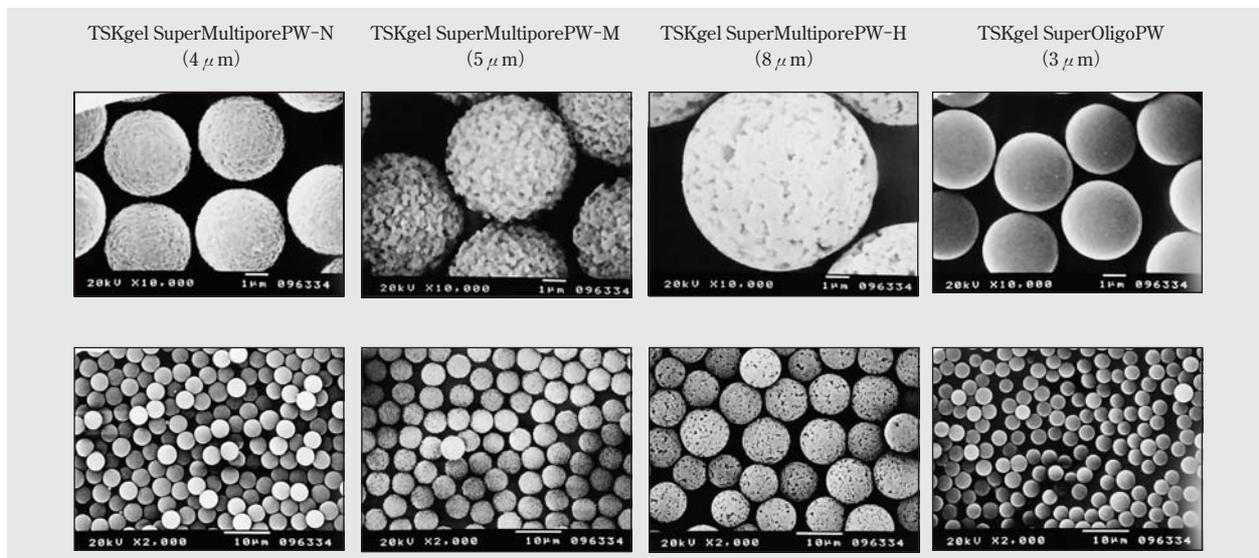


図1 TSK-GEL SuperMultiporePWおよびTSKgel SuperOligoPWのSEM写真

表1 TSK-GEL SuperMultiporePW & TSKgel SuperOligoPWの物性一覧表

	SuperMultiporePW-N	SuperMultiporePW-M	SuperMultiporePW-H	SuperOligoPW
充てん剤基材	Polymethacrylate	Polymethacrylate	Polymethacrylate	Polymethacrylate
粒子径	4 $\mu$ m	5 $\mu$ m	8 $\mu$ m	3 $\mu$ m
排除限界分子量 (PEO, PEG/H <sub>2</sub> O)	100,000~150,000	600,000~1,500,000	—————	4,000~8,000
分子量分画範囲 (PEO, PEG/H <sub>2</sub> O)	300~50,000	500~1,000,000	1,000~10,000,000	100~3,000
カラム理論段数	16,000TP/15cm	12,000TP/15cm	7,000TP/15cm	16,000TP/15cm
カラムサイズ	6.0mmI.D.×15cm	6.0mmI.D.×15cm	6.0mmI.D.×15cm	6.0mmI.D.×15cm
ガードカラムサイズ	4.6mmI.D.×3.5cm	4.6mmI.D.×3.5cm	4.6mmI.D.×3.5cm	4.6mmI.D.×3.5cm

の分子量分画範囲は、300~50,000であり、中高分子用グレードであるTSKgel SuperMultiporePW-Mの分子量分画範囲は、500~1,000,000に設定し、高分子用グレードのTSKgel SuperMultiporePW-Hは、さらに高分子領域の1,000から10,000,000までの分子量分画範囲とした。これら3グレードは、それぞれの分子量分画範囲において優れた直線性を有した較正曲線に設計されている。

また、オリゴマー分離用グレードのTSKgel SuperOligoPWの分子量分画範囲は、100~3,000である。

図3では、TSKgel SuperMultiporePW-Mと中高分子用として一般的な細孔径の異なるカラム接続系（TSKgel G5000PW<sub>XL</sub>+G3000PW<sub>XL</sub>は、TSKgel SuperMultiporePW-Mのカラムと同じサイズを使用した。）の較正曲線を比較した。

細孔多分散型充てん剤であるTSKgel SuperMultiporePW-Mは、現行カラム系に比較して較正曲線の直線性に優れていることより高精度の分子量測定が可能である。

### 3.2 理論段高さ（HETP）の流速依存性

TSK-GEL SuperMultiporePWシリーズおよびTSKgel SuperOligoPWを用いて、低分子試料（エチレングリコール（EG））におけるHETPと測定流速の関係を図4に示した。各グレードにおける最適流速（最小HETP）は、0.5~0.6mL/minである。

図4に示すように低分子試料では、高流速での高いカラム効率維持されるが、実際の高分子試料のSEC測定においては、高分子試料の最適流速は低くなり、この傾向は分子量が高くなれば大きくなる。分子量数万以上の高分子試料では0.3mL/min程度の低流速測定が望ましい。

### 3.3 試料注入量の影響

図5に、TSK-GEL SuperMultiporePWシリーズおよびTSKgel SuperOligoPWにおける低分子試料（EG）のHETPの注入量依存性を示す。TSK-GEL SuperMultiporePWシリーズおよびTSKgel SuperOligoPWの最大試料注入量は、20  $\mu$ Lであり、望ましくは10  $\mu$ L以下である。

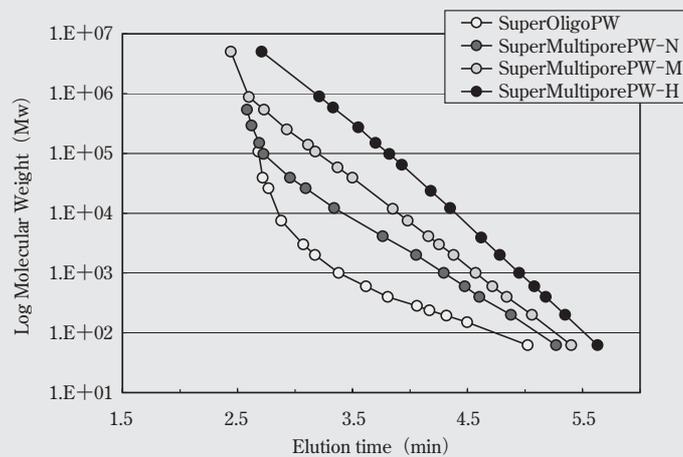


図2 TSK-GEL SuperMultiporePWシリーズおよびTSKgel SuperOligoPWの校正曲線

Conditions

Column : TSK-GEL SuperMultiporePW & TSKgel SuperOligoPW (6.0mmI.D.×15cm)  
 Eluent : H<sub>2</sub>O  
 Flow rate : 0.60mL/min  
 Temperature : 25°C  
 Detection : RI  
 Sample : Poly(ethylene oxide) & Poly(ethylene glycol) 20 μL

	直線性	傾き
TSKgel SuperMultiporePW-N	0.9994	-2.11
TSKgel SuperMultiporePW-M	0.9993	-2.62
TSKgel SuperMultiporePW-H	0.9990	-2.85

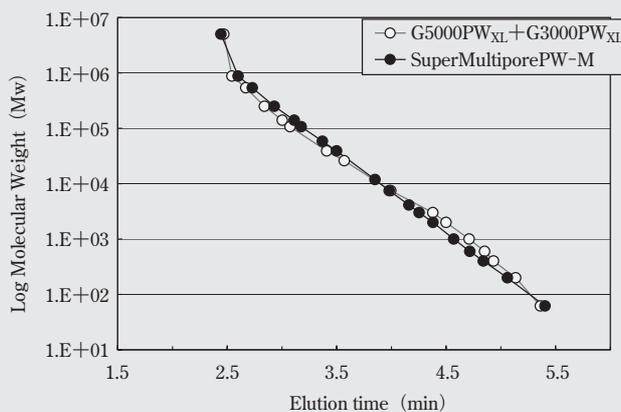


図3 TSKgel SuperMultiporePW-MとTSK-GEL PW<sub>XL</sub>カラムの校正曲線

Conditions

Column : (A)TSKgel SuperMultiporePW-M (6.0mmI.D.×15cm) ×2  
 (B)TSKgel G5000PW<sub>XL</sub>+G3000PW<sub>XL</sub> (6.0mmI.D.×15cm) ×2  
 Eluent : H<sub>2</sub>O  
 Flow rate : 0.60mL/min  
 Temperature : 25°C  
 Detection : RI  
 Sample : PEO, PEG 20 μL

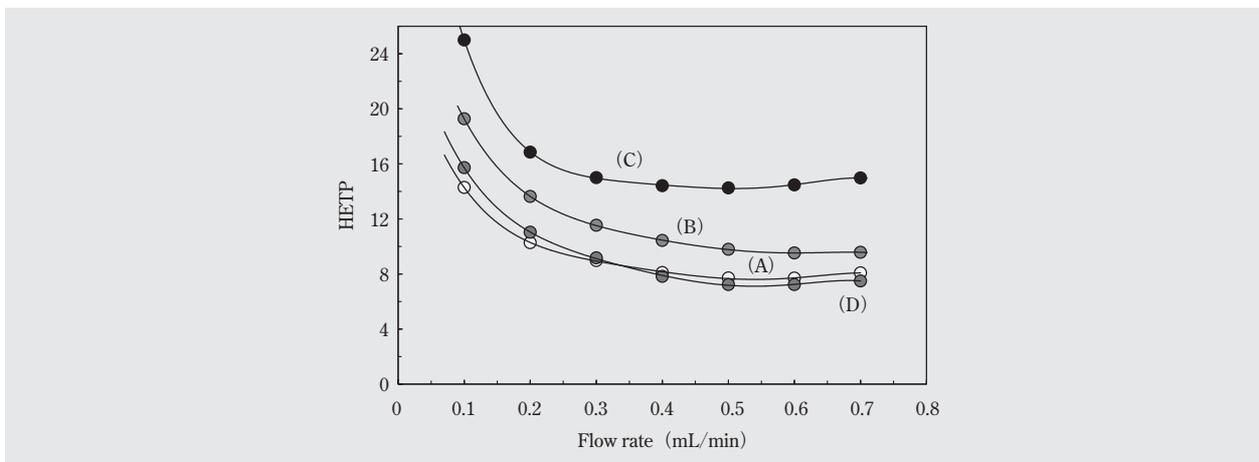


図4 TSK-GEL SuperMultiporePWおよびTSKgel SuperOligoPWにおける流速とHETPの関係

Conditions

Column : (A) TSKgel SuperMultiporePW-N (6.0mmI.D.×15cm)  
 (B) TSKgel SuperMultiporePW-M (6.0mmI.D.×15cm)  
 (C) TSKgel SuperMultiporePW-H (6.0mmI.D.×15cm)  
 (D) TSKgel SuperOligoPW (6.0mmI.D.×15cm)

Eluent : H<sub>2</sub>O

Flow rate : 0.10~0.70mL/min

Temperature : 25°C

Detection : RI

Sample : Ethylene glycol (0.5%) 2 μL

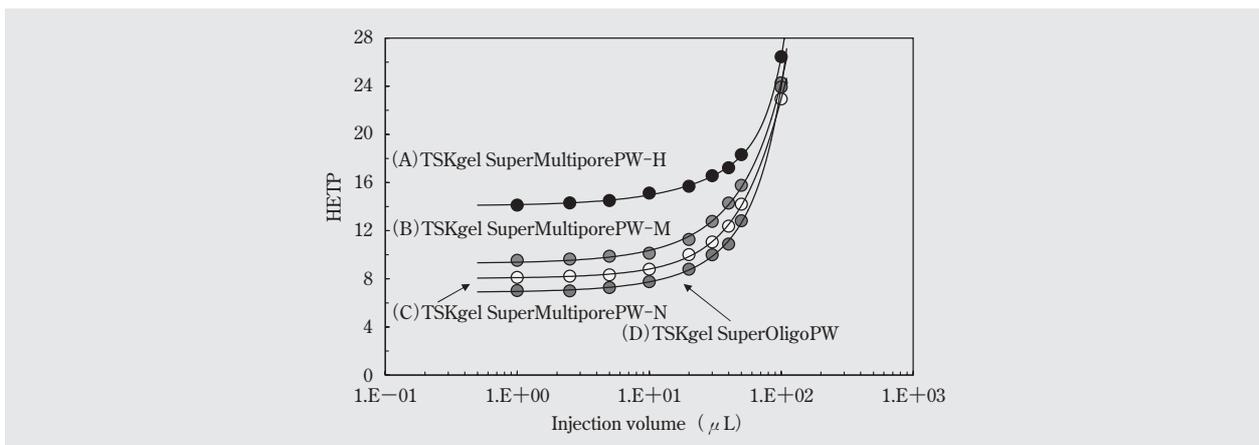


図5 TSK-GEL SuperMultiporePWおよびTSKgel SuperOligoPWにおける試料注入量とHETPの関係

Conditions

Column : (A) TSKgel SuperMultiporePW-H (6.0mmI.D.×15cm)  
 (B) TSKgel SuperMultiporePW-M (6.0mmI.D.×15cm)  
 (C) TSKgel SuperMultiporePW-N (6.0mmI.D.×15cm)  
 (D) TSKgel SuperOligoPW (6.0mmI.D.×15cm)

Eluent : H<sub>2</sub>O

Flow rate : 0.60mL/min

Temperature : 25°C

Detection : RI

Sample : EG (0.5%)

Inject. vol. : 1~100 μL

### 3.4 分離性能

図6に、TSKgel SuperMultiporePW-Nと現行TSKgel G3000PW<sub>XL</sub>カラムにおける標準PEOおよびPEG混合物の分離クロマトグラムを示した。

TSKgel SuperMultiporePW-Nは現行品の分離性能を半分の測定時間で達成している。

図7に、TSKgel SuperMultiporePW-Mと現行TSKgel G5000PW<sub>XL</sub>+G3000PW<sub>XL</sub>の標準PEOおよびPEG混合物のクロマトグラムを比較した。TSKgel SuperMultiporePW-Mは現行品の分離性能を半分の測定時間で達成していることを確認した。

図8では、TSKgel SuperMultiporePW-Hと現行TSKgel GMPW<sub>XL</sub>における標準PEOおよびPEG混合物の分離クロマトグラムの比較を行い、TSKgel SuperMultiporePW-Hは現行品の分離性能を半分の測定時間で達成していることがわかる。

図9には、TSKgel SuperOligoPWと現行TSKgel G-Oligo-PWにおける $\beta$ -シクロデキストリン分解物のクロマトグラムを示した。TSKgel SuperOligoPWの分離性能が現行品のそれを半分の測定時間で達成していることがわかる。

### 3.5 較正曲線の温度依存性

TSKgel SuperMultiporePW-Mと他社品水系SECカラムにおける水溶液での標準PEOおよびPEGの較正曲線の測定温度依存性を図10に示した。

他社品においては、標準試料の溶出時間の温度依存性が大きく、温度が高くなるほど溶出が遅れたり、また溶出していない。高温度条件下では較正曲線が作成不能になり分子量測定に支障を来すことになる。

これに対しTSKgel SuperMultiporePW-Mにおいては、標準試料の測定温度依存性は小さく、測定条件が制約されることが少ないため測定精度向上にも繋がる。

### 3.6 測定試料クロマトグラムの凹凸現象

細孔多分散型充填カラムの最大の特徴は、その細孔特性（細孔構造）にあり、従来の細孔径の異なるカラムの複数本接続や細孔径の異なる充填剤を混合したミックスベッド型カラムで観察されたクロマトグラム上の凹凸現象が観られない所にある。

図11にTSKgel SuperMultiporePW-Mと現行TSKgel G(5000+3000)PW<sub>XL</sub>によるポリビニルピロリドンの分離クロマトグラムを示す。現行品では、クロマトグ

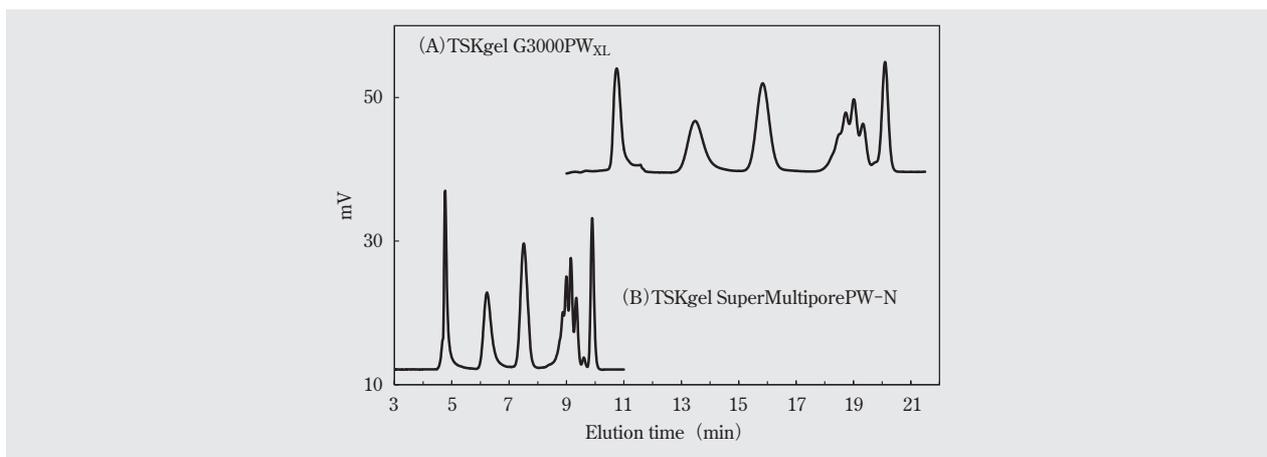


図6 TSKgel SuperMultiporePW-NとTSKgel G3000PW<sub>XL</sub>カラムによるPEO混合物の分離

#### Conditions

Column : (A) TSKgel G3000PW<sub>XL</sub> (7.8mmI.D.×30cm) ×2  
 (B) TSKgel SuperMultiporePW-N (6.0mmI.D.×15cm) ×2  
 Eluent : H<sub>2</sub>O  
 Flow rate : (A) 1.0mL/min  
 (B) 0.6mL/min  
 Temperature : 25°C  
 Detection : RI  
 Sample : PEO, PEG Mixture  
 Inject. vol. (A) 100  $\mu$ L  
 (B) 20  $\mu$ L

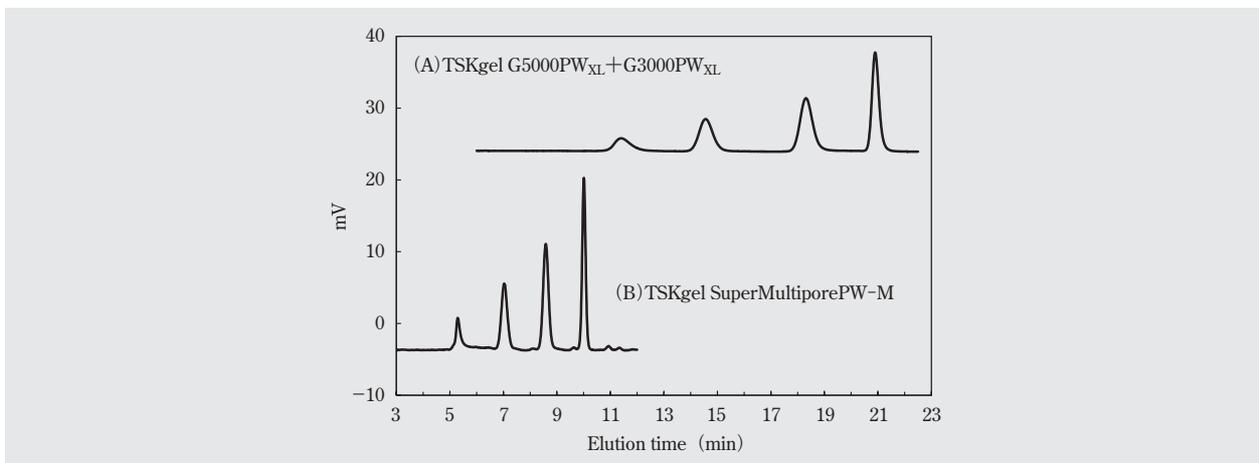


図7 TSKgel SuperMultiporePW-MとTSK-GEL PW<sub>XL</sub>カラムによるPEO混合物の分離

Conditions

Column : (A) TSKgel G5000PW<sub>XL</sub>+G3000PW<sub>XL</sub> (7.8mmI.D.×30cm) ×2  
 (B) TSKgel SuperMultiporePW-M (6.0mmI.D.×15cm) ×2

Eluent : H<sub>2</sub>O

Flow rate : (A) 1.0mL/min

(B) 0.6mL/min

Temperature : 25°C

Detection : RI

Sample : PEO, PEG Mixture

Inject. vol. (A) 100 μL

(B) 20 μL

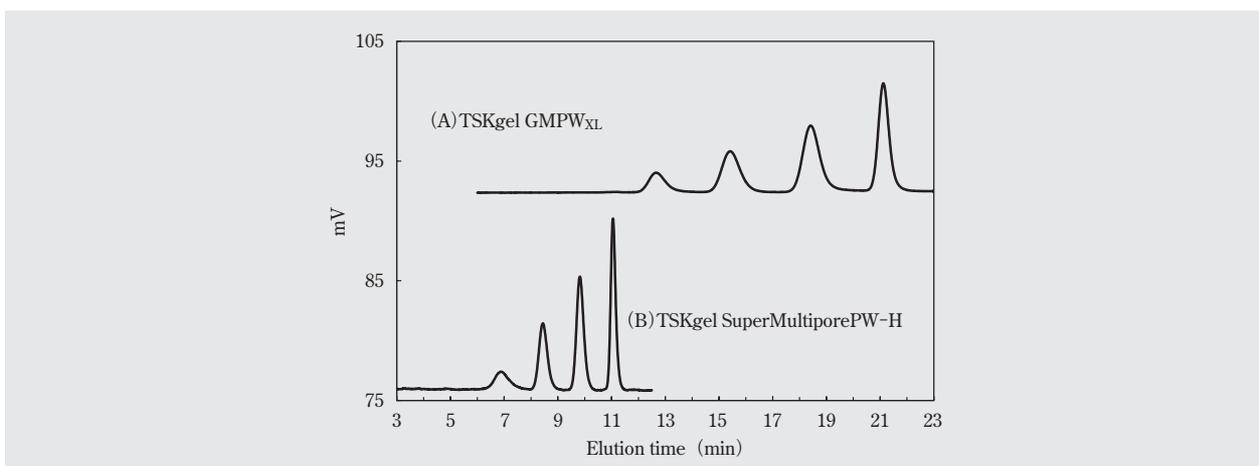


図8 TSKgel SuperMultiporePW-HとTSKgel GMPW<sub>XL</sub>カラムによるPEO混合物の分離

Conditions

Column : (A) TSKgel GMPW<sub>XL</sub> (7.8mmI.D.×30cm) ×2

(B) TSKgel SuperMultiporePW-H (6.0mmI.D.×15cm) ×2

Eluent : H<sub>2</sub>O

Flow rate : (A) 1.0mL/min

(B) 0.6mL/min

Temperature : 25°C

Detection : RI

Sample : PEO, PEG Mixture

Inject. vol. (A) 100 μL

(B) 20 μL

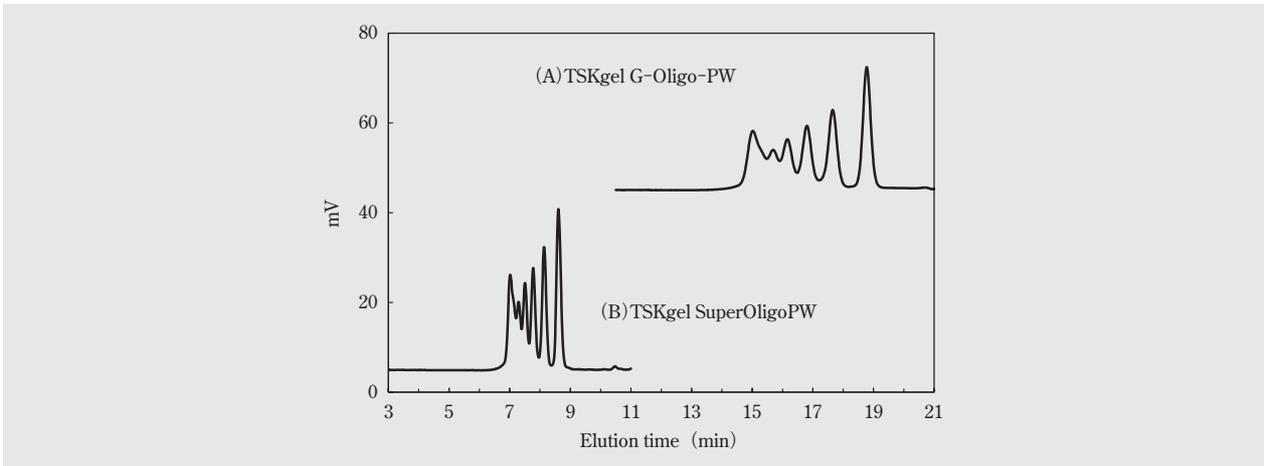


図9 TSKgel SuperOligoPWとTSKgel G-Oligo-PWによるβ-シクロデキストリン分解物の分離

Conditions

Column : (A)TSKgel G-Oligo-PW(7.8mmI.D.×30cm) ×2  
 (B)TSKgel SuperOligoPW(6.0mmI.D.×15cm) ×2  
 Eluent : H<sub>2</sub>O  
 Flow rate : (A)1.0mL/min  
 (B)0.6mL/min  
 Temperature : 25°C  
 Detection : RI  
 Sample : β-Cyclodextrin Hydrolysate  
 Inject. vol. (A) 100 μL  
 (B) 20 μL

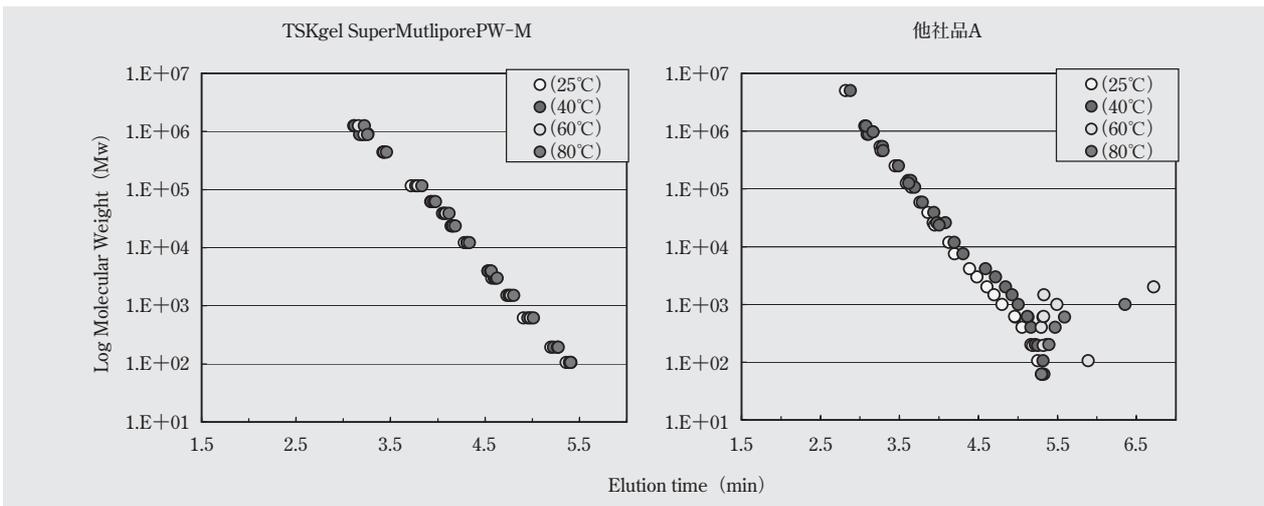


図10 TSKgel SuperMultiporePW-Mと他社カラムの較正曲線の温度依存性

Conditions

Column : TSKgel SuperMultiporePW-M & Competitor A(6.0mmI.D.×15cm)  
 Eluent : H<sub>2</sub>O  
 Flow rate : 0.60mL/min  
 Temperature : 25, 40, 60 & 80°C  
 Detection : RI  
 Sample : Poly(ethylene oxide) & Poly(ethylene glycol) 20 μL

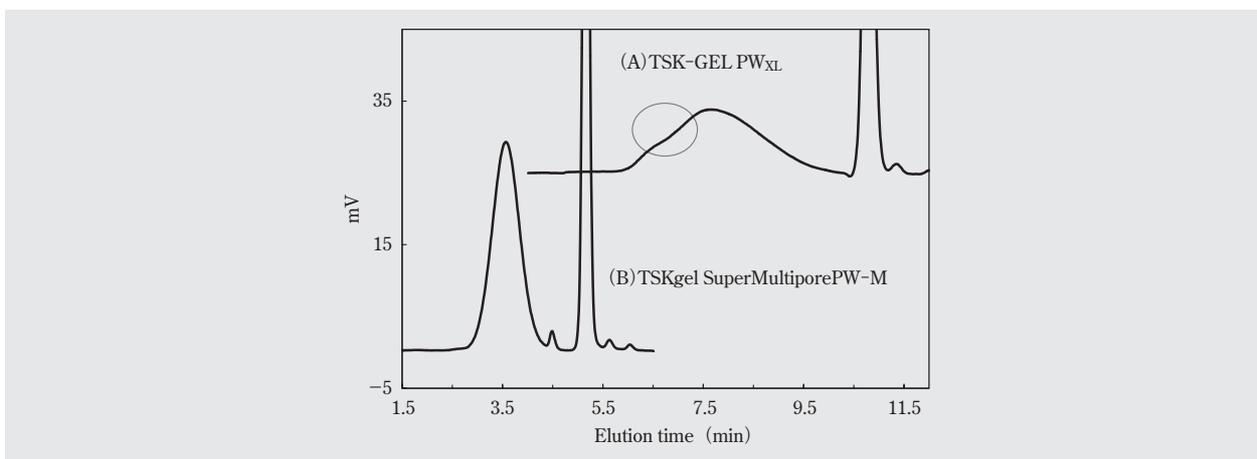


図11 TSKgel SuperMultiporePW-MとTSK-GEL PW<sub>XL</sub>によるポリビニルピロリドンの分離

#### Conditions

Column : (A) TSKgel G5000PW<sub>XL</sub>+G3000PW<sub>XL</sub> (7.8mmI.D.×30cm)

(B) TSKgel SuperMultiporePW-M (6.0mmI.D.×15cm)

Eluent : 100mmol/L NaNO<sub>3</sub>

Flow rate : (A) 1.0mL/min

(B) 0.6mL/min

Temperature : 25°C

Detection : RI

Sample : Polyvinylpyrrolidone (0.3%)

Inject. vol. (A) 100 μL

(B) 20 μL

ラム上に凹凸現象が観られるが、細孔多分散型カラムであるTSKgel SuperMultiporePW-Mではこの現象が観察されない。

図12にTSKgel SuperMultiporePW-Mと現行TSKgel G(5000+3000)PW<sub>XL</sub>によるデキストランの分離クロマトグラムを示す。ポリビニルピロリドン同様に、デキストランにおいても現行品ではクロマトグラムに凹凸現象が確認されるが、細孔多分散型カラムTSKgel SuperMultiporePW-Mではこの現象が観察されないことを確認した。

## 4. 分子量分布測定例

### 4.1 測定溶離液条件

TSKgel SuperMultiporePW-Mにおいては、ポリビニルピロリドンのクロマトグラムおよび平均分子量(Mw)の溶離液条件(塩濃度および測定温度)依存性を調べた結果を図13および図14に示す。また、図15ではTSKgel SuperMultiporePW-Hを用いて、ポリビニルピロリドンのクロマトグラムおよび平均分子量(Mw)の有機溶媒(アセトニトリル)濃度依存性を調べた。

ここで得られた結果においては、溶離液条件の違いによるクロマトパターンおよび分子量データに大きな

影響はなく、良好な測定再現性が期待される。

### 4.2 TSKgel SuperMultiporePW-M

TSKgel SuperMultiporePW-Mと現行TSK-GEL PW<sub>XL</sub>カラムによる各種ポリマーのクロマトグラムを図16に示し、これらポリマーの一部の平均分子量(Mw)の測定再現性の比較を行った結果を表2に示した。

現行品においては、本条件下ではいくつかのポリマーでスムーズなクロマトグラムが得られず、分子量データも不満足な結果を示した。また、平均分子量(Mw)の測定再現性(日内)も不十分なものであった。これに対しTSKgel SuperMultiporePW-Mで得られた各種ポリマーのクロマトグラムは凹凸もなく良好で、また平均分子量(Mw)の測定再現性(日内)は、現行品よりも高いことが確認された。

### 4.3 TSKgel SuperMultiporePW-H

図17にTSKgel SuperMultiporePW-Hによる各種ポリマーのクロマトグラムと平均分子量(Mw)を示した。

いずれのポリマーについても、スムーズなクロマトグラムが得られており、また平均分子量(Mw)の日内測定再現性も良好であった。

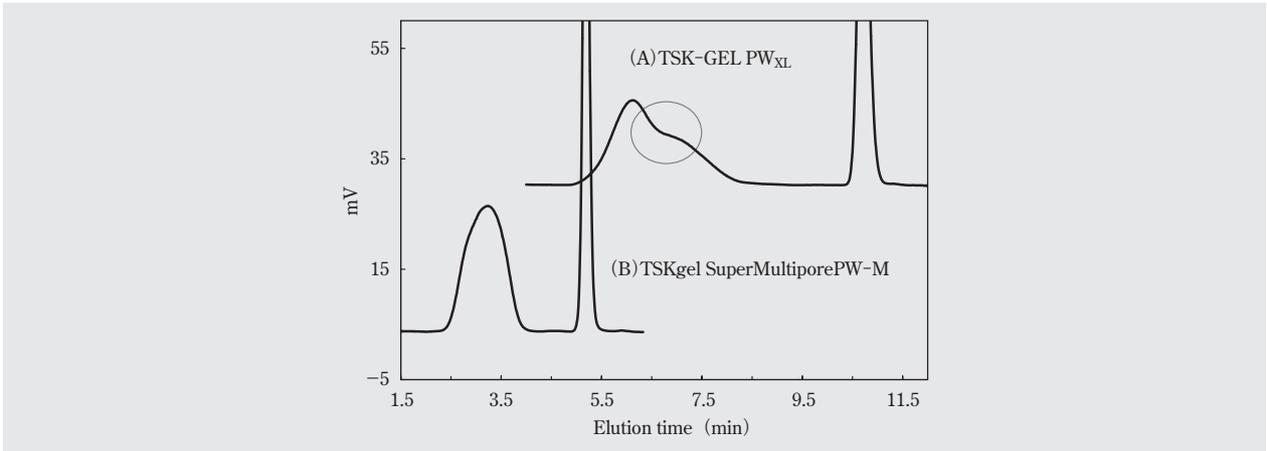


図12 TSKgel SuperMultiporePW-MとTSK-GEL PW<sub>XL</sub>によるデキストランの分離

Conditions

Column : (A) TSKgel G5000PW<sub>XL</sub>+G3000PW<sub>XL</sub> (7.8mmI.D.×30cm)  
 (B) TSKgel SuperMultiporePW-M (6.0mmI.D.×15cm)  
 Eluent : 100mmol/L NaNO<sub>3</sub>  
 Flow rate : (A) 1.0mL/min  
 (B) 0.6mL/min  
 Temperature : 25°C  
 Detection : RI  
 Sample : Dextran (0.3%)  
 Inject. vol. (A) 100 μL  
 (B) 20 μL

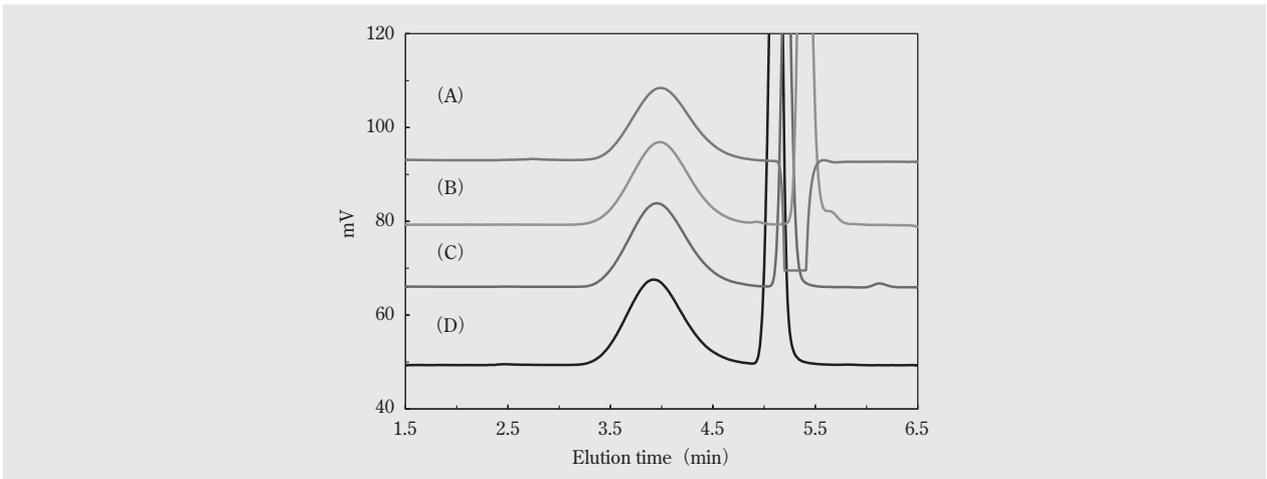


図13 TSKgel SuperMultiporePW-Mによるポリビニルピロリドンのクロマトグラムの塩濃度依存性

Conditions

Column : TSKgel SuperMultiporePW-M (6.0mmI.D.×15cm)  
 Eluent : 25~200mmol/L NaNO<sub>3</sub>  
 Flow rate : 0.60mL/min  
 Temperature : 40°C  
 Detection : RI  
 Sample : Polyvinylpyrrolidone (0.3%) 20 μL

	NaNO <sub>3</sub> 濃度 (mmol/L)	Mw
(A)	200	19,000
(B)	100	19,000
(C)	50	21,000
(D)	25	22,000

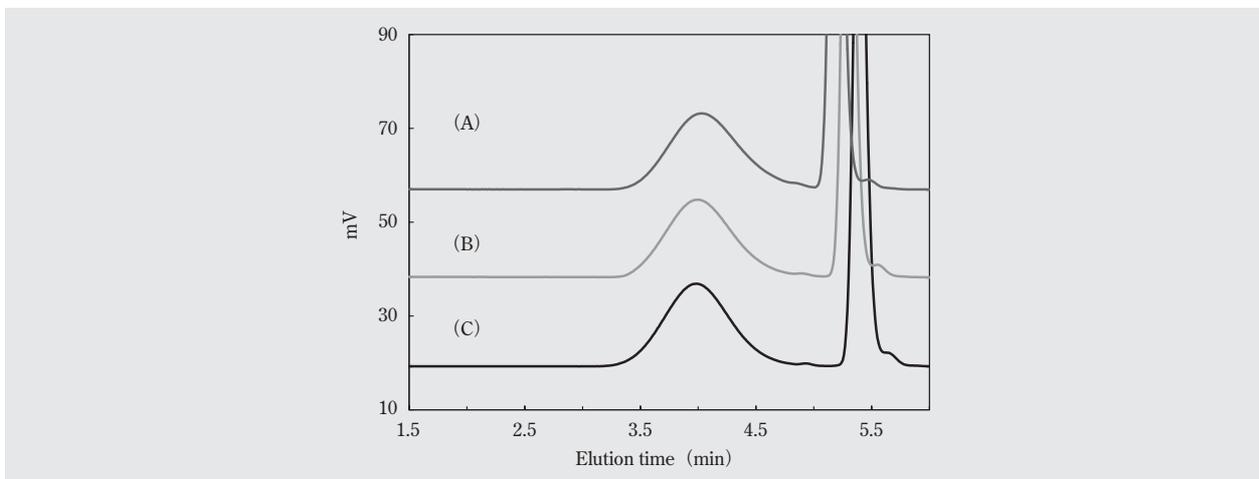


図14 TSKgel SuperMultiporePW-Mによるポリビニルピロリドンのクロマトグラムの温度依存性

Conditions

Column : TSKgel SuperMultiporePW-M (6.0mmI.D.×15cm)  
 Eluent : 100mmol/L NaNO<sub>3</sub>  
 Flow rate : 0.60mL/min  
 Temperature : 25, 40 & 60°C  
 Detection : RI  
 Sample : Polyvinylpyrrolidone (0.3%) 20 μL

	温度 (°C)	Mw
(A)	60	20,000
(B)	40	19,000
(C)	25	19,000

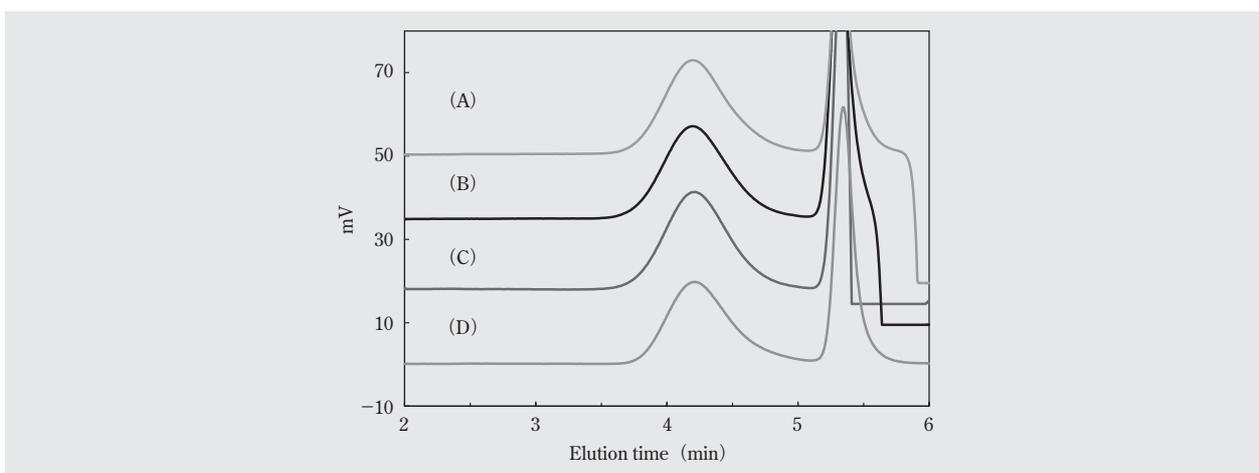


図15 TSKgel SuperMultiporePW-Hによるポリビニルピロリドンのクロマトグラムの有機溶媒濃度依存性

Conditions

Column : TSKgel SuperMultiporePW-H (6.0mmI.D.×15cm)  
 Eluent : 100mmol/L NaNO<sub>3</sub>/Acetonitrile (ACN)  
 Flow rate : 0.60mL/min  
 Temperature : 40°C  
 Detection : RI  
 Sample : Polyvinylpyrrolidone (0.3%) 20 μL

	100mmol/L NaNO <sub>3</sub> /ACN	Mw
(A)	70/30	24,000
(B)	80/20	20,000
(C)	90/10	20,000
(D)	100/0	19,000

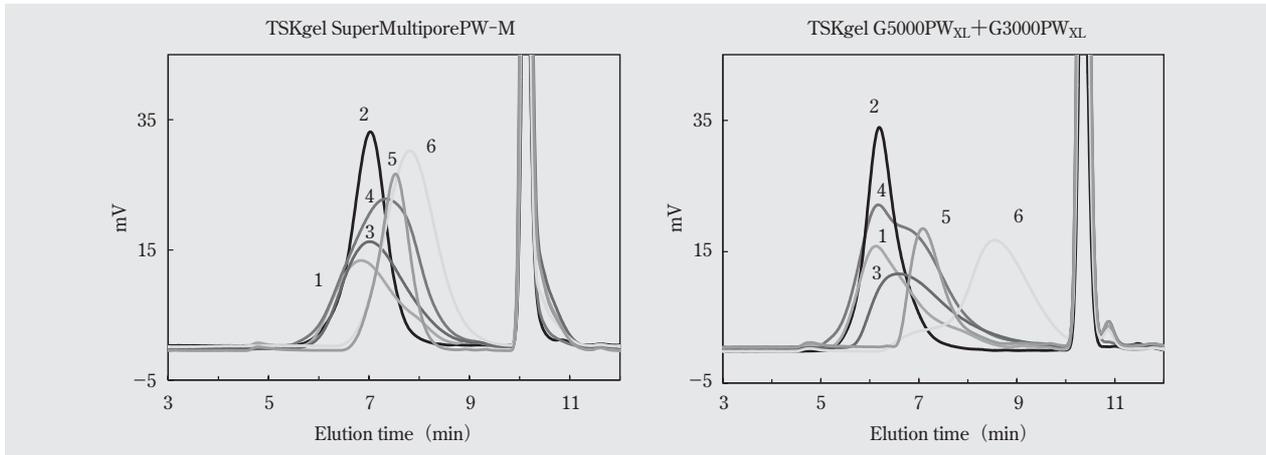


図16 TSKgel SuperMultiporePW-MとTSKgel G5000PW<sub>XL</sub>+G3000PW<sub>XL</sub>による各種ポリマーのクロマトグラム

Conditions

Column size : (6.0mmI.D.×15cm) ×2  
 Eluent : 100mmol/L NaNO<sub>3</sub>  
 Flow rate : 0.60mL/min  
 Temperature : 40℃  
 Detection : RI  
 Sample : Polymer (0.3%) 20 μL

	Mw	
	SuperMultiporePW-M	G5000+3000PW <sub>XL</sub>
(1) Carboxymethyl cellulose	134,000	115,000
(2) Arabic gum	126,000	125,000
(3) Hydroxypropylcellulose	108,000	55,000
(4) Dextran	105,000	105,000
(5) Chondroitin sulfate sodium salt	48,000	28,000
(6) Polyvinylpyrrolidone	31,000	9,300

表2 TSKgel SuperMultiporePW-Mと現行品における各種試料の分子量再現性 (日内)

	(n = 5)					
	コンドロイチン硫酸Na		アラビアガム		カルボキシメチルセルロース	
	Ave.	RSD (%)	Ave.	RSD (%)	Ave.	RSD (%)
TSKgel SuperMultiporePW-M	48,000	0.49	126,000	0.35	134,000	0.67
TSK-GEL PW <sub>XL</sub> シリーズ (TSKgel G5000+3000PW <sub>XL</sub> )	34,600	1.89	125,000	0.57	115,000	1.05

Conditions  
 Column : TSKgel SuperMultiporePW-M (6.0mmI.D.×15cm) ×2  
 TSKgel G5000PW<sub>XL</sub>+G3000PW<sub>XL</sub> (7.8mmI.D.×30cm) ×2  
 Eluent : 100mmol/L NaNO<sub>3</sub>  
 Flow rate : 0.6mL/min (SuperMultiporePW)  
 1.0mL/min (G5000PW<sub>XL</sub>+G3000PW<sub>XL</sub>)  
 Temperature : 40℃  
 Detection : RI  
 Sample volume : 20 μL (SuperMultiporePW) & 100 μL (G5000PW<sub>XL</sub>+G3000PW<sub>XL</sub>)

5. おわりに

細孔多分散型充てん剤は、従来のミックスベッドタイプカラムなどに比較して、優れた細孔分布特性を有しているため理想的なクロマトグラムが得られ、測定再現性が高く正確な分子量分布データが得られること

を確認した。

今回、われわれが開発したTSK-GEL SuperMultiporePWシリーズは、新規な合成法により単分散微粒子化と細孔多分散型充てん剤を同時に達成することにより、高分離性能を有し、かつ迅速な分子量分布測定に最適な水系の高性能セミマイクロSECカラムである。

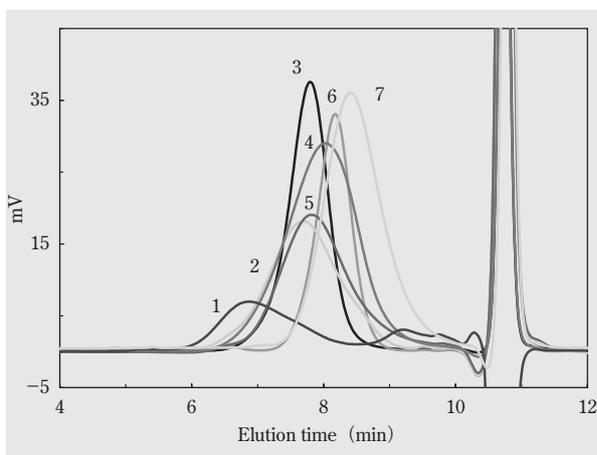


図17 TSKgel SuperMultiporePW-Hによる各種ポリマーのクロマトグラム

#### Conditions

Column : TSKgel SuperMultiporePW-H (6.0mmI.D.×15cm) ×2  
 Eluent : 100mmol/L NaNO<sub>3</sub>  
 Flow rate : 0.60mL/min  
 Temperature : 40°C  
 Detection : RI  
 Sample : Polymer (0.3%) 20 μL

	Mw
(1) Dextran	470,000
(2) Carboxymethyl cellulose	150,000
(3) Arabic gum	103,000
(4) Dextran	95,000
(5) Hydroxypropylcellulose	91,000
(6) Chondroitin sulfate sodium salt	41,000
(7) Polyvinylpyrrolidone	29,000

また、同時に開発した水溶性オリゴマー分離用カラムTSKgel SuperOligoPWは、現行水系SECカラムの分離性能を半分の分析時間で達成した低分子用高性能水系セミマイクロSECカラムである。

本開発カラム群の性能を十分に発揮するために、安定性に優れたGPCシステムとの組合せによりさらに安定した分析が可能である。

#### 参考文献

- 1) 東ソー研究報告 第51巻 (2007)  
 細孔多分散型SEC用充てんカラムTSK-GEL SuperMultiporeHZシリーズの特性とその応用