

● 高温 GPC 装置 HLC[®]-8321GPC/HT の開発

東ソー・ハイテック(株) 南陽本社・工場 福川工場 生産技術課

福川一成
石伊志行
江藤 享
片山太二
玉村祥弘
田丸彰悟
長島 明
藤井崇史
宮内宏敏
作馬 彰
福谷俊二
松山貴則

東ソー・ハイテック(株) 南陽本社・工場 福川工場 製造課
東研 バイオサイエンス事業部 開発部 システムグループ

1. はじめに

GPC (Gel Permeation Chromatography ゲル浸透クロマトグラフィー) は、溶媒に溶解させた高分子試料を分析カラムに注入し、分子サイズの違いに基づいて試料を分離して、その分子量分布を測定するクロマトグラフィーである。

GPC は、PS (ポリスチレン) や PC (ポリカーボネート) などを室温～60℃で溶解し測定を行なう常温 GPC と、PP (ポリプロピレン) や PE (ポリエチレン) などを 60℃以上で溶解し測定を行なう高温 GPC とに大別される。当社は常温 GPC 装置として HLC-8320GPC を、高温 GPC 装置として HLC-8121GPC/HT をラインナップしていた。

HLC-8121GPC/HT は 1988 年より販売しているが、近年下記の要望が寄せられており、これらの要望に応えるべく、後継機として HLC-8321GPC/HT を開発した。

- ① 最高測定温度を 220℃に拡大し、PPS (ポリフェニレンサルファイド) などのエンジニアリングプラスチックの測定に対応する。
- ② 検出器信号の安定性を向上させる。
- ③ 検出器信号の安定までの時間を短縮する。
- ④ 高温部の安全対策と溶媒漏れ対策を充実させる。
- ⑤ 制御用の PC ソフトの操作性を改善する。

本報告では、HLC-8321GPC/HT の装置概要、開発ポイント、および装置性能について述べる。

2. 装置概要

HLC-8321GPC/HT の構成ユニットとその機能を以

下に示す。

- ① 溶媒ストッカー：融点の高い溶媒の加温
- ② 脱気部：溶媒中の溶存ガス除去
- ③ 送液ポンプ：溶媒の送液
- ④ サンプラー：試料の注入
- ⑤ カラムオープン：分析カラムの加温
- ⑥ RI 検出器：示差屈折率計

また、装置の制御、データ収集、計算およびレポート作成は、専用の PC ソフト 8321GPC-WS で行う。装置の外観を図 1 に、主な仕様を表 1 に示す。

3. 開発ポイント

[1] 最高測定温度 220℃

従来機の最高測定温度は 180℃であったが、エンジニアリングプラスチックの測定も行えるよう 220℃に拡大した。この実現のため、サンプラー、カラムオープン、RI 検出器のヒータと断熱材の見直しを行なった。

また、カラムオープン内の温風循環を CAD でシミュレーションし、オープン内の温度分布が最小となるよう設計した。



図1 HLC-8321GPC/HTの外観

表1 HLC-8321GPC/HTの主な仕様

溶媒ストッカー	方式 温調温度	温風循環 40℃
脱気部	方式	真空脱気
送液ポンプ	方式 流量範囲 流量正確さ 流量精密さ 耐圧	パラレル送液（シングルポンプ2台） 0.10~2.00mL/min ±2%以内 ±0.2%以内 15MPa
サンプラー	計量方式 注入再現性 試料点数 温調範囲	ループ注入（300、500μL） CV0.5%以内 24点 40~220℃
カラムオープン	方式 温調範囲 温度正確さ 温度精密さ 収容本数	温風循環 40~220℃ ±0.5℃以内 0.2℃以内 30cm カラム 8本
RI 検出器	方式 セル容量 ドリフト ノイズ 温調範囲	ブライス型ダブルパス、デュアルフロー方式 10μL 3×10 ⁻⁷ RIU/h 以下 1.5×10 ⁻⁸ RIU 以下 40~220℃
電源		AC100~240V 50/60Hz 1500VA
外形寸法		1000(W)×650(H)×500(D) mm
重量		125g

[2] RI 検出器信号の安定性向上

RI 検出器信号の安定性向上と安定時間の短縮のため、以下の改良を行った。

- ① RI 検出器の光学ブロックの温度安定化のため、制御ヒータを追加し、精密な温調を実現した。
- ② RI 検出器に流入する溶媒の温度安定化のため、プレヒートコイルの長さを延ばした。
- ③ RI 検出器のプリアンプの温度安定化のため、プリアンプの温調機能を追加した。
- ④ 送液ポンプの送液安定性は RI 検出器信号に影響するため、粘度の高い高温 GPC 用の溶媒でも安定に送液できるよう、送液ポンプの機構を最適化した。

[3] 高温部の安全対策と溶媒漏れ対策

本装置は有機溶媒を高温下で使用するため、以下の対策を講じた。

- ① カラムオープンにドアロックを搭載し、高温時にはカラムオープンのドアが開かない機構とした。
- ② サンプラーにドアロックを搭載し、高温のサンプルテーブル移動時は、サンプルへのアクセスを禁止する機構とした。
- ③ 溶媒漏れを検知するガスセンサーをカラムオープンとサンプラーの注入バルブに設置し、溶媒漏れ時

は送液を停止する機構とした。

- ④ 温調部の過熱対策は、ソフトウェアとハードウェアの二重機構とした。

[4] PC ソフトの操作性改善

制御用の PC ソフトは、装置の状態を示すモニタ画面の情報を増やし、装置の設定画面をグラフィカルな画面に改良した。

また、操作履歴の保存機能、ウォームアップやシャットダウンのタイマー機能、統計計算機能などを追加した。

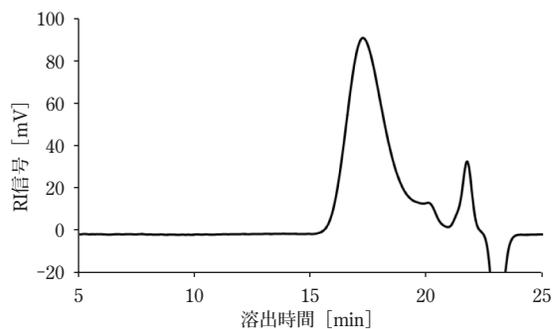
4. 装置性能

[1] 220℃の測定例

PPS を 220℃で測定したクロマトグラムを図 2 に示す。溶媒は 1-クロロナフタレン、分析カラムは 220℃での分析のために新たに開発した TSKgel® GMHHR-H(S)HT2 を用いた。

[2] RI 検出器信号の安定性

従来機 HLC-8121GPC/HT と今回開発した HLC-8321GPC/HT について、RI 検出器信号のドリフトと



サンプル：PPS
 サンプル濃度：1.0g/L
 注入量：300 μ L
 溶媒：1-クロロナフタレン
 流量：1.0mL/min
 カラム：TSKgel GMHHR-H(S)HT2 \times 2 7.8mmI.D. \times 30cm
 カラム温度：220 $^{\circ}$ C
 検出器：RI

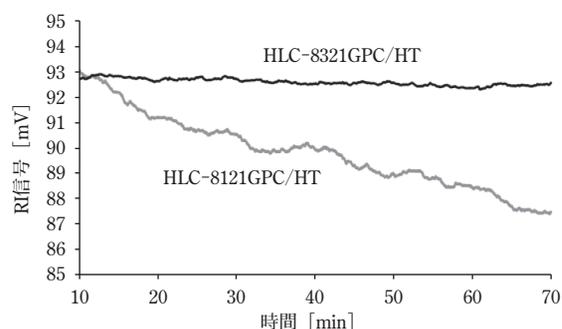
図2 PPSのクロマトグラム

ノイズの仕様を表2に示す。従来機に比べドリフトは1/12に、ノイズは1/3となっている。

また、RI検出器信号（ベースライン）の比較を図3に示す。開発機のベースラインの方が安定している。

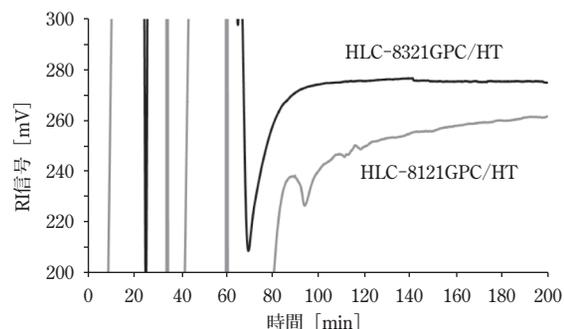
[3] RI 検出器信号の安定時間

装置の電源投入後のRI検出器信号（ベースライン）の比較を図4に示す。従来機は180分経過してもRI



溶媒：o-ジクロロベンゼン
 流量：1.0mL/min
 カラム：TSKgel GMHHR-H(S)HT 7.8mmI.D. \times 30cm
 カラム温度：145 $^{\circ}$ C

図3 RI検出器信号の比較



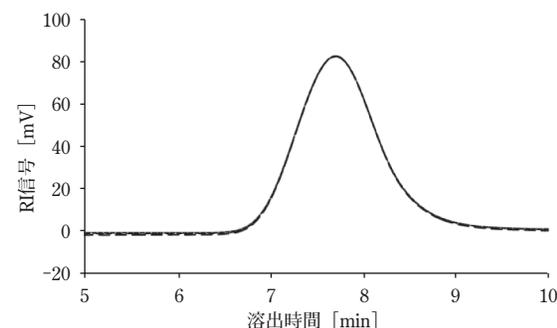
溶媒：o-ジクロロベンゼン
 流量：1.0mL/min
 カラム：TSKgel GMHHR-H(S)HT 7.8mmI.D. \times 30cm
 カラム温度：145 $^{\circ}$ C

図4 RI検出器信号の比較（電源投入後）

信号は安定していないが、開発機は120分で安定している。

[4] 再現性

標準PSを用いて測定のリ再現性の評価を行った結果、重量平均分子量Mwの再現性（n=6）は、CV0.27%と良好であった。そのクロマトグラムの重ね書きを図5に、測定データを表3に示す。



サンプル：標準PS
 サンプル濃度：1.0g/L
 注入量：300 μ L
 溶媒：o-ジクロロベンゼン
 流量：1.0mL/min
 カラム：TSKgel GMHHR-H(S)HT 7.8mmI.D. \times 30cm
 カラム温度：145 $^{\circ}$ C
 検出器：RI

図5 標準PSのクロマトグラム (n=6)

表2 RI 検出器信号の仕様

	HLC-8321GPC/HT (開発機)	HLC-8121GPC/HT (従来機)
ドリフト [$\times 10^{-7}$ RIU/h]	3	38
ノイズ [$\times 10^{-8}$ RIU]	1.5	5.1

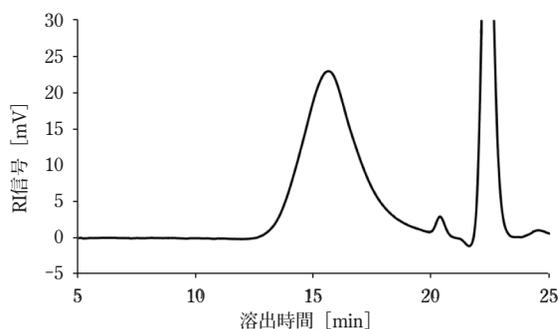
表3 標準 PS の再現性データ

	溶出時間	面積	Mw
1	7.698	5180.745	294395
2	7.698	5166.683	292612
3	7.700	5197.286	292956
4	7.702	5202.521	292052
5	7.703	5213.069	293022
6	7.705	5247.672	292556
平均	7.701	5201.329	292932
CV [%]	0.037	0.539	0.272

[5] 測定例

高温 GPC の主要な測定試料である PP と PE の測定例（クロマトグラム）を示す。

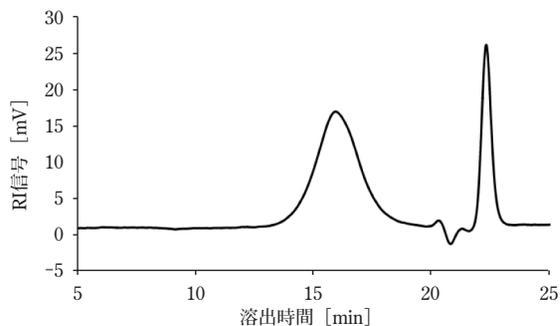
(1) PP



サンプル濃度：1.0g/L
 注入量：300 μ L
 溶媒：o-ジクロロベンゼン
 流量：1.0mL/min
 カラム：TSKgel GMHHR-H(S)HT2 \times 2 7.8mmI.D. \times 30cm
 カラム温度：145 $^{\circ}$ C
 検出器：RI

図6 PPのクロマトグラム

(2) PE



サンプル濃度：1.0g/L
 注入量：300 μ L
 溶媒：o-ジクロロベンゼン
 流量：1.0mL/min
 カラム：TSKgel GMHHR-H(S)HT2 \times 2 7.8mmI.D. \times 30cm
 カラム温度：145 $^{\circ}$ C
 検出器：RI

図7 PEのクロマトグラム

5. まとめ

今回開発した HLC-8321GPC/HT は、最高分析温度を 220 $^{\circ}$ C に変更することにより、測定対象試料をエンジニアリングプラスチックなどに拡大した。また、RI 検出器信号の安定性などの基本性能を改善し、高温部の安全対策や PC ソフトの操作性を向上させた。

本装置は 2013 年 9 月の発売より順調に販売しているが、今後も国内外での拡販を進め、GPC 分野での当社のプレゼンスを更に高めていく。

“HLC” は東ソー株式会社の日本、中国における登録商標です。

“TSKgel” は東ソー株式会社の日本、米国、欧州共同体、中国等における登録商標です。