



TOSOH

EcoSEC[®] GPC 系统



2015-2016 产品目录

TOSOH BIOSCIENCE

不断进步的 EcoSEC GPC 系统 性能更可靠、功能更强大



如想获得更加精确、重现性更好的GPC数据，
EcoSEC GPC 系统是最佳选择

目录

EcoSEC GPC 系统 — 特点及优势

2



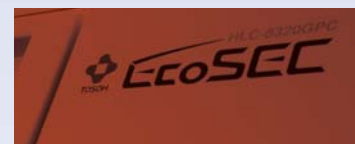
EcoSEC GPC 工作站软件

17



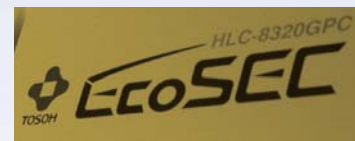
可选配置

21



应用

23



GPC 色谱柱及校准用标准品

31





一体化结构设计的EcoSEC GPC系统是凝结了凝胶渗透色谱 (GPC) 领域四十年丰富开发经验的全新产品, 其设计理念始终围绕如何最大程度地提高系统性能: 减小系统死体积; 提高分辨率和分子量测定结果的精度; 无论实验室环境温度如何变化, 带温控的输液泵都能保证流量精度; 双流路示差折光 (RI) 检测器, 带来无与伦比的基线稳定性。

由于具有较低的死体积, EcoSEC GPC系统配合使用半微量色谱柱, 可以大大提高测试效率, 节省时间和溶剂。EcoSEC GPC系统的死体积 ($<20\mu\text{L}$) 不到常规GPC系统的一半。

一体化系统

- 卓越的性能
 - 无与伦比的基线稳定性, 源于独特的双流路RI检测器设计
 - 保留时间和分子量测定的高精度, 源于先进的温度控制泵
 - 日间、系统间及实验室间的出众数据重复性
- 高通量
 - THF溶剂条件下, 启动后90分钟内可以获得稳定的RI基线, 且基线漂移小
 - 内置的自动进样器可实现自动化运行
- 无与伦比的多功能性
 - 色谱柱切换阀大大缩短了换柱时间, 并可以迅速获得稳定的基线 (15分钟内)
 - 专用GPC分析软件, 界面直观、操作简便
 - 可选的内置式紫外检测器, 用于测量有UV吸收的聚合物
 - 可兼容外接的粘度检测器和光散射检测器
- 可选的半微量色谱柱
 - 由于系统死体积小, 可减少50%的运行时间, 节省85%的溶剂消耗
 - TSKgel SuperMultiporeHZ色谱柱填料具有较宽连续孔径分布, 因此校准曲线上没有拐点, 使得聚合物分子量分布的测定具有更高的准确性和重复性。

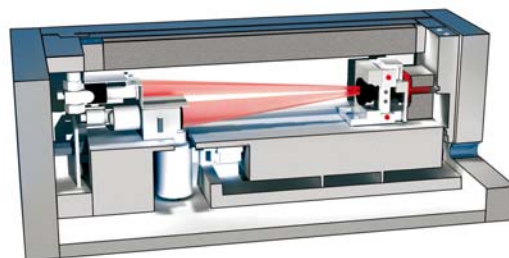


组件	说明	优点
一体化设计	EcoSEC GPC系统死体积小 ($<20\mu\text{L}$)，温控泵和双流路RI检测器。	提高的分辨率和分子量分布精度，无论实验室温度如何变化，都能精确控制流量，获得无与伦比的基线稳定性。
控制面板	允许操作者根据判断手动控制系统。	无需使用计算机或软件，即可通过面板手动控制系统，节省时间。
自动进样器	可同时搭载100个样品，进样量1-1500 μL 。	全天候自动化执行进样操作。
排空装置和脱气装置	20mL和40mL容量；可选择脱气容量（针对半微量或30cm色谱柱）。	通过使用排空阀，可快速置换溶剂，免去更换溶剂及其他耗时的手动操作，节省时间。
温度控制泵	泵头和溶剂管路保持恒温。	减少温度波动带来的影响，提高基线的稳定性。从而实现稳定、精确的流量控制，以提高分子量测定的重复性。
柱温箱	专为精确的柱温控制 ($\pm 0.02^\circ\text{C}$) 所设计，柱温箱最多可容纳8支30cm长的色谱柱。	恒定的柱温，可确保分子量测定的精确及重复性。
RI检测器	流通池体积小，仅2.5 μL 。空白溶剂流过一个独立的参比池。	双流路RI检测器的基线稳定性增强。
紫外检测器 (可选)	流通池体积小，仅2 μL 。波长范围195-350nm。	用于测量有UV吸收聚合物。
光散射检测器 (可选)	可对应多种商用检测器	绝对分子量和聚合物大小的测定。
粘度检测器 (可选)	可对用多种商用检测器	普适校正、Mark-Houwink曲线，特性粘度和聚合物大小的测定。

卓越的性能

无与伦比的基线稳定性

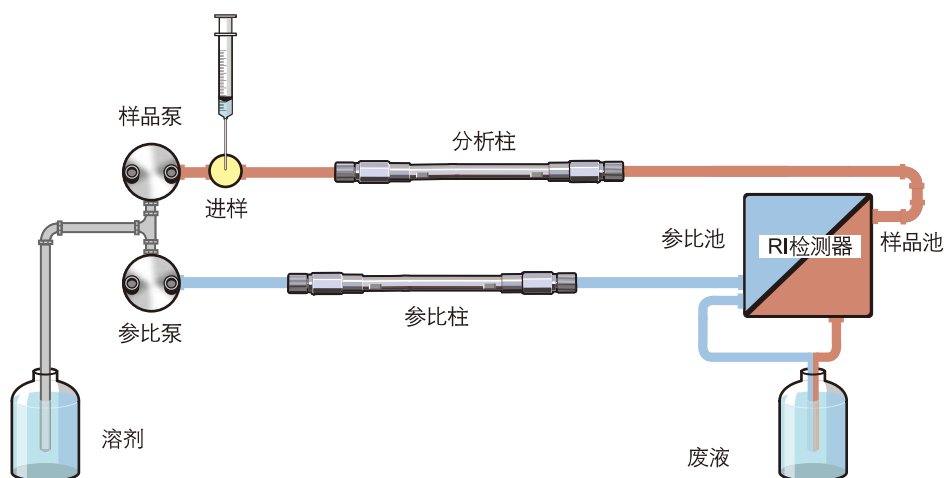
- 双流路RI流通池和泵的设计
- 对溶剂不稳定性引起的RI基线漂移进行连续修正
- 改善分子量测定的精度和准确度
- 启动后基线可快速达到稳定



双流路设计

EcoSEC GPC系统采用独特的双流路设计，配备了两套独立的输液泵。图1展示了样品泵和参比泵的流路图。样品泵将溶剂从溶剂瓶依次输送到：自动进样器、分析柱、RI检测器的样品池，然后到废液瓶。同样，参比泵将溶剂从溶剂瓶依次输送到：参比柱、RI检测器的参比池，然后到废液瓶。

图1. EcoSEC GPC系统样品泵和参比泵的流路图



双流路RI检测器

由于其独特的双流路设计，EcoSEC GPC系统的RI检测器不同于市面上其他任何一种RI检测器。该RI检测器具有两个独立流路：(1) 参比流路：其中流动的是纯溶剂；(2) 样品流路：其中流动的是含有待测样品的溶剂，溶剂与参比流路中完全一致 (图2)。

EcoSEC GPC系统独特的双流路设计带来了优良的RI基线稳定性，并减少了RI基线漂移。在常规的RI检测器中，参比池的纯溶剂是停滞的，一段时间后其折光率将慢慢改变，两个光电二极管将不再产生相等的信号。因此，尽管没有样品，参比池和样品池内的液体也具有不同的折光率，产生的电压差与样品溶液引起的电压差相似。例如，由于过氧化物成分的积累，THF的折光率随着时间的推移慢慢改变，从而引起基线漂移 (图3)。EcoSEC GPC系统RI检测器的双流路设计，通过让纯溶剂连续流过参比池，来补偿经过一段时间后溶剂自身折光率的变化。

双流路检测器的另一个好处是，当仪器第一次启动时，由于不需排空流通池，能快速实现基线的稳定。即使只有50毫升的溶剂流经仪器，也可获得稳定的基线。

图2. EcoSEC GPC系统双流路RI检测器示意图，对经过一段时间发生变化的溶剂折光率可进行补偿

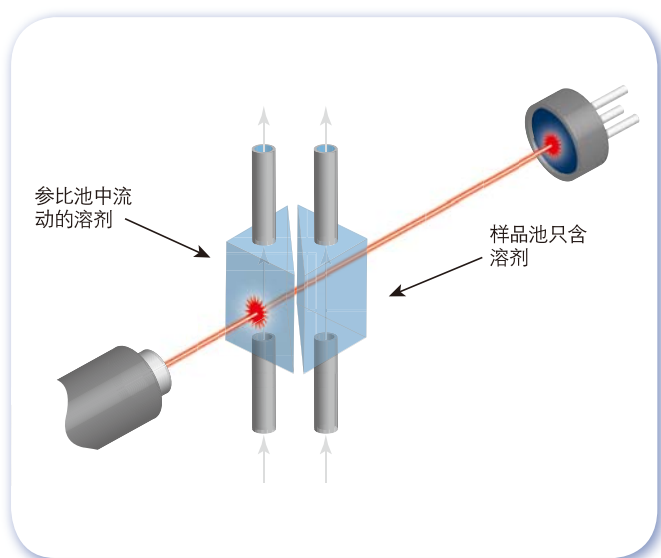
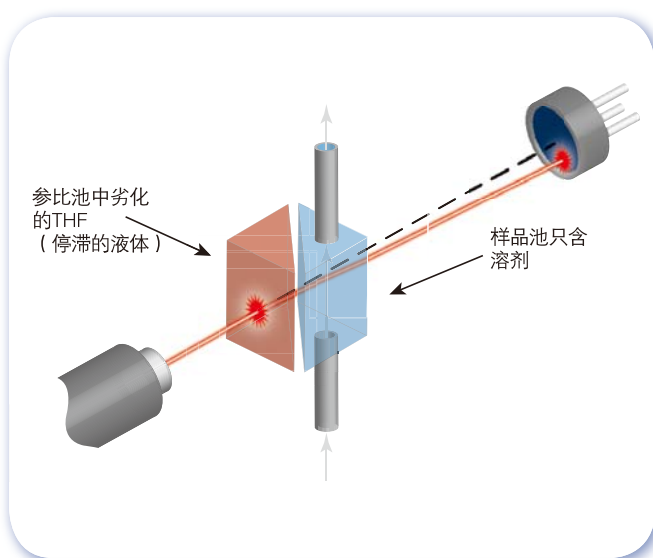


图3. 常规GPC系统的RI检测器示意图，由于参比池中停滞不动的THF劣化而对折光率带来影响。



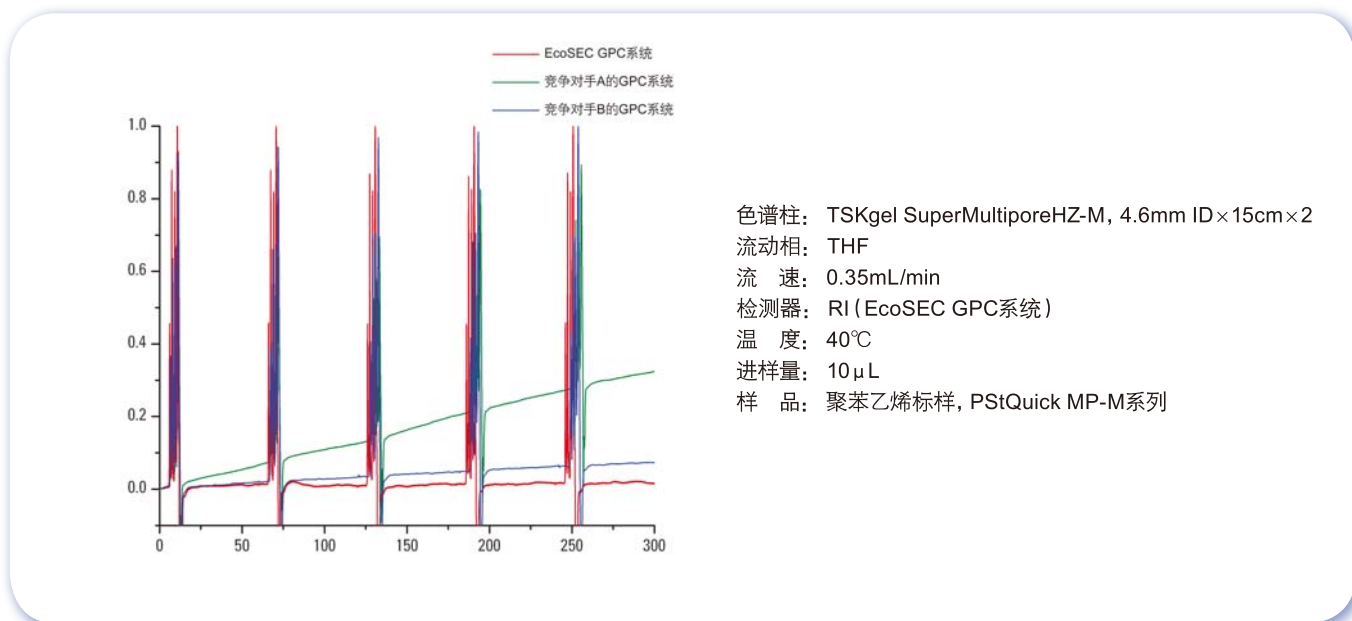
基线稳定性的比较

EcoSEC GPC系统是目前唯一使用双流路示差折光检测器和温控泵的GPC系统,因而具有无与伦比的基线稳定性。基线稳定性对于准确计算聚合物的平均分子量是至关重要的。例如,计算机模拟预测的聚合物的多分散指数(PDI)为5,如果基线不稳定,带来4%的峰值宽度测定误差,将导致Mz有18%的误差。此外,如果基线高度有2%的不确定性,将导致Mz有20%的误差。¹

使用15cm和30cm色谱柱,分别在EcoSEC GPC系统和另外两种常规GPC系统上,进行超过五小时的实验,结果证明EcoSEC GPC系统具有极佳的基线稳定性。以下图标说明,不论使用常规的GPC色谱柱,还是半微量GPC色谱柱,EcoSEC GPC系统都能获得稳定的RI基线,同时还可以充分发挥半微量色谱柱的高效特点。

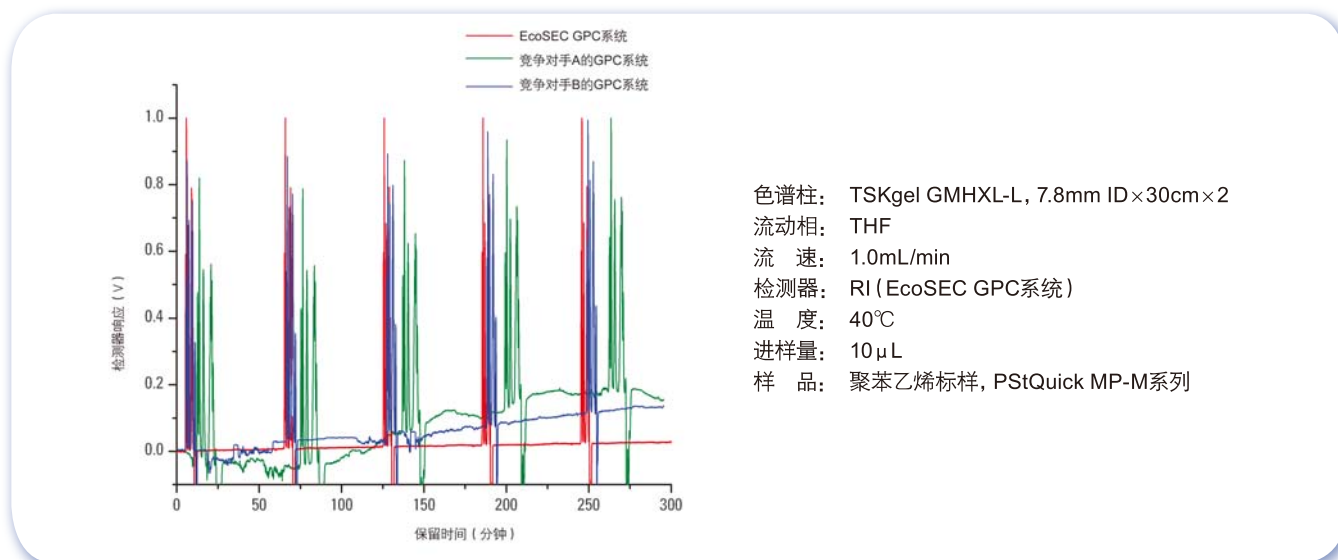
如图4A和4B中所示,以聚苯乙烯标准品为样品连续五次进样,每次进样特意延长运行时间至1小时,并且在进样前不执行检测器自动归零,结果显示,EcoSEC GPC系统基线极其稳定,基线漂移非常低,而另两种常规GPC系统的基线漂移非常明显。与常规GPC系统相比,EcoSEC GPC系统具有较低的基线漂移和较好的信噪比。

图4. A 采用半微量色谱柱测定EcoSEC GPC系统和另两个常规GPC系统的基线漂移的比较



¹ Tcjr, W.J.;鲁丁, A.; 和伊夫, C.A.;高分子科学杂志: 高分子物理版, 第20卷, 第8期, P1443至P1451。

图4. B EcoSEC GPC系统和另两个常规GPC系统的基线漂移的比较



各种溶剂中的基线稳定性

当对纯溶剂、混合溶剂及复杂溶剂体系中的聚合物进行分析时, EcoSEC GPC系统显示出非常优异的基线稳定性, 且基线漂移小。

如下列图表所示, 使用半微量TSKgel SEC色谱柱, 以聚苯乙烯标准品为样品, 连续五次进样, 使用的流动相分别为氯仿(图5); 含有0.02mol/L溴化锂的二甲基乙酰胺(DMAc)(图6); 95:5的二氯甲烷: 含有5mmol/L溴化四乙铵的六氟异丙醇(HFIP)(图7)。特意延长运行时间至1小时, 并且在进样前不执行检测器自动归零, 在流速为0.35mL/min的条件下, 进行超过5小时的实验。

图5. 在氯仿中EcoSEC GPC系统的基线稳定性

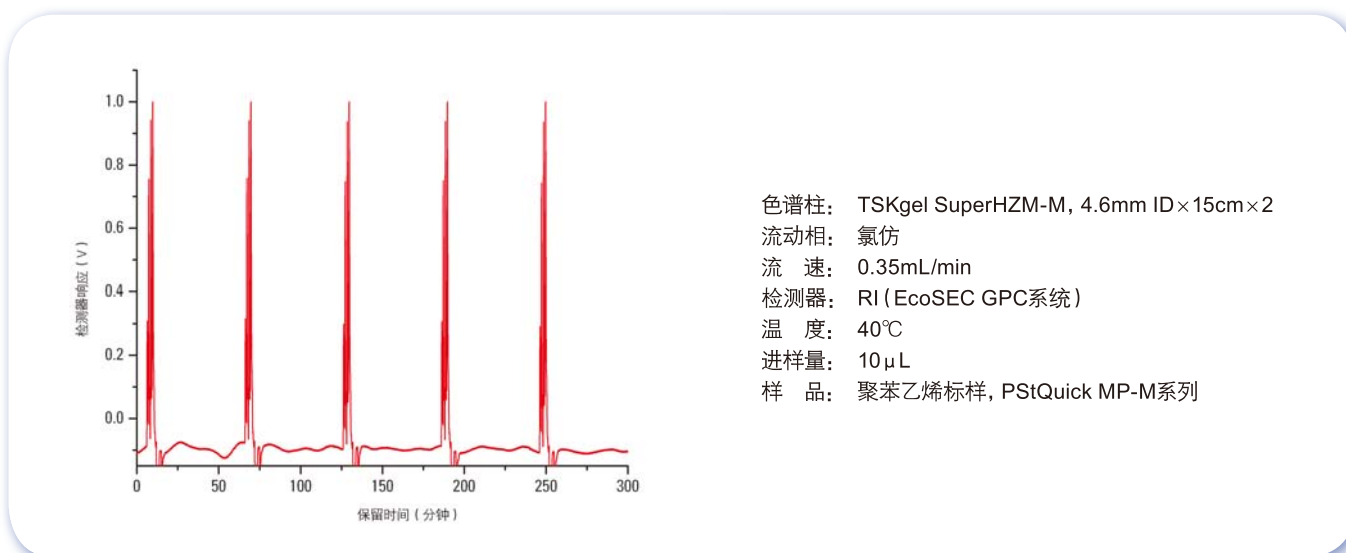
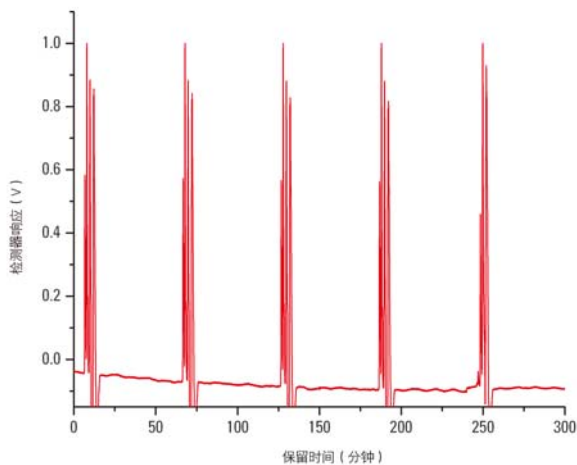
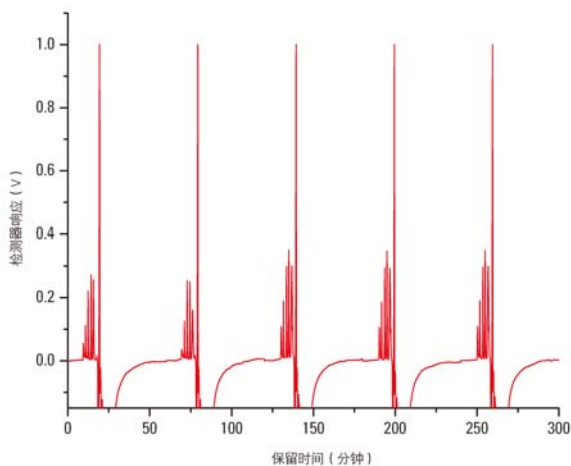


图6. 在含有0.02mol/L溴化锂的DMAc中EcoSEC GPC系统的基线稳定性



色谱柱: TSKgel SuperH₂M-M, 4.6mm ID×15cm×2
 流动相: 含有0.02mol/L溴化锂的DMAc
 流速: 0.35mL/min
 检测器: RI (EcoSEC GPC系统)
 温度: 40℃
 进样量: 10 μL
 样品: 聚苯乙烯标样, PStQuick MP-M系列

图7. 在95:5的二氯甲烷:含有5mmol/L溴化四乙铵的HFIP中EcoSEC GPC系统的基线稳定性



色谱柱: TSKgel SuperHM-H, 6mm ID×15cm×2
 流动相: 95:5的二氯甲烷:含有5mmol/L溴化四乙铵的HFIP
 流速: 0.35mL/min
 检测器: RI (EcoSEC GPC系统)
 温度: 40℃
 进样量: 10 μL
 样品: 聚苯乙烯标样, PStQuick B+PStQuickC

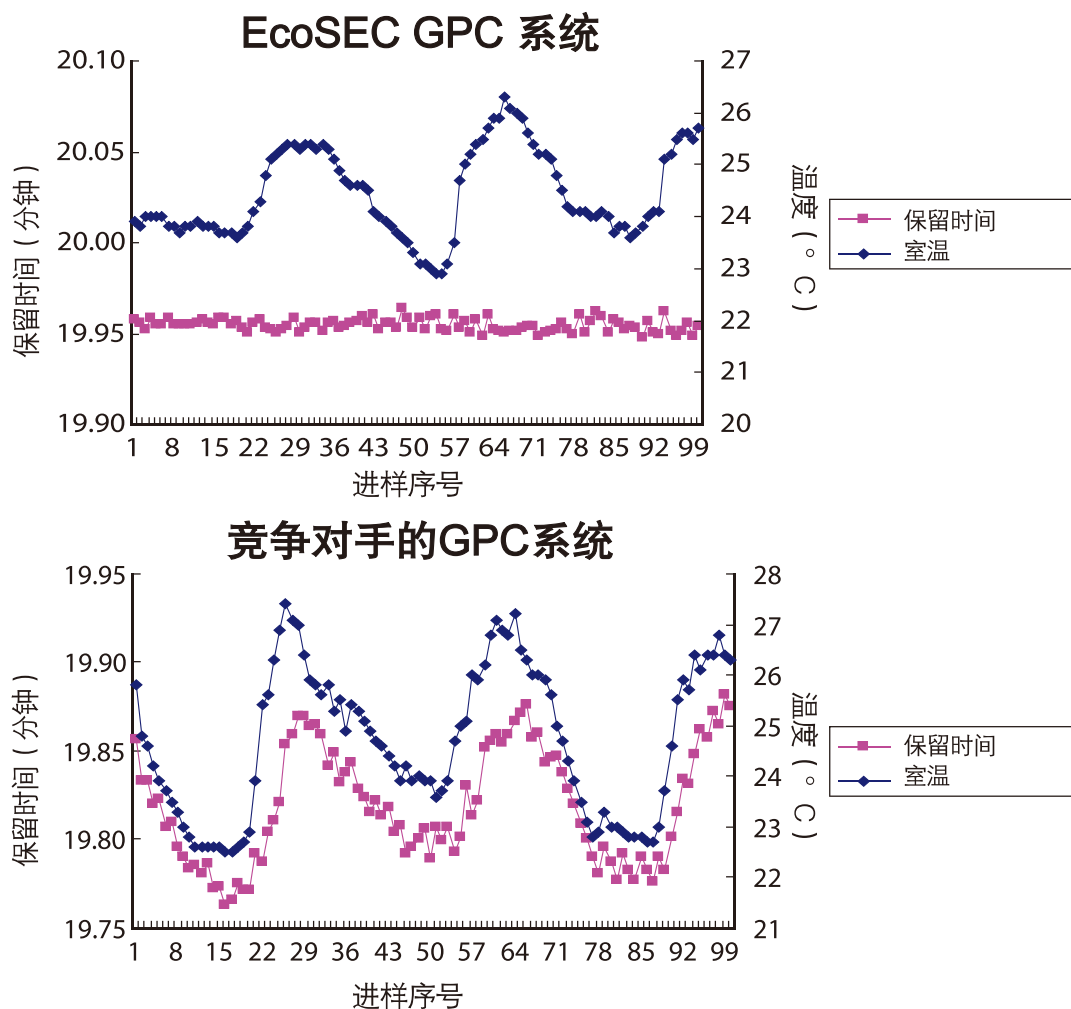
系统整体控温

保留时间的精度

为了考察实验室环境条件对流动相流量的影响,开展了以下研究,将EcoSEC GPC系统和常规GPC系统放置在一个环境实验室中,其内部的温度在23°C-26°C之间反复循环变化。在10小时内,对聚苯乙烯标准品进行了连续多达99次进样。对于每个仪器,测定最大峰值时的洗脱体积。测量数据如图8所示,EcoSEC GPC系统保留时间的漂移比常规GPC系统低大约20%。

该结果表明,EcoSEC GPC系统由于其先进的结构设计,在保留时间和分子量测定方面,都具有无以伦比的再现性。

图8. 环境温度变化下的流动相流量的再现性



Mw精度

平均分子量测定结果受环境变化和测量条件变化的影响。一般情况下, 这些变化是以下一个或多个因素作用的结果, 包括流速重复性, 基线漂移和进样重复性。除了控制色谱柱的温度外, TOSOH公司在EcoSEC GPC系统的泵和出入口管路增设了温度控制, 从而进一步提升了GPC的分析性能。

图9显示了EcoSEC GPC系统在重均分子量测定上的优势。

图9. Mw分析的可重复性

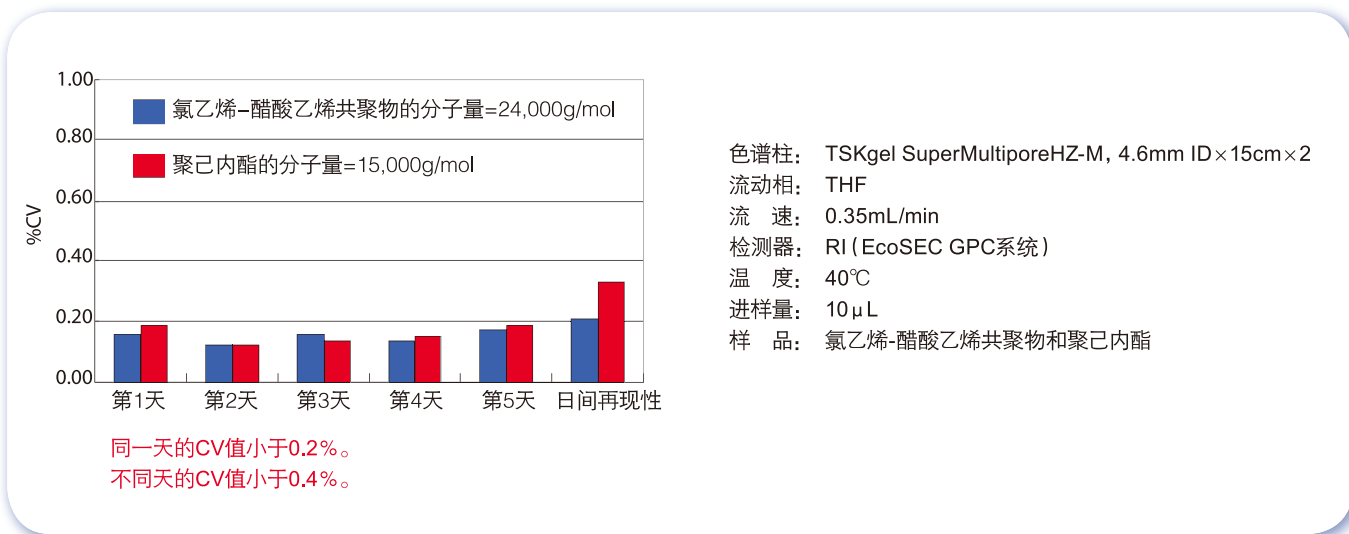
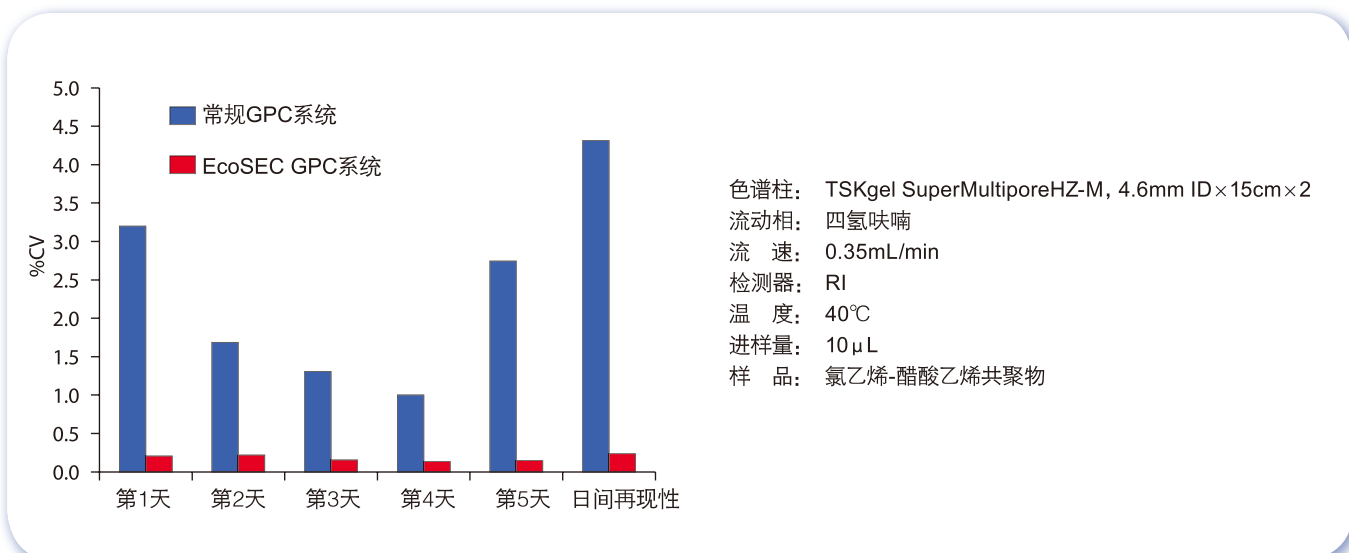


图10显示了在每天进样十次, 连续测试五天的条件下, EcoSEC GPC系统与常规GPC系统上Mw数据重复性的比较。可以看出EcoSEC GPC系统的重复性优于常规GPC系统的三倍。

图10. EcoSEC GPC系统和常规GPC系统上Mw重复性的比较

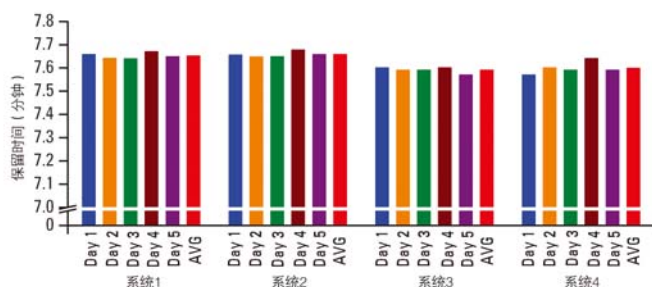


系统间的重复性

通常使用同一台仪器可以再现测定结果, 然而, 不论制造商是否相同, 当使用不同仪器时测定结果往往会有所不同。在可能影响GPC分析结果的系统特定因素中, 保留时间波动的影响尤为显著。

为了考察系统的重复性, 进行了以下研究。不同的操作者在四台不同的EcoSEC GPC系统上测定宽分布的氯乙烯-醋酸乙烯共聚物样品, 其结果如图11所示。EcoSEC GPC系统的高精度确保了不同仪器之间及不同天的测定结果变化极小。

图11. 日间再现性



色谱柱: TSKgel-M SuperMultiporeHZ, 4.6 mm ID×15cm×2
 流动相: THF
 流速: 0.35mL/min
 检测器: RI (EcoSEC GPC系统)
 温度: 40°C
 进样量: 10μL
 样品: 氯乙烯-醋酸乙烯共聚物

四台EcoSEC GPC系统, 4位操作者
 4套色谱柱, 4种条件, 同一地点

实验室间的再现性

为了考察不同测试地点之间数据的重复性, 进行了特定的循环实验, 在四个不同实验室的EcoSEC GPC系统上, 对同一个宽分布氯乙烯-醋酸乙烯共聚物样品进行测试, 结果显示于表1。

无论在不同的系统间还是实验室间, EcoSEC GPC系统均具有出众的数据重复性。所有分子量测定的变化系数都在1%以下。由于EcoSEC GPC系统具有较高的系统间重复性, 在一个地方开发出的测试方法, 例如研发实验室, 可以很好地应用到另一地方, 例如, 生产现场的质量控制实验室或者其他实验室。

表1. 实验室间的重复性

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)
实验室A	1.30×10^4	2.98×10^4	5.37×10^4
实验室B	1.37×10^4	2.99×10^4	5.43×10^4
实验室C	1.36×10^4	2.98×10^4	5.32×10^4
实验室D	1.37×10^4	3.02×10^4	5.41×10^4
平均	1.37×10^4	2.99×10^4	5.38×10^4
偏差	70	160	420
%CV	0.52	0.55	0.78

色谱柱: TSKgel SuperMultiporeHZ-M, 4.6mm ID×15cm×2
 流动相: THF
 流速: 0.35mL/min
 检测器: RI (EcoSEC GPC系统)
 温度: 40°C
 进样量: 10μL
 样品: 氯乙烯-醋酸乙烯共聚物

使用每台仪器测试数据的平均值 (n=10)。

四台EcoSEC GPC系统, 4位操作者
 4套色谱柱, 4种条件, 4个地点

快速切换色谱柱

柱切换阀

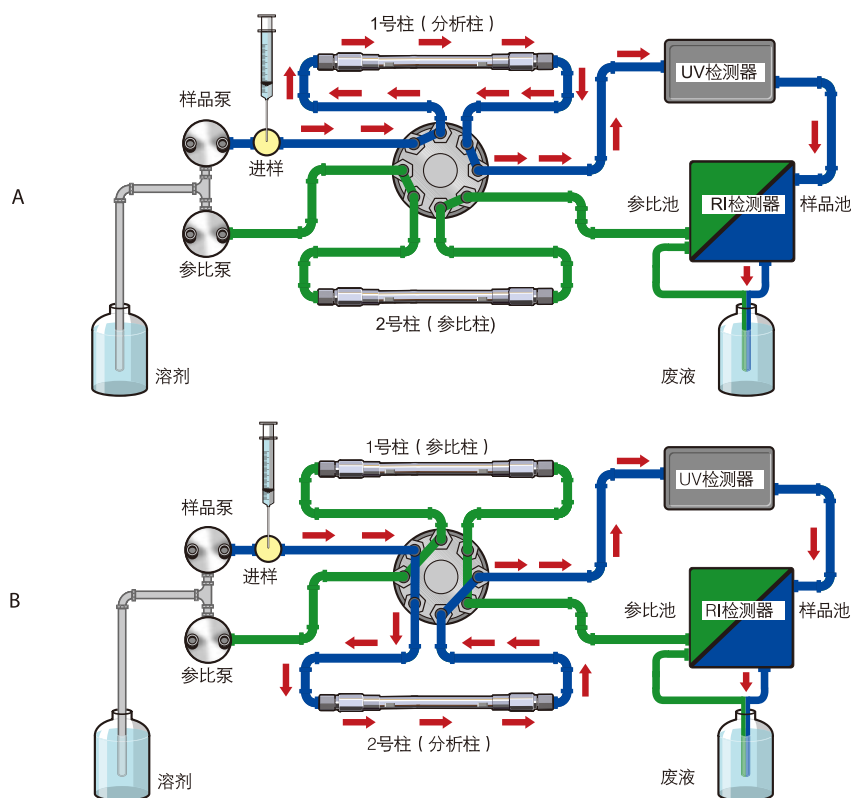
- 减少柱切换所需时间
- 低MM范围和高MM范围色谱柱之间的轻松切换
- 消除更换色谱柱引起的与温度相关的基线漂移



EcoSEC GPC系统配备两台泵：样品泵将样品和溶剂输送到分析柱，然后进入RI检测器的样品池，参比泵将溶剂（通过参比柱）输送到RI检测器的参比池。在系统上安装可选的柱切换阀，并用另一套分析柱替换参比柱，可以在平衡2号色谱柱的同时，使用1号色谱柱进行分析。需要改变色谱柱时，用切换阀执行色谱柱切换，2号柱就成为分析柱，而1号柱将切换到的RI检测器参比池所在的流路中（图12）。

采用柱切换阀可以在柱温箱保持关闭的情况下更换色谱柱，并且切换到的色谱柱已经充分平衡，使得基线迅速达到稳定。

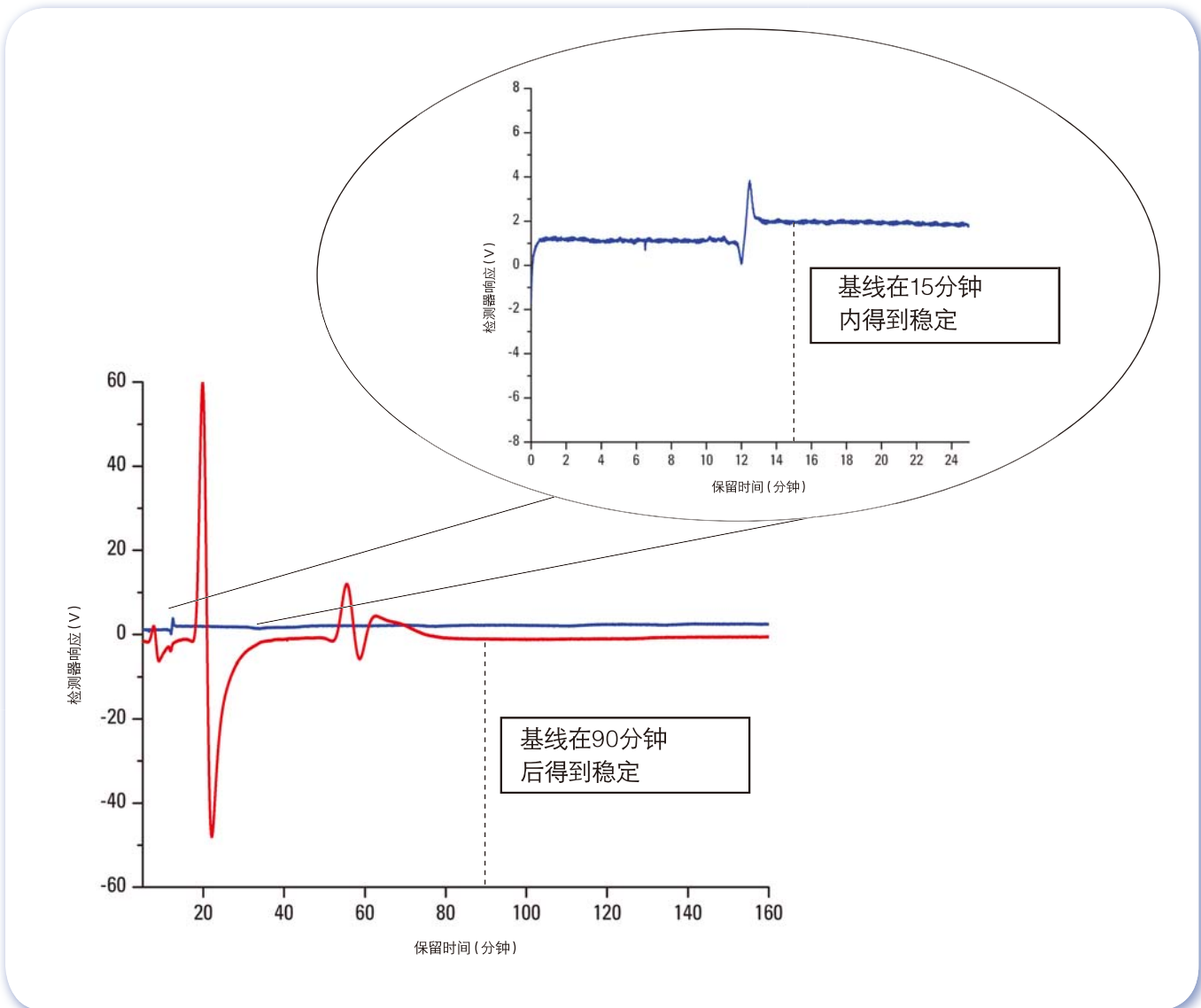
图12.A.) 1号柱作为分析柱的流路图, B.) 2号柱作为分析柱的流路图



使用和不使用柱切换阀时基线稳定时间的比较

在EcoSEC GPC系统上,当漂移信号在 1×10^{-7} RIU/h 及以下时,认为RI基线是稳定的(以THF为流动相,流速为1.0mL/min)。当一套新的色谱柱安装在EcoSEC GPC系统上,RI基线通常在启动后80-90分钟左右稳定。然而,当采用柱切换阀更换到一套新的色谱柱时,基线在启动15分钟后就可以稳定。(实验条件:THF, 35°C, 0.35mL/min, 在50%的流量下预热20分钟)。如图13所示,与手动更换色谱柱相比,当使用柱切换阀切换色谱柱时,基线达到稳定所需的时间可节约65-75分钟。

图13. 使用柱切换阀(蓝色)和不使用柱切换阀(红色)更换色谱柱至仪器平衡RI检测信号的对比

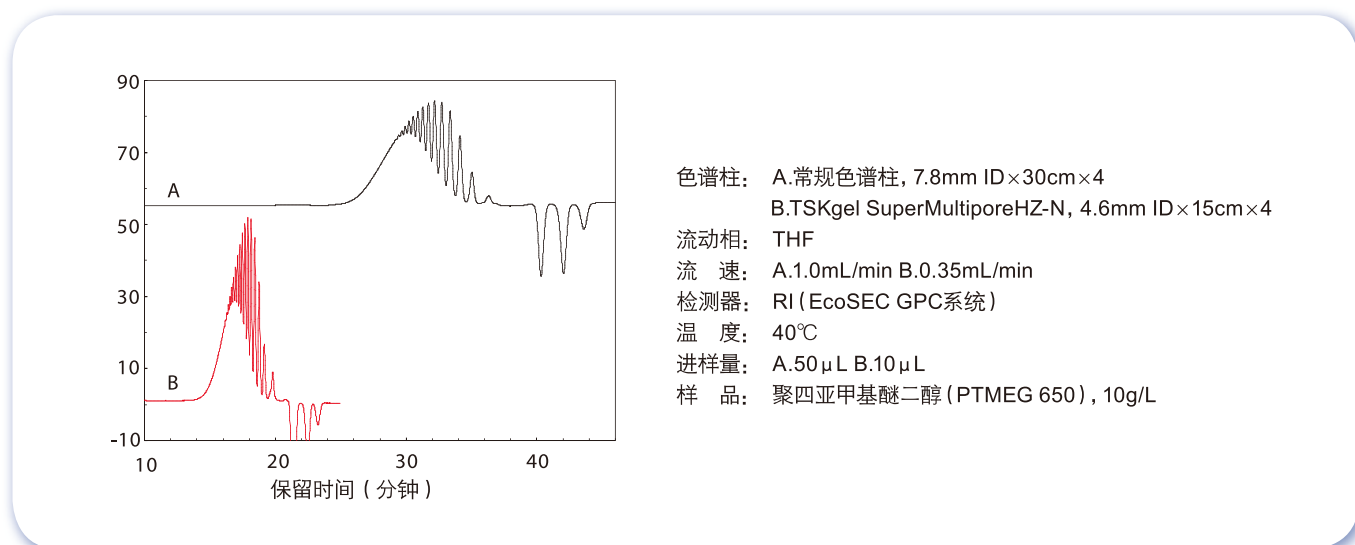


提高通量而降低溶剂消耗

为了充分发挥高效GPC色谱柱的性能优势,需要尽量减小柱外色谱峰展宽效应。在EcoSEC GPC系统的设计中充分考虑到尽量减小死体积,因而可以配合使用内径较小(4.6mm)且长度较短(15cm)的GPC色谱柱,如TSKgel SuperMultiporeHZ色谱柱。采用小冲程输液泵和池体积为2.5 μ L的RI检测器,特别在同时应用最新的色谱柱技术之后,EcoSEC GPC系统能够进行精准的分子量测定,

如图14所示,配合使用EcoSEC GPC系统时,TSKgel SuperMultiporeHZ-N (4.6mm ID \times 15cm) 色谱柱可以达到与常规色谱柱(7.8mm ID \times 30cm)相同的分离效果,而消耗的溶剂量仅六分之一。

图14. 半微量和常规GPC色谱柱的对比



EcoSEC GPC系统和半微量色谱柱的配合使用,在不降低分辨率的前提下,大大节约了溶剂消耗的相关成本,而同时又让样品处理量翻倍。如表2所示,对于要使用像六氟异丙醇这样的昂贵溶剂的实验,溶剂成本节约是非常可观的。

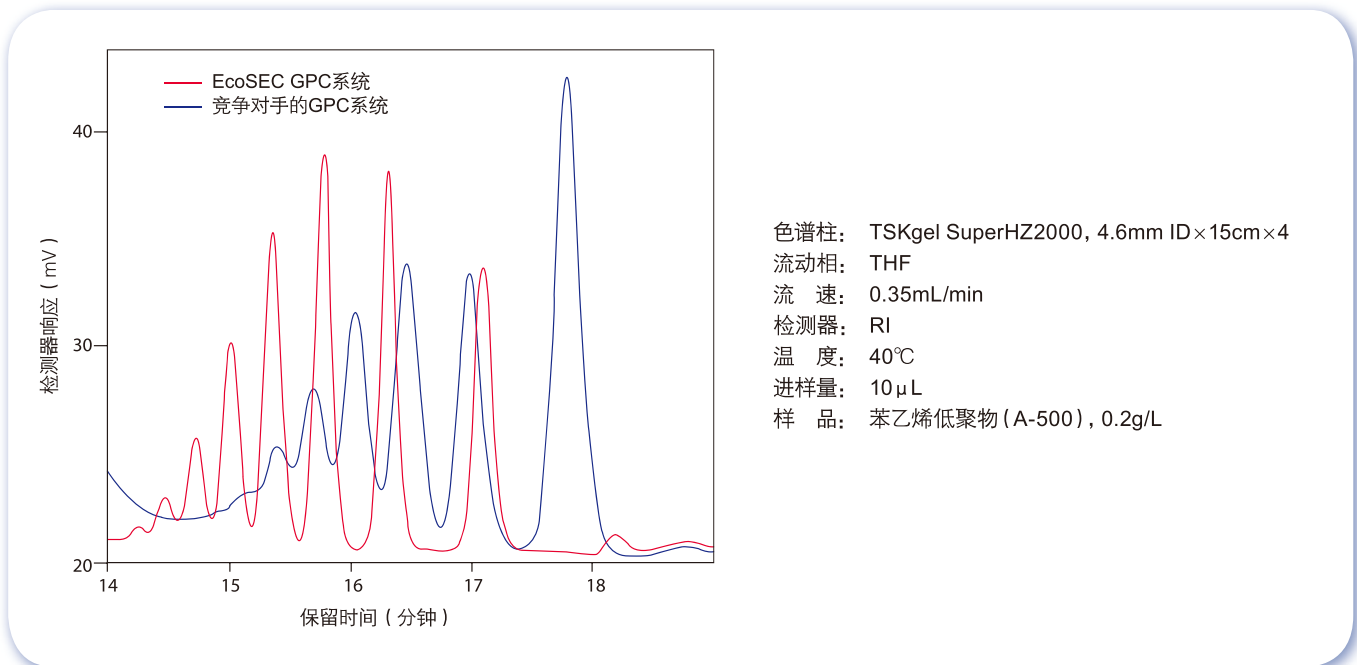
表2. 半微量色谱柱和EcoSEC GPC系统带来的每年溶剂成本节约量

溶剂	竞争对手的 GPC系统	EcoSEC GPC 系统	节约成本
氯仿 (\$17/L)	\$1,830	\$295	\$1,535
DMF* (\$25/L)	\$2,600	\$416	\$2,184
NMP* (\$30/L)	\$3,082	\$493	\$2,589
THF* (\$40/L)	\$4,160	\$666	\$3,494
HFIP* (\$1,000/L)	\$96,493	\$15,439	\$81,054

* DMF: 二甲基甲酰胺; NMP: N-甲基吡咯烷酮; THF: 四氢呋喃; HFIP: 六氟异丙醇

如图15所示,采用四根串联的TSKgel SuperHZ2000 GPC色谱柱在EcoSEC GPC系统和其他品牌的GPC系统上,对低聚物(A-500)进行分离。由于EcoSEC GPC系统先进的结构设计,可以进行更快的分析,而且分辨率也有所提高。

图15. 运行于EcoSEC GPC系统的半微量色谱柱和常规GPC系统的分辨率的比较



EcoSEC GPC 系统参数

泵	规格
流速	0.010mL/min至2.000mL/min, 增量为0.001mL/min
精度	±0.2%
最大压力	25MPa或3500psi
冲程体积	7.51μL
泵温箱	
温度范围	环境温+10° C至50° C
精度	±0.1°C
自动注射器	
进样量	1μL至1500μL, 增量为1μL
样品数量	100个2μL样品瓶
柱温箱	
温度范围	环境温度+10° C至60° C
色谱柱容量	7.8mm ID×30cm色谱柱×8支
精度	±0.02°C
RI检测器	
类型	Bryce (双流路型), 钨光源 (1.00-1.80 RI范围)
池体积	2.5μL
耐压	0.5MPa
噪音	2×10-9RI单位 (RIU)
漂移	1×10-7RIU/h (四氢呋喃, 1.0mL/min)
温度控制	关闭, 35° C, 40° C, 45° C
系统	
尺寸	680 (W) × 500 (D) × 550 (H) mm=2.2' × 1.6' × 1.8'
重量	95kg=210lbs
死体积	<20μL

功能强大的专用GPC软件

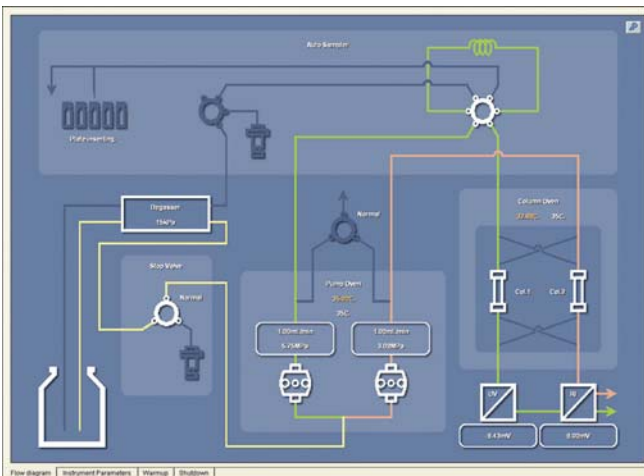
- 针对EcoSEC GPC系统开发的专用软件,可方便地进行系统控制和数据处理
- 可同时控制2台EcoSEC GPC系统
- 出色的数据处理和报告生成
- 数据处理功能完善;可分析来自两个检测器的数据
- 通过定时器可设定系统自动启动和关机

软件功能包括:

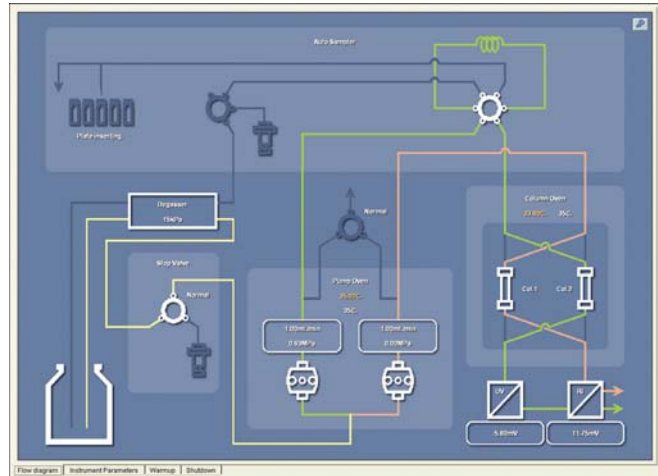
流路图

- 界面直观,可轻松地设定和修改各单元的运行条件

标准流路

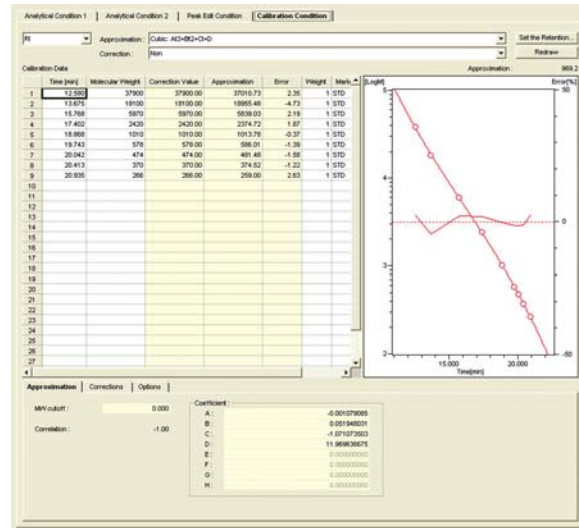


带柱切换阀的流路



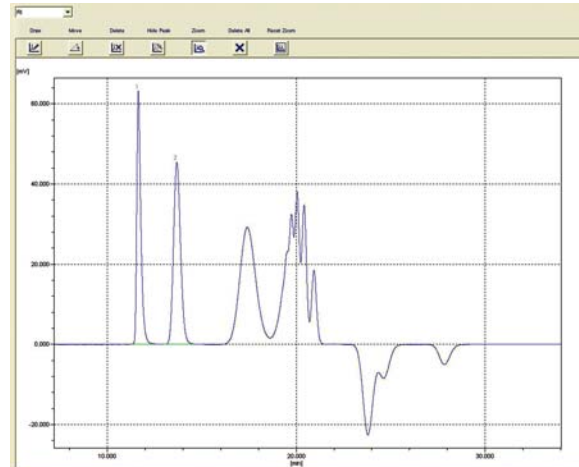
方法

- 包括基线操作在内的, 所有数据采集和峰积分的相关参数均保存在方法模板中
- 轻松点击一下就可以在校准曲线之间进行切换



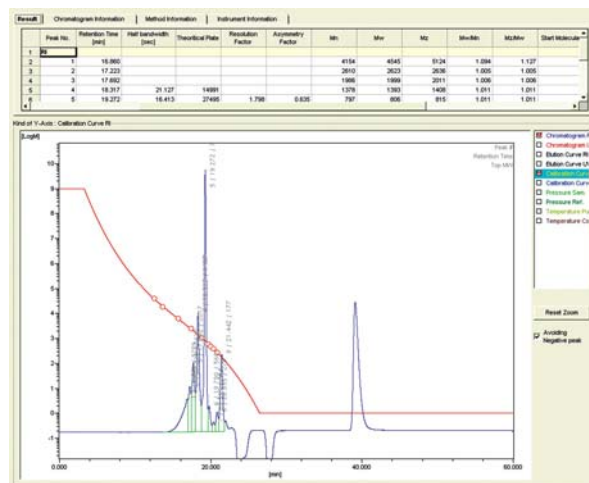
峰编辑

- 完善的色谱峰编辑功能, 用鼠标就可以方便地进行基线设定和分峰
- 自动峰编辑功能



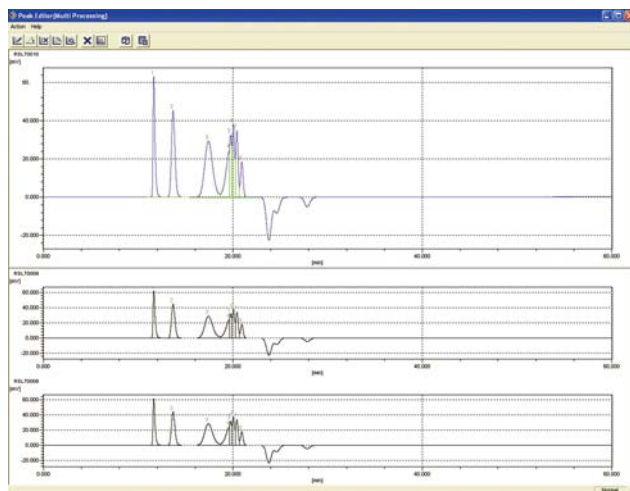
数据管理

- 可以快速查看色谱图、洗脱曲线、流速、压力和温度等数据



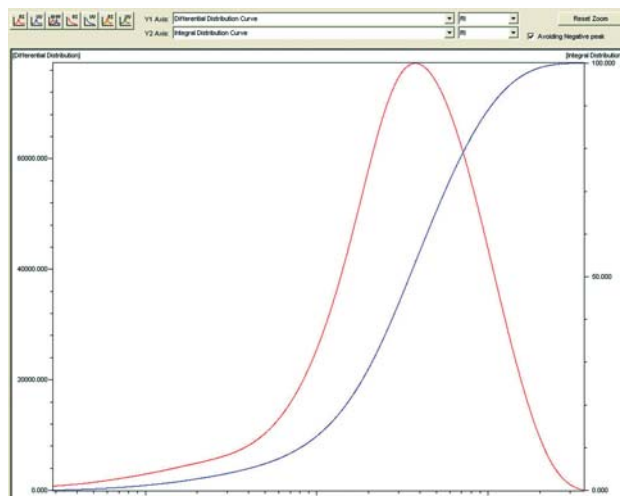
多重处理功能

- 可自动将确定的色谱峰检测和积分条件应用到选定的一组色谱图中
- 对相近的色谱图采用相同方式处理, 以增强数据重复性



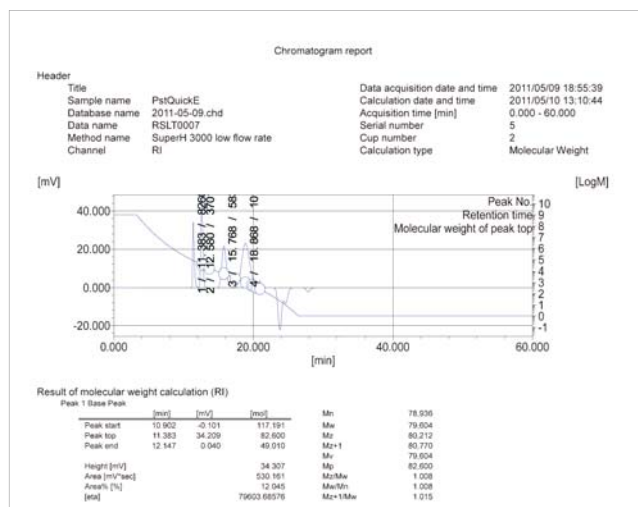
专门针对GPC的定量计算

- Mn、Mw及Mz分子量分布平均值
- 自动绘制积分和微分分子量分布曲线



报告生成

- 包含大量嵌入式报告
- 根据需求可定制的报告模板
- 轻松地将数据输出到Word或PDF文件



软件参数

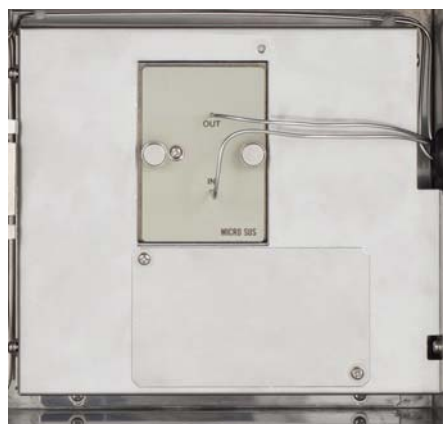
特征	说明
软件	CD-ROM形式提供
数据采集	2-通道 (RI, UV) /1-系统USB连接
采集时间	0.0至999.9分钟
采集间隔	50ms或以上 (增量为10ms) 上限: 1000ms
校准曲线逼近	<ul style="list-style-type: none"> • 一次方程 • 三次方程 • 三次方程+双曲线 • 五次方程 • 七次方程 • 七次方程 (奇数幂) • 七次方程 (奇数幂) +双曲线
校准曲线校正	<ul style="list-style-type: none"> • Mark-Houwink • Q因子 • 聚合度 • USP
专门针对GPC的定量计算	<ul style="list-style-type: none"> • 分子量平均值 (Mn、Mw及Mz) • 多分散指数 (PDI) • 积分/微分分子量分布 • 浓度比
特殊计算功能	<ul style="list-style-type: none"> • 内部标准校正功能 • 共聚物分析 • 针对指定区域的分子量计算 • 计算范围说明 • 滞后时间校正
色谱柱检测	<ul style="list-style-type: none"> • 理论塔板数 • 分辨率 • 对称因子 • 半峰宽
计算标准	<ul style="list-style-type: none"> • ASTM® • DIN® • USP • JIS • JP • ISO 16014 • Tosoh 标准
美国食品及药物管理局联邦法规第21章第11条 (FDA 21 CFR Part 11)	软件验证、通过用户ID和密码进行的身验证、登录登出记录和审查跟踪
预热和关机定时器	<ul style="list-style-type: none"> • 每日 • 每周
RI和UV检测器信号自动归零	可选功能, 在每次进样前执行

EcoSEC GPC 系统标准配置

- EcoSEC GPC系统 (内置双流路RI检测器)
- EcoSEC GPC工作站软件
- 可选2-通道柱切换阀 (见第12页)
- 可选UV检测器

UV检测器

- 波长范围; 195–350nm
- 半微量流通池 (2 μ L)
- 出厂预装选项



可选部件UV检测器波长可以根据需要自行设定 (195至350nm), 检测器管路和电子器件经过优化, 以配合使用半微量色谱柱。池体积减小至2 μ L, 最短时间常数为0.5秒。

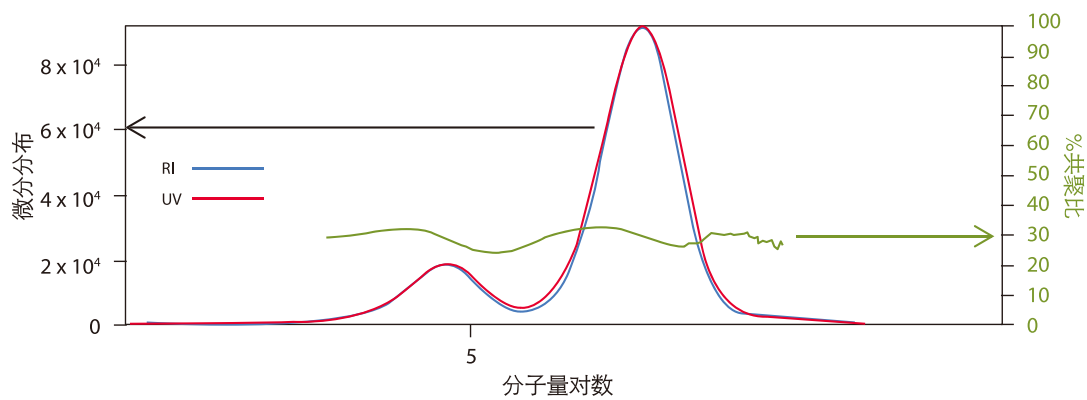
UV检测器规格

UV检测器	规格
系统	双光束, 单流通池
光源	氘灯
波长范围	195nm至350nm
波长精度	± 2 nm
响应	0.5、1.0、3.0秒
漂移	3×10^{-4} AU/h (254nm, 池中空气, 响应: 1.0s)
噪音	2.5×10^{-5} AU/h (254nm, 池中空气, 响应: 1.0s)
流通池体积	2 μ L
重量	7 kg

共聚物分析

当共聚物包含两个组分，其中一个组分具有UV吸收，另一个不具有UV吸收时，使用安装RI和UV双检测器的EcoSEC GPC系统可测定该共聚物的结构组成。前提条件是至少有一个已知组成比的共聚物，用来创建共聚物校准曲线。最后得到待测共聚物每一个确定分子量组分的共聚比。如图1所示，可通过EcoSEC GPC工作站软件得到与色谱图对应的共聚比曲线。通过对检测器间延迟体积进行校正，可以创建并使用独立的UV和RI校准曲线。

图1. 聚苯乙烯-b-聚丁烯共聚物分析



色谱柱: TSKgel SuperMultiporeHZ-M, 4.6mm ID×15cm×2
 流动相: THF
 流速: 0.35mL/min
 检测器: RI, UV @ 254nm (EcoSEC GPC系统)
 温度: 40°C
 进样量: 10 μL
 样品: PS-b-PB, 0.2wt%

甜菜果胶

美国农业部农业研究局东部地区研究中心乳制品和功能性食品研究组的成员对甜菜果胶 (SBP) 的详细表征感兴趣, 因为这种表征有可能用于生产工业产品, 如, 在食品体系中作为一种乳化剂。利用带有一个内部双流路RI检测器和UV检测器的, 与多角度光散射 (MALS)、准弹性光散射 (QELS) 以及差分粘度测定 (VISC) 相结合的EcoSEC GPC系统实施了SBP表征。

实验结果如表1所示。测定SBP的重均分子量约为 1.1×10^6 g/mol, 而且测出的值在四个浓度敏感检测器 (UV @ 310、278及250nm, 以及RI) 之间的差异不到7%。将外部检测器加入到EcoSEC GPC系统, 就可以用与校准物无关的方式来测定SBP的摩尔质量, 还可以测定几个尺寸参数 (R_G 和 R_H), 以及特性粘度, 同样如表1所示。

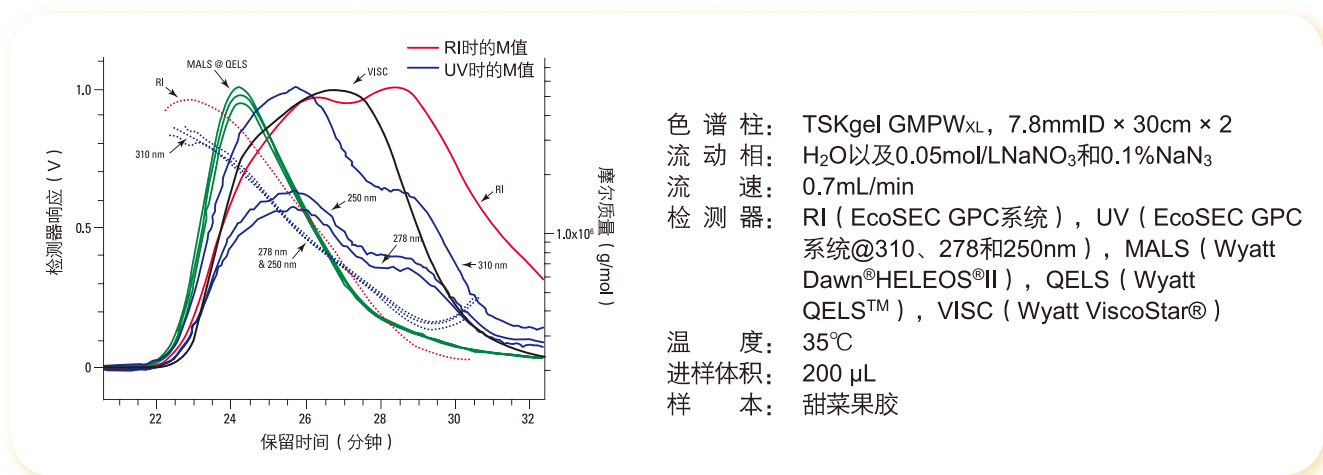
表1. 测量SBP的摩尔质量、 R_G 、 R_H , 以及特性粘度

	检测方法			
	RI	UV@250nm	UV@278nm	UV@310nm
M_w (g/mol) ^a	$1.098 \times 10^6 \pm 0.003b \times 10^6$	$1.097 \times 10^6 \pm 0.004 \times 10^6$	$1.147 \times 10^6 \pm 0.004 \times 10^6$	$1.187 \times 10^6 \pm 0.002 \times 10^6$
$R_{G,z}$ (nm) ^a	43 ± 1	43 ± 1	45 ± 1	42 ± 1
$R_{H,z}$ (nm) ^c	53 ± 1	43 ± 1	43 ± 1	44 ± 1
$[\eta]_w$ (dL/g)	3.5 ± 0.1	3.4 ± 0.1	3.5 ± 0.1	3.5 ± 0.1

^a 利用MALS; ^b 标准偏差; ^c 利用QELS

图1所示为单个检测器监测到的SBP的色谱图。根据四个浓度敏感检测器的测量, SBP的洗脱图显示出明显的双峰分布。SBP的摩尔质量多分散性的证据如图1所示, SBP的摩尔质量随着洗脱体积增加而以数量级下降。同样需要注意的是, 如果将四个浓度敏感检测器的摩尔质量分布进行对比, 则在洗脱体积较小时SBP的摩尔质量较大, 而在洗脱体积较大时SBP的摩尔质量较小, 这一点在采用RI检测器时比采用UV检测器时更为明显。各种检测方法之间在摩尔质量上的区别表明, 较大摩尔质量的颗粒比起较小摩尔质量的颗粒具有与其相关联的较少的UV吸收分子。

图1: 甜菜果胶的洗脱图



†本出版物中提及商品名称或商品的目的仅为提供特定信息, 并不意味着美国农业部的推荐或认可。

质量控制程序

GPC的最常见的功用之一是，利用色谱峰位置校准，测定摩尔质量平均值和聚合物分布，其中色谱峰位置校准涉及已知摩尔质量的聚苯乙烯标准，并涉及针对质量控制程序的化学特性。对于聚合物制造来说，必不可少的一点是区分产品的“良”和“差”的批次，因为不同批次之间摩尔质量平均值和分布的差异可能导致聚合物的最终使用性能（如拉伸强度、伸长率、脆性等）的改变。EcoSEC GPC系统目前用于大量的质量控制实验室，用以通过监控摩尔质量平均值和GPC洗脱图，从而区分产品的“良”和“差”的批次。

图2所示一例为，EcoSEC GPC系统如何用于区分相同聚合物的两个批次。标记为“良”的样品表示最终应用时性能处于或优于标准水平的批次，而标记为“差”的样品则在同样的最终应用时显示出的性能低于标准水平。“良”和“差”的样品的RI和UV GPC洗脱图的重叠显示出，这两种样品是彼此明显不同的。“良”的样品比“差”的样品的保留时间更短。保留时间上的不同表明，“良”的样品比“差”的样品的聚合尺寸更大。另外，表2的“良”和“差”的样品的摩尔质量平均值和多分散指数（PDI）提供证据表明，聚合物的两个批次是彼此明显不同的。“良”的样品比“差”的样品具有更大的摩尔质量平均值 M_n 、 M_w 和 M_z 。关于“良”和“差”的样品之间的差异，GPC洗脱图和摩尔质量平均值提供了非常重要的信息。

图2：通过RI（红色）和UV（蓝色）监测的产品的“良”和“差”的批次的GPC洗脱图

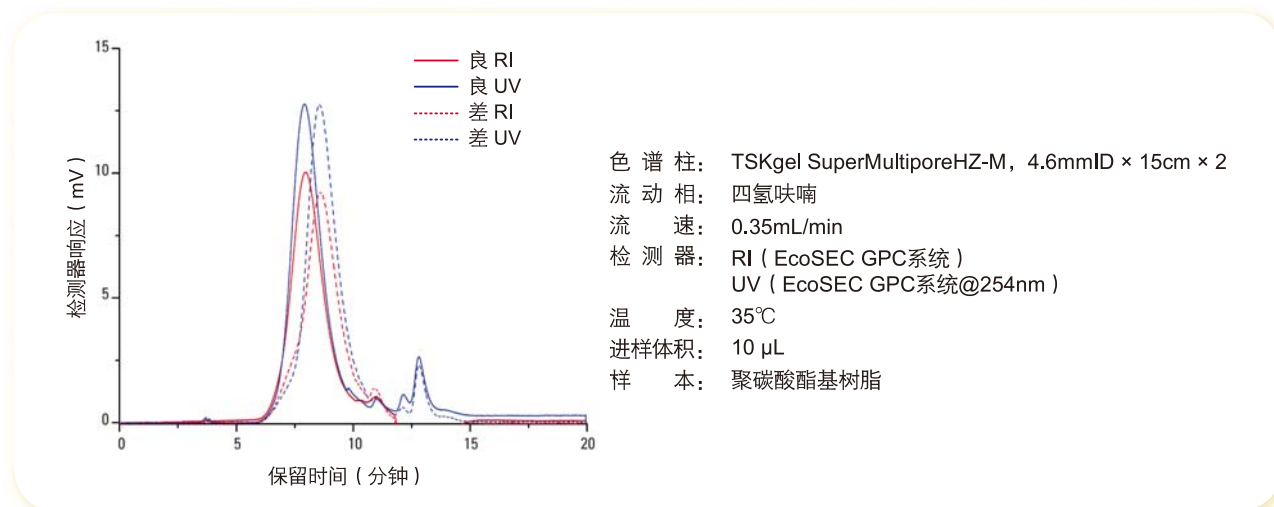


表2：产品的“良”和“差”的批次摩尔质量平均值和多分散指数

样品 (检测方法)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI ^a
“良” (RI)	$1.100 \times 10^4 \pm 335b$	$5.199 \times 10^4 \pm 752$	$1.339 \times 10^5 \pm 3,072$	4.73 ± 0.08
“良” (UV)	$1.123 \times 10^4 \pm 333$	$4.367 \times 10^4 \pm 402$	$1.064 \times 10^5 \pm 1,698$	3.89 ± 0.09
“差” (RI)	$6,064 \pm 35$	$3.036 \times 10^4 \pm 260$	$1.259 \times 10^5 \pm 1,465$	5.01 ± 0.02
“差” (UV)	$5,364 \pm 38$	$2.162 \times 10^4 \pm 120$	$9.635 \times 10^4 \pm 1,154$	4.03 ± 0.02

^a $PDI = M_w/M_n$; ^b 来自六次注射的标准偏差

合成橡胶

天然和合成橡胶是许多应用领域（如服装、汽车、玩具、火器等）的关键组分。目前，合成橡胶占全世界所有橡胶消耗量的75%。由于合成橡胶和合成橡胶产品的消耗量很高，关键就要了解摩尔质量的平均值和分布，还有与聚合尺寸有关的信息，因为这些理化性质直接影响既定产品的最终使用性能。带有双流路RI检测器的EcoSEC GPC系统被连接到了一系列外部检测器，即多角度光散射（MALS）和差分粘度测定（VISC），以基于通过三种独立模式获得的摩尔质量平均值而实施合成橡胶表征：（1）聚苯乙烯相对校准曲线（RI），（2）绝对摩尔质量（MALS），以及（3）通用校准曲线（VISC）。

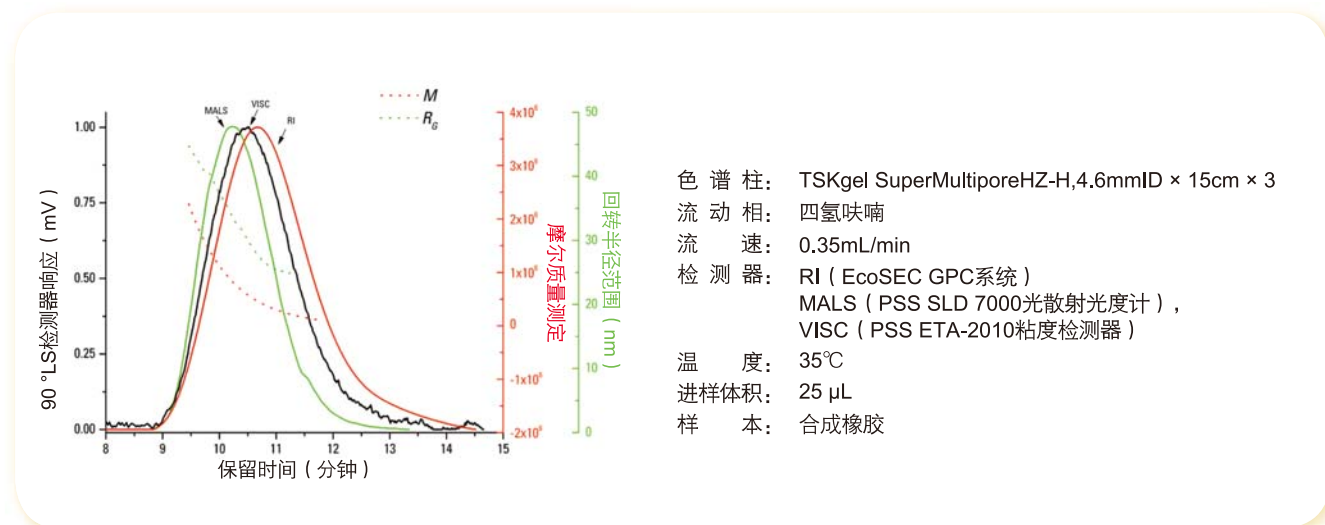
通过所述三种模式获得的摩尔质量平均值如表3所示。通常情况下，预计这三种模式将针对摩尔质量平均值和摩尔质量分布提供不同的值。校准物相关的校准值取决于标准和未知物的化学特性和结构，光散射值本质上是绝对的，不受溶剂和温度条件的影响，通用校准值不受化学特性和结构的影响，但取决于溶剂和温度条件。通过三个探测器的GPC设定，可以测定回转半径， $R_G=33\pm 1\text{nm}$ 。图3所示为单个检测器监测到的合成橡胶的色谱图。图3中可以看到合成橡胶的摩尔质量和粒度多分散性，摩尔质量和回转半径 R_G 随着洗脱体积的增加而下降。

表3.通过RI、MALS和VISC获得的合成聚合物的摩尔质量平均值和多分散指数

检测方法	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI^a
RI	1.185×10^5 $\pm 0.006b \times 10^5$	4.265×10^5 $\pm 0.031 \times 10^5$	7.657×10^5 $\pm 0.024 \times 10^5$	3.60 ± 0.04
MALS	1.327×10^5 $\pm 0.329 \times 10^5$	4.800×10^5 $\pm 0.609 \times 10^5$	9.387×10^5 $\pm 0.441 \times 10^5$	3.62 ± 0.18
VISC	1.082×10^5 $\pm 0.341 \times 10^5$	4.285×10^5 $\pm 0.337 \times 10^5$	9.094×10^5 $\pm 0.521 \times 10^5$	3.96 ± 0.15

^a $PDI=M_w/M_n$; ^b 来自六次注射的标准偏差

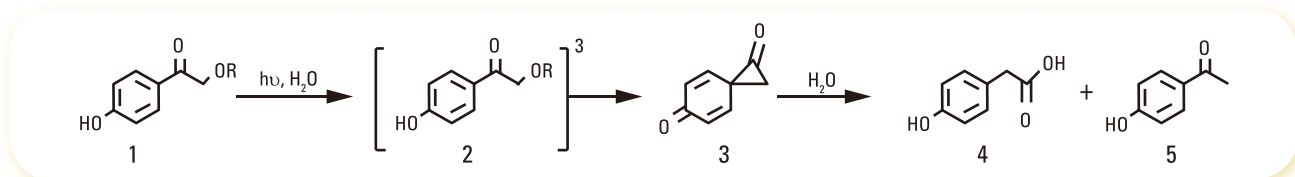
图3.合成橡胶的GPC洗脱图



光降解聚合物降解分析

由于需要既能光降解又能生物降解的聚合物，Abraham Joy博士和他在阿克伦大学的同事基于烷氧基苯甲酰甲基光敏部分开发了聚碳酸酯材料。¹这种新型聚合物在机械上牢固，可生物降解，而且在没有光的情况下在高温下稳定，可应用于受控的药物释放装置、眼植入剂以及皮肤贴片。辐射时，光敏部分经过Favorski型重排，产生两个主要产品，即苯乙酸衍生物和减少的苯乙酮（图4）。²

图4. 羟基苯甲酰甲基酯的光重排机制



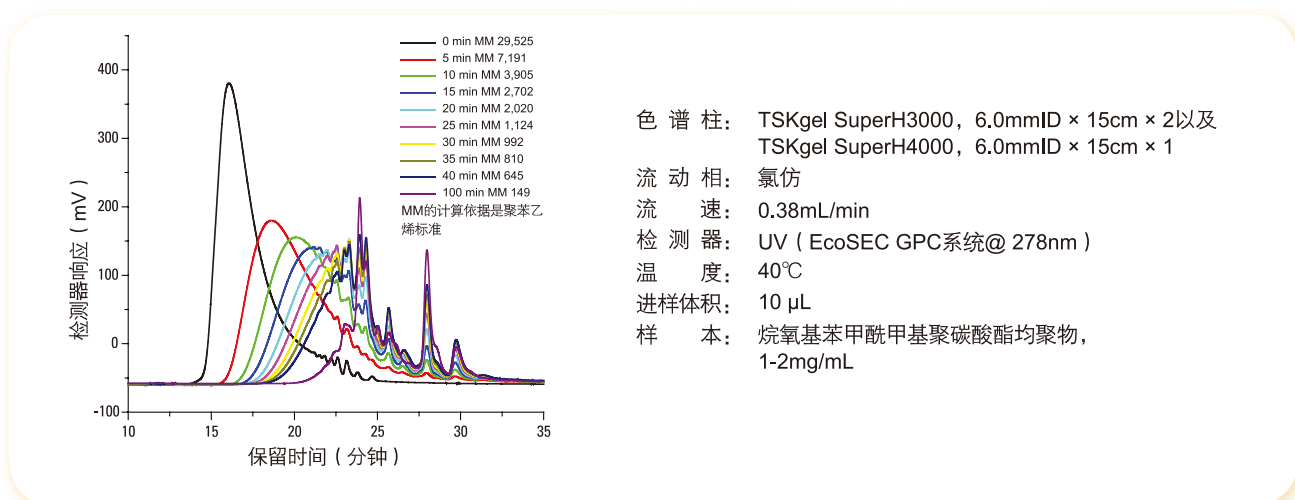
EcoSEC GPC系统被用于测定基于烷氧基苯甲酰甲基的聚碳酸酯均聚物、5% PEG共聚物以及10% PEG共聚物的聚苯乙烯相对摩尔质量平均值 (M_n 和 M_w) 以及多分散指数 (PDI)，全部如表4所示。5% PEG和10% PEG共聚物的PDI比所述均聚物的PDI小，因为PEG聚合物被分级两次，而所述均聚物只被分级一次。

表4. 均聚物和共聚物的摩尔质量分布和多分散指数

组分	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
均聚物	1.29×10^4	2.95×10^4	2.3
5%PEG	2.27×10^4	2.63×10^4	1.2
10%PEG	8,810	1.04×10^4	1.2

通过在300nm的Rayonet反应器中照射氯仿中的聚合物，研究了均聚物和共聚物的光降解作用。图5所示为GPC跟踪情况，这些跟踪情况显示了与时间有关的降解，5分钟内的照射让平均摩尔质量减少了75%随后的分析（数据未显示）表明，所有聚合物有相似的降解情况。

图5. 显示基于烷氧基苯甲酰甲基的聚碳酸酯均聚物的摩尔质量 (M_w) 随着照射时间增加而减少的GPC跟踪情况



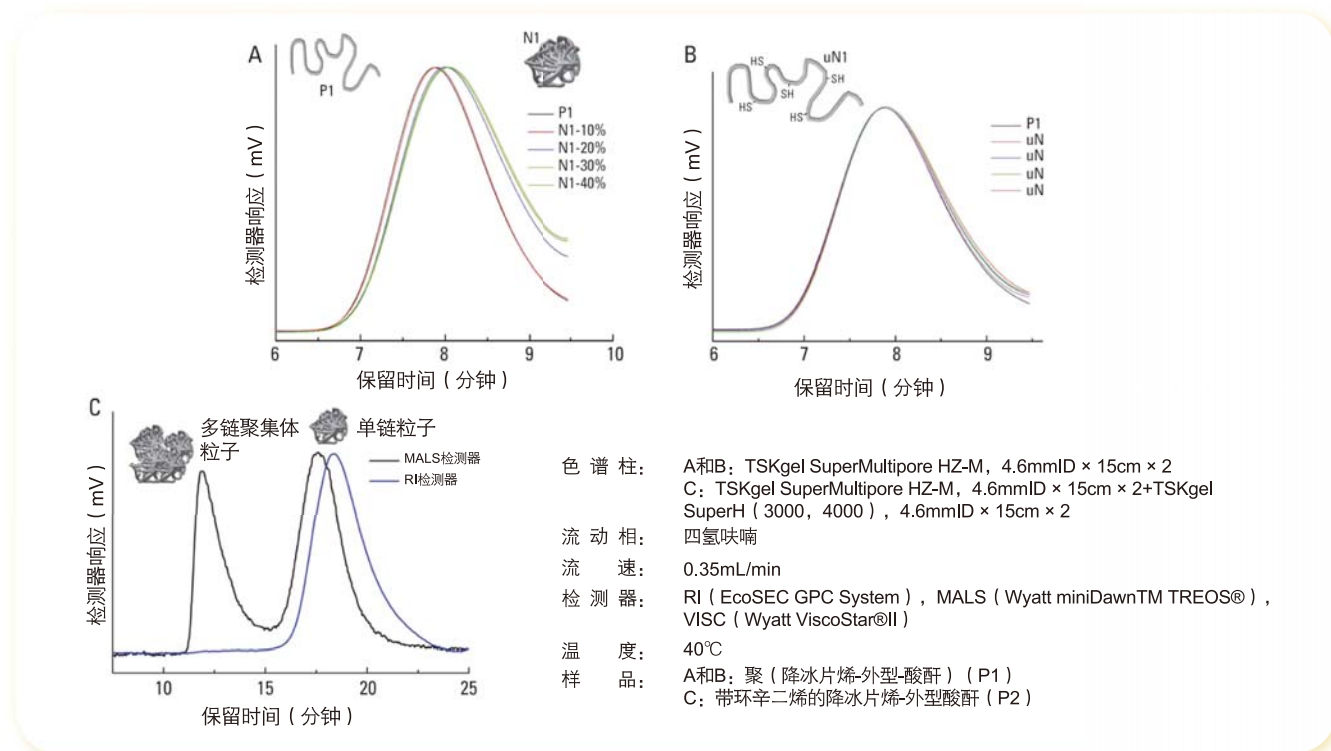
¹Sun, S.; Chamsaz, E. A.; Joy, A. Macro Lett., 2012, 1 (10), 1184–1188. ²Givens, R. S.; Heger, D.; Hellrung, B.; Kamdzhilov, Y.; Mac, M.; Conrad, P. G.; Cope, E.; Lee, J. I.; Mata-Segreda, J. F.; Schowen, R. L.; Wirz, J. J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 3307-3309.

单链聚合物纳米粒子

Erik Berda博士在新罕布什尔大学的研究小组正在研究单链聚合物纳米粒子 (SCNPs) 的制备和表征, 其中所述纳米粒子可以可逆地, 通过分子内二硫键交联的形成和裂解达到线圈到粒子的转换。Berda博士的研究小组在他们的初始研究中, 使用第三代Grubbs催化剂作为一种引发剂, 通过ROMP合成了聚(降冰片烯-外型-酸酐) (P1), 而且通过改变加入的双官能团交联剂的量, 从而控制了纳米粒子 (N1) 形成期间发生的塌缩的程度。然后使用带有双流路RI的EcoSEC GPC系统, 通过聚苯乙烯相对摩尔质量平均值, 实现了对线圈到粒子的转换的表征。图6A所示为在不同程度的分子内交联之后针对P1及其对应N1的一系列GPC跟踪情况。正如预期的那样, 随着分子内交联反应的进行, 观察到了GPC保留时间有所增加。这是因为线圈塌缩时发生的水动力体积的减小。一旦通过GPC保留时间确认了多条链折叠到SCNP (单链聚合物纳米粒子), 则引入二硫苏糖醇以展开N1的折叠, 使其变回原来的构象。通过缩短的GPC保留时间同样可以确认从粒子到线圈的转换, 这表示水动力体积的增加, 如图6B所示。

Berda博士的研究小组为了补充他们的初始研究, 合成了第二聚合物, 即带环辛二烯 (COD) 的降冰片烯-外型-酸酐 (P2), 以通过带三种检测器的GPC实施表征。为了实施P2的表征, 带有双流路RI的EcoSEC GPC系统与多角度光散射 (MALS) 和差分粘度测定 (VISC) 相结合。通过测定单链和多链表现之间的差异, 突出了带三种检测器的GPC系统的有效性。如图6C所示, 当用稍微过量的交联剂以促进分子间耦合, 从而扩展分子内交联反应时, MALS和RI跟踪情况有重叠。RI检测器显示了单峰, 这可以归因于单链粒子, 而MALS检测器显示了强度几乎相等的双峰。较晚的洗脱MALS峰对应于单链粒子, 而较早的洗脱峰则对应于多链聚集体粒子, 多链聚集体粒子以可忽略不计的浓度存在, 如RI检测器所示。针对此特定的样品分析, 如果是单检测器GPC, 就不能显示较大聚集体的存在。

图6.单链聚合物纳米粒子



³Tuten, B.T.; Chao, D.; Lyon C.K.; Berda, E.B. Polym. Chem. 2012, 3, 3068-3071.

六氟异丙醇 (HFIP) 的再现性

Li Jia博士和其在阿克伦大学的同事正在研究不同合成路线，以用交替嵌段结构来形成类肽聚合物。需要高度可再现的数据以从不同的合成路线中获得不明显的摩尔质量分布趋势。EcoSEC GPC系统以及一套TSKgel混合充填柱被成功用于在15分钟以内以六氟异丙醇 (HFIP) 为流动相，获取Jia博士的一系列嵌段聚- β -烷基氮杂环的高品质摩尔质量分布 (MMD) 数据。

如表5所示，与先前针对HFIP中聚酰胺报告的值相比，百分比标准偏差要低10多倍。⁴多分散指数 (PDI) 百分比相对标准偏差的范围从0.1%到0.5%，允许在三个有效数字以内报告PDI。由于EcoSEC GPC系统的高精密度，可以进行聚合反应的详细研究。

表5.三次连续注射的平均值以及百分比相对标准偏差

样品 ^a	M_n^b (g/mol)		M_w^b (g/mol)		PDI ^b	
	平均值	相对标准偏差	平均值	相对标准偏差	平均值	相对标准偏差
(A) 10 (B) 40	$2.65 \times 10^4 \pm 10$	0.04%	$3.03 \times 10^4 \pm 30$	0.11%	1.14 ± 0.01	0.09%
(A) 60 (B) 20	$3.33 \times 10^4 \pm 170$	0.52%	$4.07 \times 10^4 \pm 28$	0.07%	1.22 ± 0.01	0.50%
(A) 40 (B) 40	$4.87 \times 10^4 \pm 220$	0.45%	$6.09 \times 10^4 \pm 160$	0.26%	1.25 ± 0.01	0.10%
(C) 40	$3.01 \times 10^4 \pm 50$	0.18%	$3.64 \times 10^4 \pm 140$	0.37%	1.21 ± 0.01	0.39%

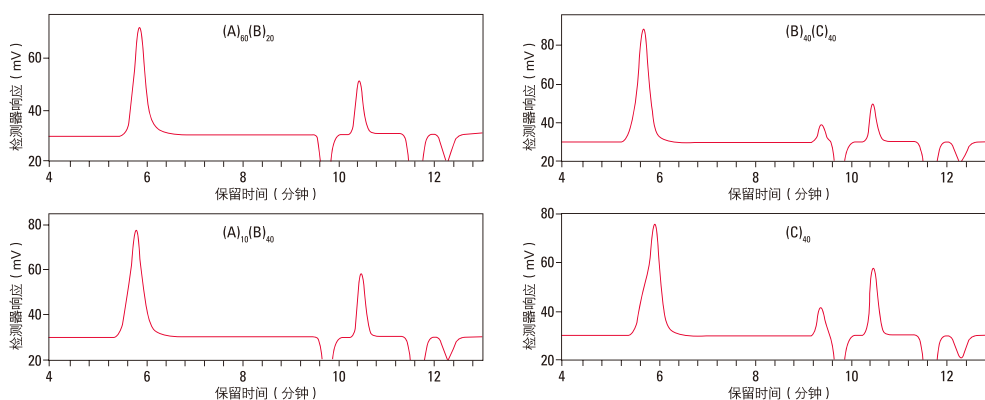
^a.嵌段长度由Jia博士通过独立测量测出。嵌段A、B和C的化学组份将由L.Jia发表。

^b.摩尔质量数据从PMMA校准曲线中获得。表中所给的摩尔质量平均值为每个样品三次连续注射的平均值。基于嵌段长度，MMD被显著高估。

图7所示为，利用两根TSKgel GMHHR-M, 5 μ m, 4.6mmID \times 15cm的色谱柱而运行于EcoSEC GPC系统的4个聚- β -烷基氮杂环样品的样品色谱图。样品剖面显示极微小的拖尾，没有基线漂移，这可以获得常规系统不能提供的高精密度数据。除 (C) 40以外的所有样品均含有几乎对称的、狭窄的聚合物剖面，洗脱时间约6分钟。

(C) 40中看到的肩显示了样品中的另一类高MM聚合物组分

图7.聚- β -烷基氮杂环样品



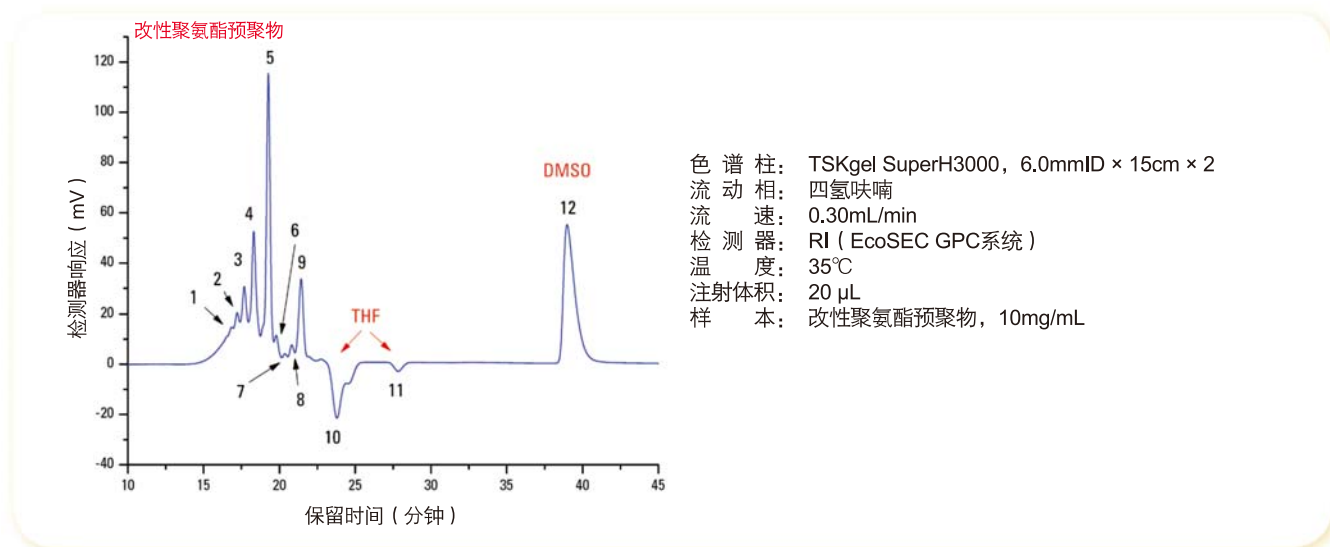
色 谱 柱: TSKgel GMHHR-M, 5 μ m, 4.6mmID \times 15cm \times 2, 填充HFIP
流 动 相: HFIP含5mmol/L 三氟乙酸钠
流 速: 0.35mL/min
检 测 器: RI (EcoSEC GPC系统)
温 度: 40 $^{\circ}$ C
进 样 体 积: 10 μ L
样 品: 聚- β -烷基氮杂环样品精选品

⁴Robert, E. C.; Bruessau, R.; Dubois, J.; Jacques, B.; Meijerink, N.; Nguyen, T. Q.; Niehaus, D. E.; Tobisch, W. A. Pure Appl. Chem. 2004, 76,2009–2025.

改性聚氨酯预聚物分析

EcoSEC GPC系统被用于分析带有残余DMSO（二甲基亚砜）的异氰酸酯改性聚氨酯预聚物。如图8所示，通过GPC的样品分离得到十个色谱正峰和两个色谱负峰。前九个色谱峰对应于改性聚氨酯预聚物的组分，而两个色谱负峰表示溶剂THF。最后一个洗脱峰是存在于样品中的残留DMSO导致的，因其在色谱柱的空体积之后洗脱，所以由非SEC保留机制而得到保留。

图8.改性聚氨酯预聚物样品



通过聚苯乙烯相对校准曲线测定了样品的摩尔质量平均值 M_n 、 M_w 和 M_z ，如表6所示。研究发现，该样品的重均分子量 M_w 范围为4199至178g/mol。整个样品的如表6所示的多分散指数（PDI）（如第1至9个色谱峰）为2.26，而聚氨酯预聚物的单个组分的PDI值范围为1.01至1.09。从PDI值可以得出结论，在摩尔质量方面，总体来说样品是多分散性的，但样品内九个可见组分在摩尔质量方面实际上是单分散的。

表6: 0.3mL/min时THF中改性聚氨酯预聚物的摩尔质量平均值和多分散指数

色谱峰	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI ^a
1	4199 ± 46 ^b	4,606 ± 67	5,214 ± 109	1.09 ± 0.01
2	2,643 ± 19	2,655 ± 18	2,667 ± 18	1.01 ± 0.01
3	2,011 ± 16	2,024 ± 16	2,038 ± 16	1.01 ± 0.01
4	1,387 ± 10	1,403 ± 10	1,418 ± 10	1.01 ± 0.01
5	798 ± 4	808 ± 5	817 ± 5	1.01 ± 0.01
6	551 ± 9	554 ± 9	557 ± 9	1.01 ± 0.01
7	391 ± 9	394 ± 9	397 ± 10	1.01 ± 0.01
8	278 ± 3	280 ± 3	282 ± 3	1.01 ± 0.01
9	178 ± 1	181 ± 1	183 ± 1	1.01 ± 0.01
所有	676 ± 9	1,531 ± 31	2,873 ± 83	2.26 ± 0.02

^a $PDI = M_w/M_n$; ^b 来自六次注射的标准偏差

苯乙烯和异戊二烯嵌段共聚物分析

来自诺克斯维尔的美国田纳西州大学化学系的Jimmy Mays博士带领的研究小组正在进行氟化和磺化嵌段共聚物的本体形态的合成和表征。通过阴离子聚合，再通过氟化和磺化，合成了磺化聚苯乙烯-*b*-氟化聚异戊二烯 (sPS-*b*-fPI) 的轮廓分明的嵌段共聚物，如图9所示。然后用配备有TSKgel SuperMultiporeHZ色谱柱的EcoSEC GPC系统测定sPS-*b*-fPI以及前体聚合物 (PS-*b*-PI) 的数均分子量 (M_n) 以及多分散指数 (PDI)，如表7所示。利用EcoSEC GPC系统，凭借其出色的分辨率，不到10分钟即获得了sPS-*b*-fPI的完全分析，如图10所示。

图9.磺化聚苯乙烯-*b*-氟化聚异戊二烯 (sPS-*b*-fPI) 的结构

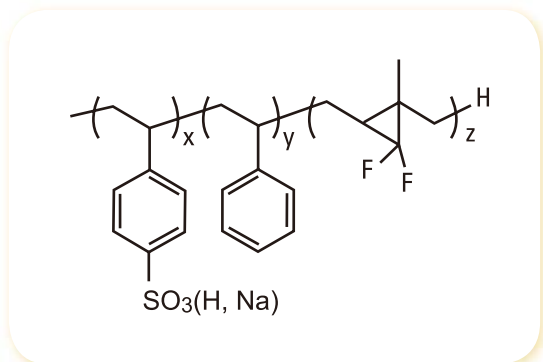
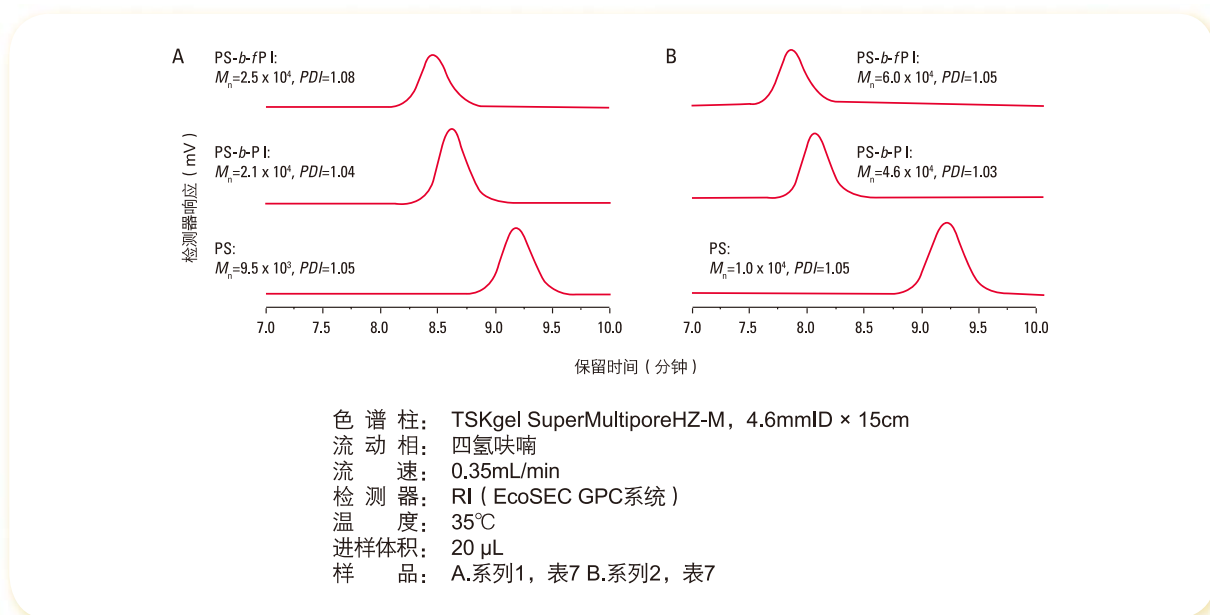


表7.sPS-*b*-fPI以及前体聚合物 (PS-*b*-PI) 的数均分子量 (M_n) 以及多分散指数 (PDI)

系列a	PS- <i>b</i> -PI		sPS- <i>b</i> -fPI	
	M_n (g/mol)	PDI	M_n (g/mol)	PDI
1	2.1×10^4	1.04	2.5×10^4	1.08
2	4.6×10^4	1.03	6.0×10^4	1.05

^a系列1以酸的形式；系列2以Na的形式

图10.磺化聚苯乙烯-*b*-氟化聚异戊二烯前体样品



⁵Wang, X.; Hong, K.; Baskaran, D.; Goswami, M.; Sumpter, B.; Mays, J. *Soft Matter*, 2011, 7, 7960.

TSKgel GPC 色谱柱

TOSOH的首款GPC色谱柱于1971年问世, 此后TOSOH的科学家针对客户需求不断创新, 开发出一系列技术领先的GPC色谱柱产品, 为聚合物分析领域的发展作出了重要贡献。

半微量色谱柱是配合EcoSEC GPC系统使用的TSKgel色谱柱。

之所以称为半微量色谱柱, 是因为从内径和长度方面来说, 比常规色谱柱要小。半微量柱: 4.6mm或6mm ID×15cm; 常规柱: 7.8mm ID×30cm。

用于有机溶剂的GPC色谱柱

半微量色谱柱 (4.6或6.0mm ID×15cm)

- TSKgel SuperMultiporeHZ色谱柱
- 具有超低吸附特性的TSKgel SuperHZ色谱柱
- 低吸附特性的TSKgel SuperH色谱柱

常规色谱柱 (7.8mm ID×30cm)

- 超低吸附特性的TSKgel HXL色谱柱
- 低吸附特性的TSKgel HHR色谱柱; 最高使用温度140°C



用于极性有机溶剂的GPC色谱柱

半微量色谱柱 (6.0mm ID×15cm)

- TSKgel SuperAW色谱柱

常规色谱柱 (7.8mm ID×30cm)

- TSKgel Alpha色谱柱



用于水相的GPC色谱柱

半微量色谱柱 (6.0mm ID×15cm)

- TSKgel SuperMultiporePW色谱柱

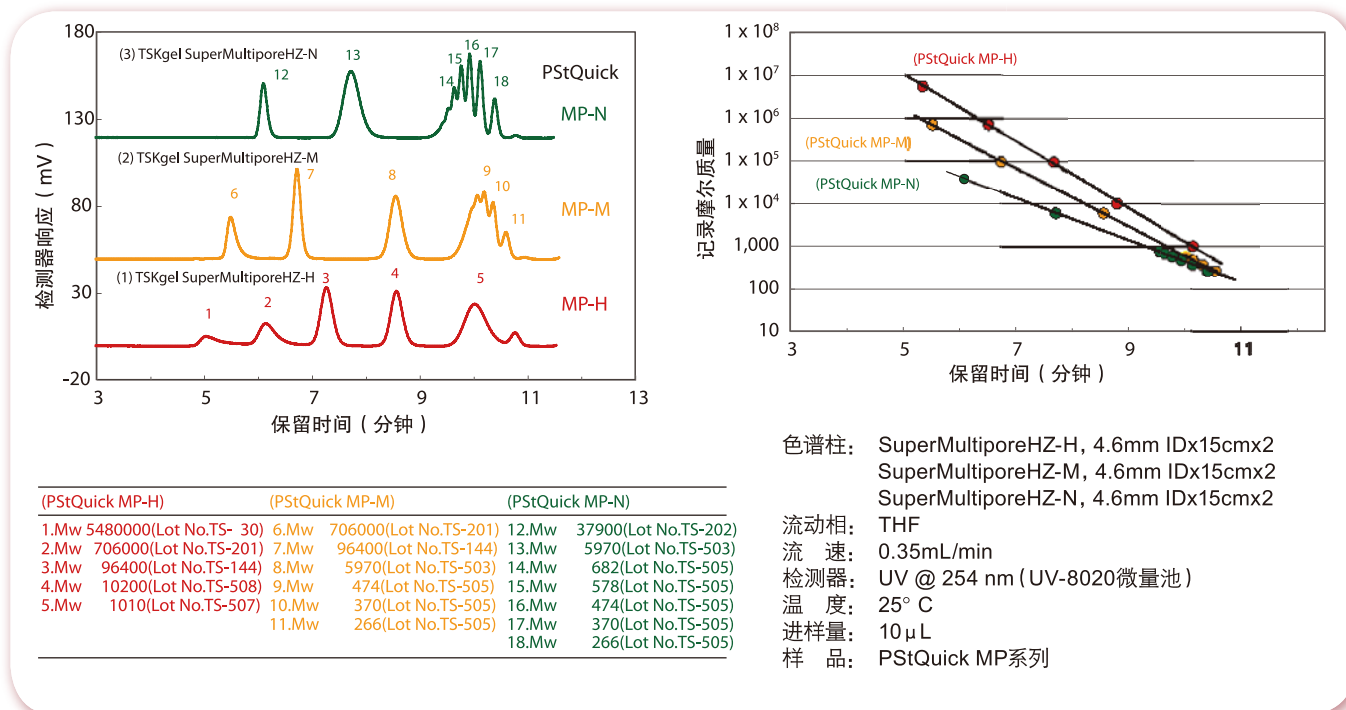
常规色谱柱 (7.5或7.8mm ID×30或60cm)

- TSKgel PW色谱柱
- 高效的TSKgel PWXL色谱柱
- 用于阳离子聚合物分析的TSKgel PWXL-CP色谱柱

PStQuick GPC聚苯乙烯标准品

PStQuick聚苯乙烯标准品套装，在自动进样瓶中预装混合的几个聚苯乙烯标准品，用于校准GPC色谱柱。仅仅需要在瓶中加入溶剂，就可以方便地配制校准用标样。每个瓶内装有几个不同分子量的聚苯乙烯标准品，共有12个不同规格的套装产品可供选择。其中9个是单一套装产品，套装内每个瓶子里的组成都一样，含有3至5个不同分子量的聚苯乙烯标准品。另外3个是复合套装产品，含有2至3个单一套装。

图1. 利用PStQuick MP系列获得的色谱图和校准曲线





TOSOH

TOSOH CORPORATION BIOSCIENCE DIVISION

地址: Shiba-Koen First Bldg. 3-8-2 Shiba,
Minato-Ku, Tokyo 105-8623, Japan
电话: +81-3-5427-5180 传真: +81-3-5427-5220
邮箱: hlc@tosoh.co.jp
网址: www.separations.asia.tosohbioscience.com

TOSOH BIOSCIENCE LLC

地址: 156Keystone Drive, Montgomeryville, PA 18936, USA
电话: +1-215-283-5000 传真: +1-215-283-5035
邮箱: sales&marketing.sep@tosohbioscience.com
网址: www.tosohbioscience.com

TOSOH BIOSCIENCE GmbH

地址: Im Leuschnerpark 4, 64347 Griesheim
电话: +49(0)6155-7043700 传真: +49(0)6155-8357900
邮箱: info.tb@tosoh.com
网址: www.tosohbioscience.com

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301室, 200233
电话: +86-21-3461-0856 传真: +86-21-3461-0858
邮箱: info@tosoh.com.cn
网址: www.separations.asia.tosohbioscience.com

HLC、TSKgel、BioAssist、EcoSEC、Enantio、Enviroapak、TOYOPEARL、TOYOPEARL MegaCap、ToyoScreen、TOYOPEARLPAK 和 TOYOPAK 均是 TOSOH 公司的注册商标。

未经 TOSOH 公司书面同意，本产品目录中的内容不得全部或部分使用或复制。

产品目录的内容可能会随时发生更改，恕不另行通知。

TOSOH 公司版权所有

