

新一代微量凝胶色谱 mGPC 的介绍

自从 60 年代中期到现在，分析型凝胶渗透色谱仪在大分子分子和表征领域得以广泛的应用，但是作为一种专门的分子量和分子量分布的测试工具，还是存在着很多的不足。

90 年代初，随着色谱柱填料合成技术的进步和仪器加工工艺的提高，一种新型的**高效、环保、节约**的微量凝胶色谱（micro-GPC）在分子量表征工作中出现并开始扮演越来越重要的角色。mGPC 与常规 GPC 相比，在更快的分离时间内，消耗更少的流动相，取得更高的分离度，是今后凝胶色谱发展的一个方向。

表 1 mGPC 与传统的凝胶色谱主要参数对比

		传统 GPC	mGPC
色谱柱	色谱柱的尺寸	7.8 x 300 mm	4.6 x 250 mm
	色谱柱填料的粒径	5 μ m	3 μ m
	柱效	>15,000TP/30cm	>25,000TP/25cm
	溶剂消耗量	15ml	2.5ml
泵	流量范围	1 ~ 10 ml/min	1 ~ 2000 μ l/min
	常用试验流量	1 ml/min	0.35 ml/min
RI 检测器	池子尺寸	8 μ l	4 μ l
UV 检测器	池子尺寸	12 μ l	1.2 μ l
LS 检测器	池子尺寸	>10 μ l	3 μ l
自动进样器	进样量	20 ~ 100 μ l	5 μ l

从与常规 GPC 的仪器参数对比中我们不难发现，mGPC 在池体积、色谱柱等各个方面都已经微量化，并因此而使得系统死体积大大减小，扩散效应降到最低，从而也提高了低浓度的样品的检出限。柱填料的粒径由传统的 5 μ 和 10 μ 变成现在的 3 μ ，使色谱柱的柱效和分辨率大大的提高。常规凝胶色谱柱 TPN>45,000/米，而用于 mGPC 的色谱柱 TPN 则>100,000/米。用现在的微量柱一支就可以取得原来 3 支凝胶柱分离效果。

同时，mGPC 在节能降耗方面也有着卓越的表现，如流动相的消耗，我们以每天开机 8 小时，每月 20 个工作日，每年 10 个月来计。可以得到下表数据：

表 2 微量凝胶色谱仪的流动相消耗

仪器	样品数/年	年消耗溶剂(ml)	折合瓶
GPC	2400	96000	192
mGPC	5600	28800	58

尽管在仪器上做了革命性的改进，仪器内部设计以及色谱柱规格都发生较大变化，可是我们使用 PS 标准品进行验证发现，mGPC 与常规 GPC 在测试范围上并没有没有本质上的区别，常规 GPC 能测试的样

品可以在 mGPC 上表征得到相同的结果。

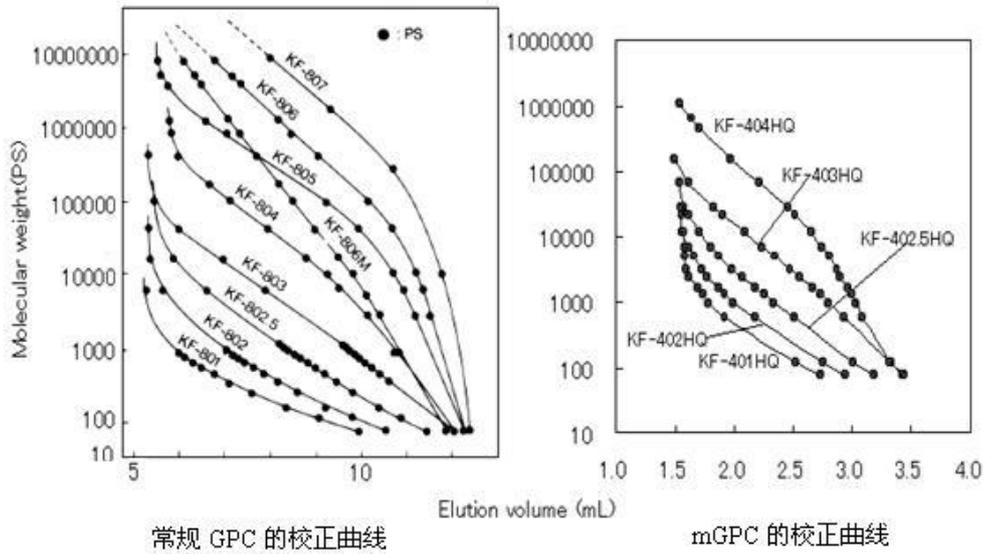


图 1 常规 GPC 与微量 GPC 的 PS 标准曲线谱图对比

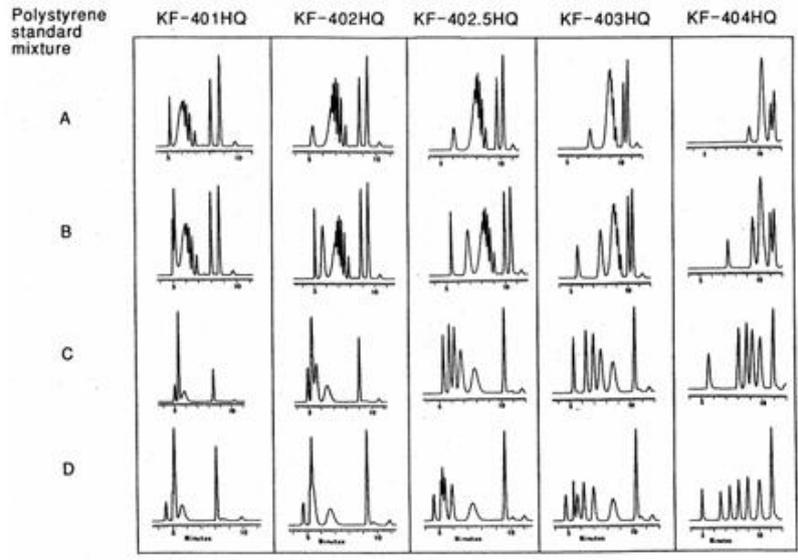
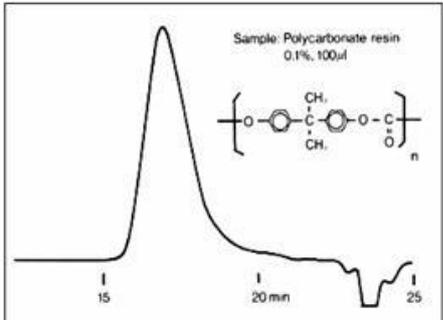
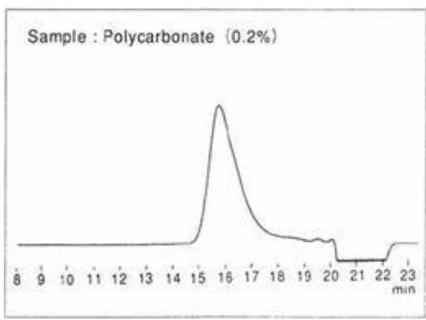


图 2 PS 系列标准品在不同排阻限 mGPC 色谱柱上的测试

使用常规型 GPC 以及 mGPC 在 THF 体系下对同一个聚碳酸酯样品进行测试，发现测试结果吻合。

表 3 聚碳酸酯样品在 mGPC 与常规 GPC 上的分析对比

使用仪器	mGPC	常规 GPC
谱图		
Mw x10 ⁴	26.2	26.0
Mn x10 ⁴	12.3	12.4
Mw/Mn	2.13	2.10

在对 PS580 标准品的测试中，我们不难发现，相对于常规 GPC，mGPC 能得更好的分辨率和分离度。

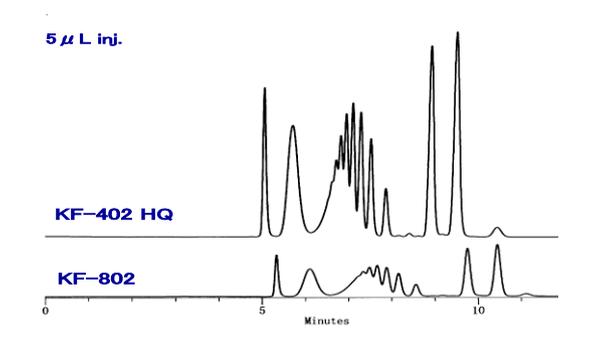


图 3 PS580 在 mGPC (KF402) 与常规 GPC (KF802) 上的谱图对比

对脂肪酸 (C_nH_{2n+1}COOH) 系列样品以及对低分子添加剂样品的分析表明，mGPC 确实存在这不同寻常的分离度。蜂花酸 (n=29)、蜡酸 (n=25)、山嵛酸(n=21)、花生酸 (n=19)、硬脂酸 (n=17)、棕榈酸(n=15)、肉豆蔻酸(n=13)、月桂酸(n=11)、羊蜡酸(n=9)、羊脂酸(n=7)、正己酸(n=5) 以及萜草酸样品依次出峰，并得到较好的分离。

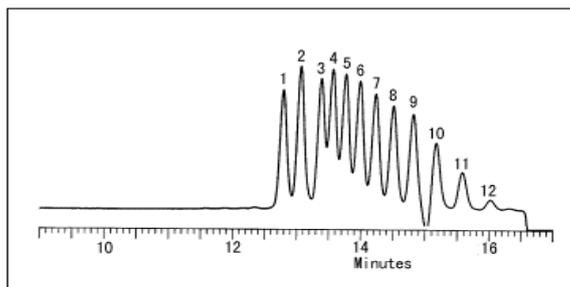


图4 脂肪酸 (C_nH_{2n+1}COOH) 在 mGPC 上的测试

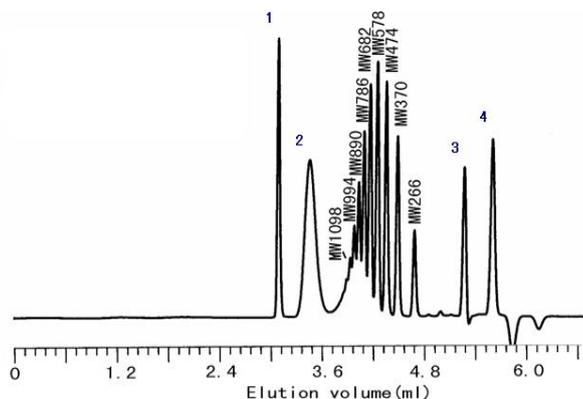


图5 低分子添加剂在 mGPC 上的测试

(1.PS M_w66,000, 2.PS M_w3,250, 3.Propylbenzene, 4.Benzene)

综上所述，由于 mGPC 节省溶剂、分析周期缩短、比普通 GPC 有着更高的分离效果以及几乎可以忽略不计的死体积，使峰加宽效应降到最低，检测更为灵敏，所以在欧美已经得到广大用户的青睐。而与光散射、粘度等检测器的相连也使得 mGPC 能获得更多的信息，使其有机会大展身手，走进溶液表征的专业领域，成为诸多学者研究高分子聚合物的有力工具。

目前，德国 SFD 公司面向全球销售 mGPC，并且在中国已经有中科院化学所（徐坚研究员）等用户，欢迎广大用户来电来函垂询该款仪器。

紫外检测器

二极管阵列技术改变波长；

波长准确度：±0.5nm，精确度：±0.1nm，噪音：

±1.5×E-5AU(254nm)，漂移：5×E-5AU/h；双灯源（氘灯、钨灯）提供 190-720 nm 波长范围；波长程序变化；12 μl 标准流通池；不停流在线扫描波长。

示差折光指数和紫外检测器都是浓度响应检测器，两者连用在表征共聚物的组成比和组成分布中有着重要的作用（例如苯乙烯中单体苯和乙烯）。



粘度检测器

粘度检测器与凝胶色谱联用起着十分重要的作用，GPC/RI/LS 联用检测解决了分子量及分子量分布的测定问题，但是遇到光散射检测器有局限的测试条件时，就可以利用特性粘度检测可以直接进行普适标定，用于准确计算聚合物的分子量和分子分布。聚合物样品的特性粘度特别是组分的特性粘度，是表征高分子的结构和它的溶液性能的关键，以下几个因素都与特性粘度有着直接的关系：

- 聚合物 Mark-Houwink 方程
- 高分子的构象
- 高分子的支化问题

所以粘度检测器在枝化物枝化度的研究中有着十分突出的作用。

蒸发光散射检测器

独特的旋转雾化室结构，含有待测组分的流动相被雾化成气溶胶并在一个给定的角度喷射入旋转室，在这个过程中，大的和小的浮质存在一个选择性，大浮质沿着池壁流向废液出口而小浮质被可加热的载气携带并进行旋转运动，浮质被干燥。载气的量可以通过流量控制器控制影响浮质干燥时间的长短。这个最新的技术（专利技术）使得浮质的处理最优化，其工作可在低温模式下进行。



蒸发光散射检测器可以用来检测那些没有紫外吸收且 RI 信号又很弱的样品，另外在梯度测试中有着令人瞩目的优势。