

Application News

No. L537

高效液相色谱法

利用 Nexera™ GPC 系统提高分析通量： 重叠进样与同时分析多种聚合物添加剂~

高分子分子量分布的测定是在体积排除模式下进行的 HPLC 分析中的一个领域，一直以来被称为 GPC (gel permeation chromatography)。近来提高已建立的 GPC 分析方法的分析通量受到越来越多关注。在本文中，我们将介绍一种全新的 GPC 分析模式，采用重叠进样和聚合物添加剂的同时定量测定，提高分析效率。

Y. Watabe, K. Nakajima, H. Terada

■ 利用重叠进样的 GPC 分析与同时分析多种聚合物添加剂

计算高分子化合物平均分子量、分散性的 GPC 分析当中，多采用示差折射光检测器 (RID)，分析具有抗氧化作用的添加剂时，由于多为具有双键的化合物，因而多采用 UV 检测器。因此本研究中串联使用上述两种检测器。GPC 分析当中，排除极限以前几乎没有成分洗脱。连续分析时，将前一针的色谱洗脱过程与当前样品中无洗脱成分流出的过程重叠，以此缩短分析时间，即提高通量。但是，多种添加剂共存时，即使使用排除极限较小的色谱柱，低分子添加剂之间也很难完全分离，难以获得正确的定量分析结果。但是，UV 检测器中采用可同时获得光谱信息的二极管阵列检测器 (PDA)，利用色谱峰解卷积功能提高未分离添加剂之间的分离，实施定量。图 1 所示为此次研究用的聚苯乙烯和 GPC 分析三种添加剂后获得的色谱图，表 1 所示为分析条件。

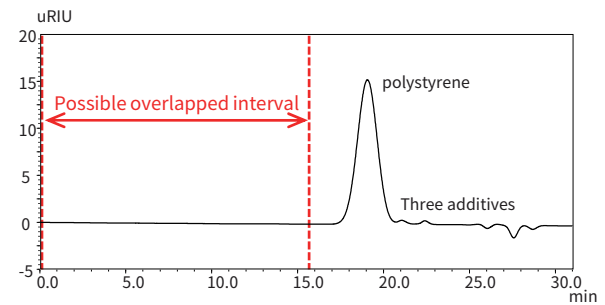


图1 聚苯乙烯和三种添加剂的色谱图 (RID)

表 1 分析条件

Column	: Shim-pack™ GPC 805+GPC 801 (300 mmL.×8 mmI.D. for each)
Mobile phase	: THF
Flow rate	: 0.8 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection vol.	: 10 μL
Detection	: RID/PDA (220-400 nm)
Sample	: 0.5 % Polystyrene containing three additives
Cycle time	: 31 min
Overlap time	: 15.5 min

■ 利用重叠进样的高通量分析

在图 1 所示的色谱图中，由于在 0-15.5 分钟间隔内没有洗脱成分，因此作为重叠区域进行重叠进样分析。有无重叠进样模式的连续分析的色谱图比较结果如图 2 所示。节省接近 50% 的分析时间可实现 GPC 序列分析的高通量化。

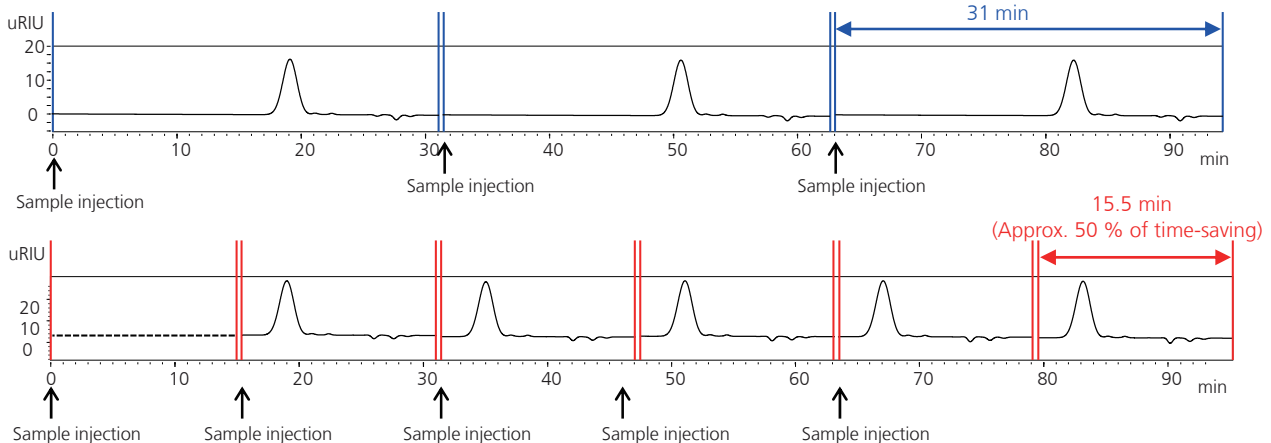


图 2 利用重叠注入提高效率的实例 (RID)
(上图 常规 GPC 分析中的连续色谱图；下图 进行重叠进行时的连续色谱图)

关于 i-PDeA II 1 谱峰解卷积功能

根据检测时使用 PDA 获得的光谱信息，进行未分离色谱峰分离的 LabSolutions™（工作站）功能包括 i-PDeA 及 i-PDeA II 等两种。前者为使用微分光谱将 2 种组分中的一种抵消，后者为适用于两种或更多种组分，根据 PDA 获得的三维信息模拟求出各成分的单一色谱图近似值。本文中将进行三种组分添加剂的定量，因此采用 i-PDeA II。以下图 3 所示为三种组分的解卷积操作的示意图。

* 1 岛津技术报告 C191-0078

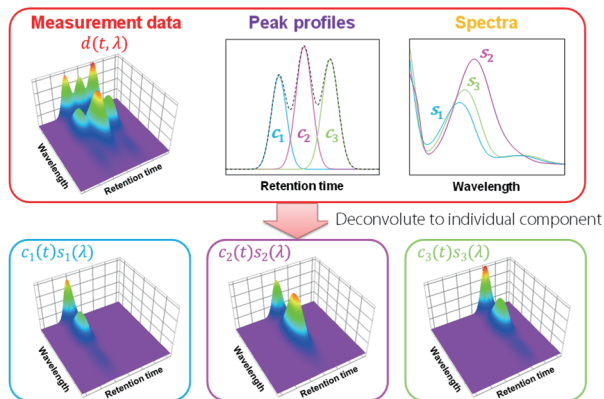


图 3 利用 i-PDeA II 的谱峰解卷积示意图

高分子样品中未分离添加剂的解卷积

图 4 所示为在聚苯乙烯样品中添加的 3 种抗氧化剂的结构式。图 5 所示为 PDA 中使用 UV240 mm 提取的色谱图和使用解卷积功能获得的单一成分色谱图的重叠图，图 6 所示为各添加剂的 UV 光谱。仅通过 UV 检测只能确认到 2 个色谱峰，而通过 i-PDeA II 的处理可确认 3 个色谱峰。另外，本功能中通过解卷积获得的色谱峰面积直接表示未分离的原始数据中各成分的比例，可直接用于定量计算。

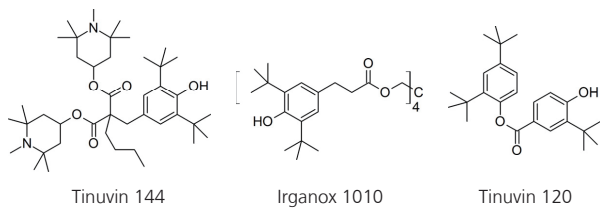


图 4 聚苯乙烯样品中添加的三种添加剂结构

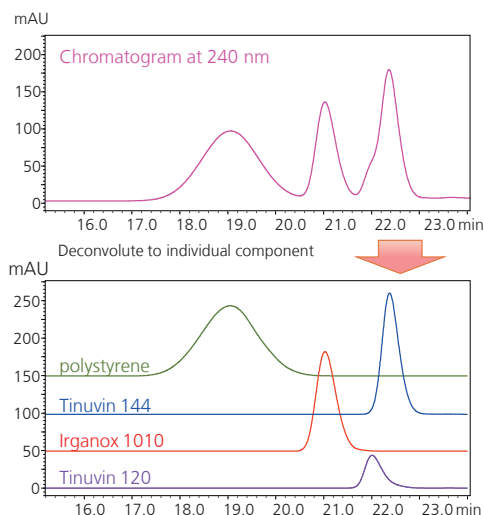


图 5 三种添加剂的解卷积结果 (PDA)

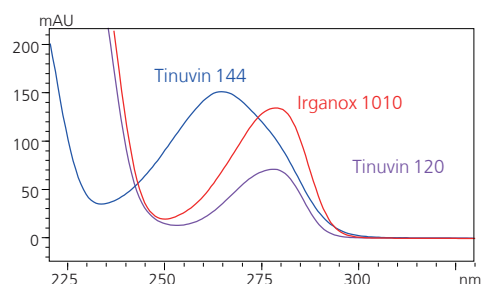


图 6 通过解卷积获得的三种添加剂的 UV 光谱

解卷积后的计算结果 (总结)

针对三种添加剂，在 0.01~0.1% (w/v) 的范围内制作校准曲线，用其进行聚苯乙烯样品中添加剂定量计算。各自校准曲线的线性及 6 次重复分析的定量结果如表 2 所示。另外，利用 RID 的聚苯乙烯 GPC 计算结果如表 3 所示。通过重叠和使用补充 GPC 色谱柱低分子领域分离性能的 i-PDeA II 进行定量计算，通过以上方式提高 GPC 分析效率。

表 2 聚苯乙烯样品中添加剂的分析结果 (n=6)

Additive	Irganox 1010	Tinuvin 144	Tinuvin 120
Linearity of calibration curve (r^2)	0.999	0.995	0.998
Determined content (mg/g)	49.2	23.1	27.4
%RSD	1.28	1.93	1.47

表 3 聚苯乙烯样品的分析结果 (GPC, n=6)

	Number average molecular weight Mn	Weight average molecular weight Mw	Polydispersity Mw/Mn
Polystyrene	2.63×10^4	4.89×10^6	1.86
%RSD	1.41	0.89	0.52

Nexera、Shim-pack 及 LabSolutions 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2019 年 5 月