

超高效聚合物色谱（APC）系统在聚合物体积排阻分析时的溶剂灵活性

Mia Summers、Jeremy Shia、Kenneth J. Fountain
沃特世公司（美国马萨诸塞州米尔福德）

应用优势

- 不需花费时间来维护多种基于不同溶剂的色谱柱
- 可对APC™ 系统及色谱柱进行快速再平衡，以快速实现溶剂转换

沃特世提供的解决方案

ACQUITY APC™ 系统

ACQUITY APC XT 色谱柱

Waters® Ready-Cal 聚合物标准品

Empower® 3 色谱数据软件

关键词

聚合物、SEC、GPC、APC、聚合物表征、
溶剂转换、THF、甲苯、DMF

引言

凝胶渗透色谱（GPC）柱通常填充诸如苯乙烯-二乙烯基苯或异丁烯酸酯聚合物等凝胶型固定相。这些固定相需要进行充分老化，以使填充颗粒在所用流动相内膨胀到适当大小。为了确保这些色谱柱实现相应的性能，颗粒物常常填充在具体分析项目所用的流动相溶剂（或具有相似属性的溶剂）内。因此，市面上能买到的特定孔径的色谱柱通常提供多种选项以适应不同的溶剂。使用不同的流动相可最大限度地减小因颗粒物属性改变而引起的任何柱性能损失。

在色谱分析中使用凝胶型填充材料有明显缺陷。如果流动相溶剂需要改变，那么聚合物研究人员必须购买一根采用适当流动相的新色谱柱，或者使用一根现有色谱柱进行长时间平衡并且不得不接受柱性能可能会下降的事实。此外，凝胶型固定相的机械性能在较高背压下会变得不稳定，并且必须轻缓使用以确保颗粒物不变形。

用于聚合物分析的沃特世超高效聚合物色谱（APC™）柱包含对溶剂改变有复原作用的高强度亚3μm杂化硅胶颗粒。由于这种颗粒在不同溶剂内的膨胀程度极小或根本不膨胀，因此柱性能可在多种常见流动相时保持不变。APC色谱柱的多用性使聚合物科学家能根据具体应用项目选择最适合的溶剂对其样品进行分析，而同时又能最大限度地减少实验室内的色谱柱数量。低扩散ACQUITY APC系统与稳健的APC色谱柱联用可适应高背压，从而可使用更快的流速。这不仅可显著缩短分析聚合物样品的时间，而且也可通过加快系统总体平衡速度并使用同一组色谱柱完成多项应用，从而节省大量资源。

实验

ACQUITY APC系统条件

检测器:	ACQUITY® RI示差折光检测器
RI流通池:	35 °C
流动相:	THF、甲苯或包含10mM LiCl的DMF
流速:	1 mL/min
色谱柱:	ACQUITY APC XT 450 Å, 4.6 x 150 mm 2.5 µm (单柱); ACQUITY APC XT 450 Å和125 Å, 4.6 x 150 mm, 2.5 µm (串联柱)
柱温:	35 °C
样品稀释剂:	THF、甲苯或包含10mM LiCl的DMF
进样量:	20 µL
数据管理:	Empower 3色谱数据软件

样品制备

标准品:	沃特世聚苯乙烯ReadyCal标准品试剂盒 (p/n WAT058931), 1 mg/mL
样品:	聚苯乙烯180K窄分布样品, 1 mg/mL, 溶于THF、含聚(甲基异丁烯酸酯-乙基丙烯酸酯)的THF、含聚(9,9-二-n-苄基-2,7-二基)的甲苯、含聚(双酚A-表氯醇)的10 mM LiCl-DMF

结果与讨论

用于聚合物分析的常规色谱柱通常由聚合性固定相组成, 例如: 与二乙烯基苯交联的聚苯乙烯。这些固定相需要在流动相内进行适当平衡, 以使其颗粒膨胀至最终大小。颗粒在膨胀过程中会变得不稳定并需要施加轻柔的填充和运行压力, 以确保色谱柱长期保持稳定。改变流动相溶剂通常效果不佳, 这是因为颗粒物在备选溶剂内的膨胀程度有所不同并且由此会影响到色谱柱的填充效率和长期重现性。如果需要对流动相溶剂进行改变, 那么就不得不进行长时间的转换和平衡步骤。新溶剂通常先以极低的流速运行, 然后缓慢增加至工作流速并长时间流动以确保颗粒物在新流动相内彻底达到平衡。与其进行这个耗时的步骤, 不如向相关制造商订购并要求其提供流动相溶剂符合预期用途的新色谱柱。然而, 不得不购买几根色谱柱以使其分别用于不同溶剂的事实也使操作变得繁琐并增加了成本。成本增加表现在通常需要将色谱柱串联连接以进行聚合物分析; 这意味着在对具有不同溶剂需求的聚合物进行分析时, 需要使用基于各种溶剂的多套色谱柱。

将杂化硅胶颗粒柱用于超高效聚合物色谱 (APC) 使色谱分析师可选出适合其聚合物分析的理想流动相。与聚合性固定相相比, 杂化硅胶颗粒不易膨胀和收缩, 从而允许用户可在不同流动相溶剂间实现轻松转换并由此确保了分析结果的长期重现性。此外, 高强度杂化硅胶颗粒允许采用高流速, 从而能使色谱分析师可受益于APC系统提供的更短的运行时间、更好的峰形和分辨率。

如图1所示, 为了说明ACQUITY APC色谱柱的溶剂灵活性, 我们比较了一种窄分布聚苯乙烯样品在使用三种流动相 (THF、甲苯和DMF) 时的洗脱曲线。

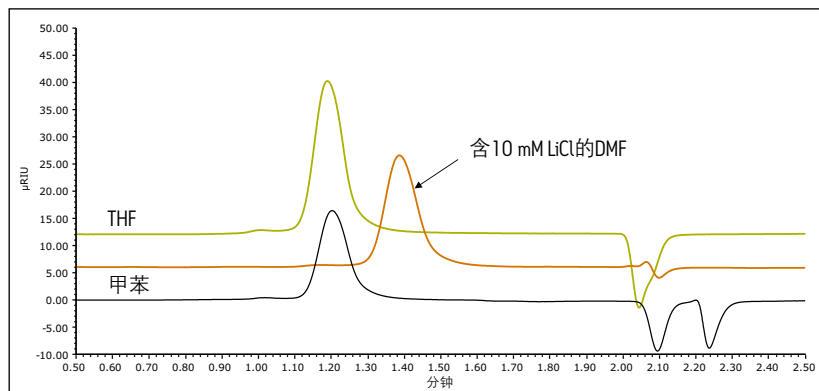


图1. 比较聚苯乙烯窄分布样品在ACQUITY APC XT 450 Å 2.5 µm, 4.6 x 150 mm色谱柱中使用三种不同溶剂 (THF、甲苯和DMF) 进行洗脱的情况。洗脱时间方面的差异因分析物在不同溶剂中所表现出的特性有所变化而引起。

对于每种溶剂系统，均使用已在相应溶剂中进行过配制的沃特世ReadyCal标准品生成一条校准曲线，如图2所示。

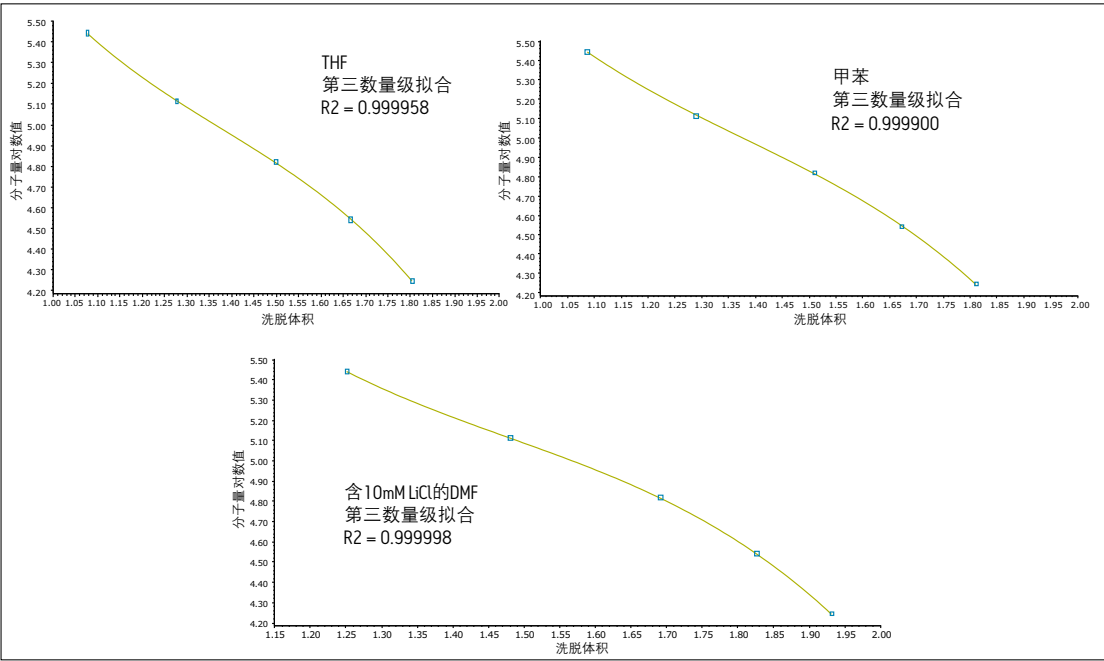


图2.比较在同一根ACQUITY APC XT 450 Å 4.6 x 150 mm色谱柱上对不同溶剂（THF、甲苯和DMF）得出的聚苯乙烯校准曲线（分子量范围：17.6 K - 277 K），结果表明不同溶剂的拟合度极佳。

溶剂	进样	重均分子量	数均分子量	PD
THF	1	170093	162305	1.05
THF	2	169765	162011	1.05
THF	3	170014	161989	1.05
	平均值	169957	162102	1.05
	%RSD	0.1	0.1	0.1
甲苯	1	171228	167118	1.02
甲苯	2	170293	165109	1.03
甲苯	3	170771	166117	1.03
	平均值	170764	166115	1.03
	%RSD	0.3	0.6	0.3
	相对于THF的变化%	0.5	2.5	-1.9
DMF	1	167856	163697	1.03
DMF	2	166593	161292	1.03
DMF	3	167501	163111	1.03
	平均值	167317	162700	1.03
	%RSD	0.4	0.8	0.4
	相对于THF的变化%	-1.6	0.4	-1.9

表1. 比较一份窄分布聚苯乙烯样品在同一根ACQUITY APC XT 450 Å 2.5 μm、4.6 x 150 mm色谱柱上使用三种不同溶剂（THF、甲苯和DMF）所得出的Mw、Mn和聚合物分散指数（PD）测定值。

根据校准曲线对该窄分布聚苯乙烯样品进行了检测，然后分别对每种溶剂系统计算出分子量（Mp、Mw、Mn）和聚合物分散指数（PD）并将其进行比较，如表1所述。在使用APC色谱柱的ACQUITY APC系统中进行的各项测定均表现出良好的精确度和准确度。对于每项分子量测定，三次进样的%RSD小于1，在使用三种不同溶剂系统时均观察到分子量测定值的变化%小于3%。

图3显示出关于分子量结果重现性的另一个实例，此例来自于在改变同一组色谱柱中的流动相溶剂后检测的一份聚合物样品。在本例中，我们串联使用了450 Å和125 Å ACQUITY APC XT两根色谱柱。这两根色谱柱先在THF中进行平衡，然后检测一份聚（甲基异丁烯酸酯-乙基丙烯酸酯）样品，以获得相对于使用THF得出的聚苯乙烯校准结果的分子量信息（包括Mp、Mw、Mn和聚合物分散指数[PDI]）。接下来，在ACQUITY APC系统仍使用同一组色谱柱的情况下，将溶剂改为甲苯并进行灌注和平衡。使用甲苯再进行一次聚苯乙烯校准并检测一份聚（9,9-二-n-辛苄基-2,7-二基）样品。然后，在仍使用ACQUITY APC系统和同一组色谱柱的条件下，将溶剂改为含10 mM LiCl的N,N-二甲基甲酰胺（DMF）以用来分析聚（双酚A-表氯醇）。最后将溶剂系统恢复至THF并重新进行一次聚苯乙烯校准，然后再次分析聚（甲基异丁烯酸酯-乙基丙烯酸酯）。我们将溶剂转换前后得出的分子量结果进行了比较。我们在比较溶剂转换前后得出的聚（甲基异丁烯酸酯-乙基丙烯酸酯）结果时所观察到的总体差异小于2%，这证明颗粒物在暴露于各种溶剂环境后仍表现出较高的稳定性。一般说来，如果使用多套溶剂专用型色谱柱，那么此项应用可能需要几天才能完成。在APC系统中，溶剂转换可使用同一组APC色谱柱在几小时内完成。

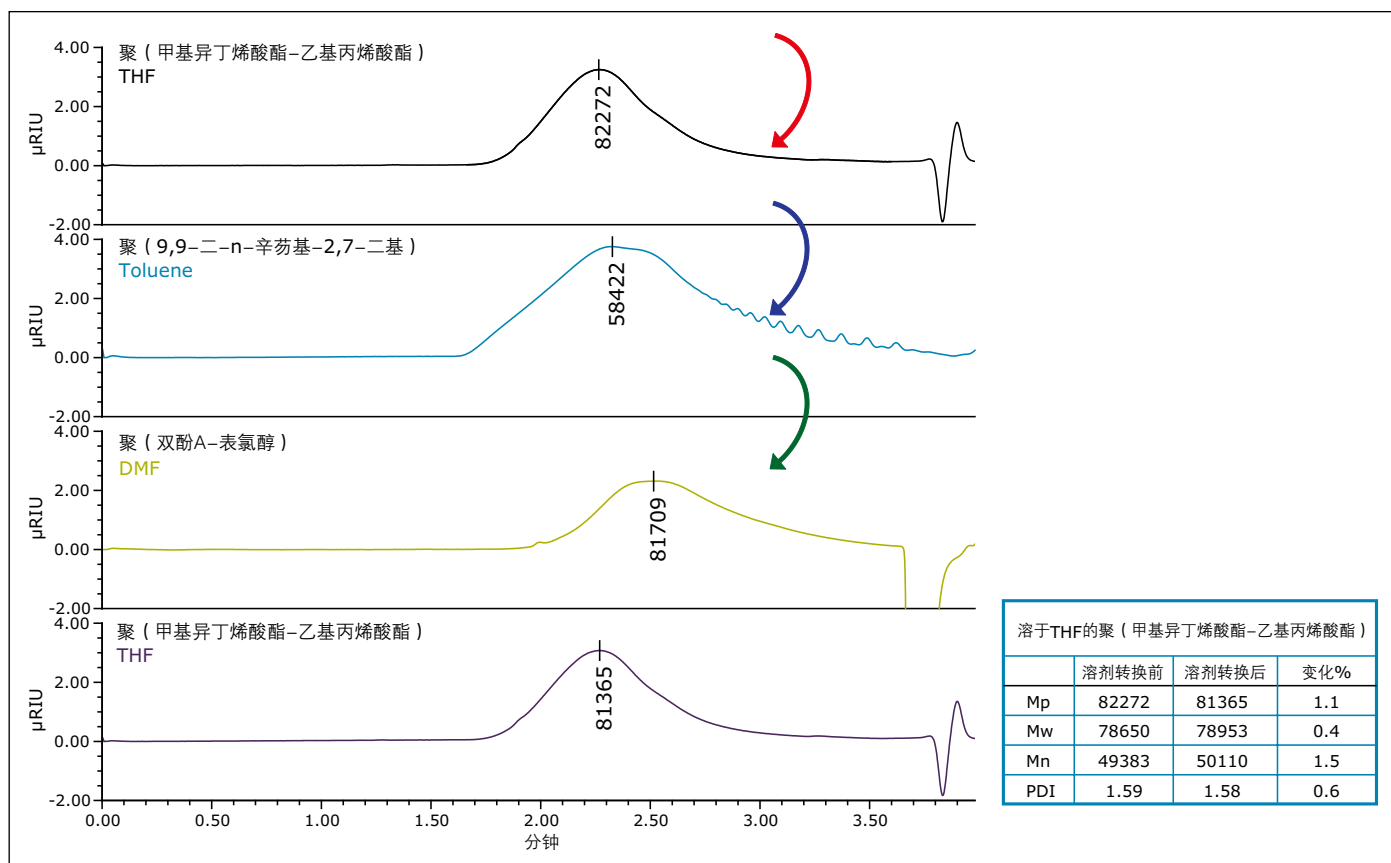


图3. 在将溶剂从THF先后转换甲苯和DMF再恢复至THF后，通过在APC系统中串联使用相同的两根APC 4.6 x 150 mm色谱柱（450 Å和125 Å）而得出的聚（甲基异丁烯酸酯-乙基丙烯酸酯）分析结果具有重现性。

结论

由于目前凝胶型固定相存在局限性，因此很少在聚合物分析过程中改变溶剂。然而，填充在APC色谱柱内的杂化硅胶颗粒允许使用多种不同的流动相溶剂，而不必担心颗粒物出现膨胀和收缩。因此，即使暴露于不同溶剂环境后，仍能使用同一组色谱柱对聚合物进行可重现且稳定的分析。此外，APC系统的低扩散、高背压性能可确保色谱柱和仪器系统能在适当溶剂内快速实现平衡。ACQUITY APC系统与ACQUITY APC色谱柱的组合，使聚合物科学家能用最适合具体应用项目的溶剂对其聚合物进行快速分析，而无需支付维护多套色谱柱所需的费用。

Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

Waters、ACQUITY和Empower是沃特世公司的注册商标。ACQUITY APC、Advanced Polymer Chromatography、APC和The Science of What's Possible是沃特世公司的商标。其他所有商标均归各自的拥有者所有。

©2013年 沃特世公司。印制于中国。
2013年3月 720004628ZH AG-PDF

沃特世中国有限公司
沃特世科技（上海）有限公司

北京：010 - 5209 3866
上海：021 - 6156 2666
广州：020 - 2829 6555
成都：028 - 6554 5999
香港：852 - 2964 1800

免费售后服务热线：800 (400) 820 2676
www.waters.com

