

八组分聚合物混合物的全二维超高效聚合物色谱(APC 2D)分析

Claudia Lohmann, Wolfgang Radke

Waters Corporation, PSS Polymer Standards Service GmbH

摘要

单一技术可能无法分离由八种组分组成的混合物，这些组分具有相似或相同的化学性质或分子量。共洗脱是导致分离不完全的一种常见原因。将多项技术结合使用可提高分离效率。

优势

二维色谱将两种独立的分离技术合并到单次分析中。第一维应用梯度分离方法按化学性质分离分析物。第二维由传统或理想的高分离度GPC组成，按流体动力学体积分离来自第一维的各分析物馏分。将两个维度相结合可显著提升分离能力。就上样量而言，将HPLC型分离置于第一维是有利的。前期需要较高的上样量，使进入第二维的馏分浓度不会太低，以致于第二维的检测器无法检出。

简介

先进的高分离度分离技术不仅可以应用于聚合物行业，还可以更广泛地应用于化工材料行业。现代材料科学领域集中在聚合物应用上的研发工作与聚苯乙烯或聚乙烯等本体线性聚合物相去甚远。由于聚合物应用的环境日益复杂，仅靠简单的聚合物已无法满足现代的日常需求。随着研发工作开始探索多功能的不同聚合物结构（例如嵌段共聚物、接枝聚合物、树枝状结构、两亲性材料等）或更复杂的混合物，对于聚合物、其结构和预测特性，单独的标准GPC或LC不一定能够提供足够多的信息，或者只能提供不完整的信息。

标准GPC或LC各自的局限性使多维或二维色谱成为近年来越来越常用的更先进技术的焦点。

从仪器角度来看，二维色谱主要由两套独立的分离系统组成，这两套系统以8通阀连接，具有两个相同的样品定量环，如图1所示。当其中一个定量环内充满第一套分离系统的流出物时，第二维泵将另一个定量环内容物冲洗到第二套分离系统的分离柱上。借助软件在两个定量环之间切换，使用第二维色谱柱分析第一维分离的全部流出物。

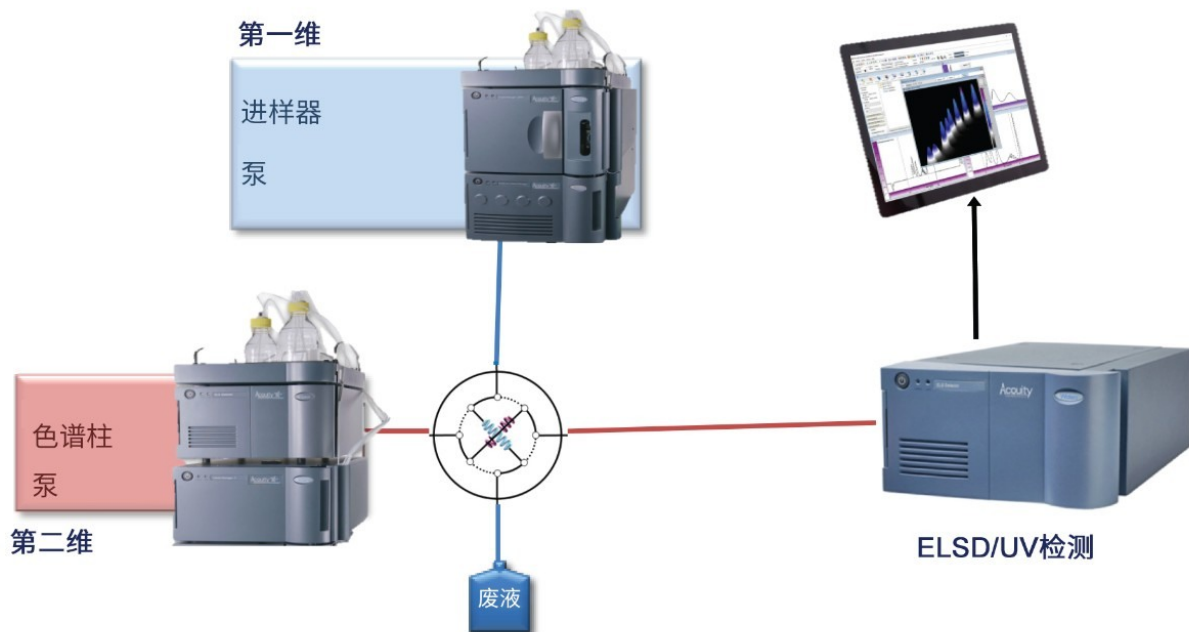


图1.仪器设置示意图

实验

条件

第一维：

时间 [min]	流速 [mL/min]	CHCl ₃ [%]	THF [%]
0	0.033	100	0
60	0.033	70	30
90	0.033	70	30
120	0.033	100	0

表1. 第一维梯度表

第二维:

ELSD: 增益: 5

漂移管: 50 °C

加热: 75%

TUV: 254 nm

色谱柱: M&N Nucleodur 100-5 (4.6 × 250 mm)

整个分离在2 h左右完成。

结果与讨论

为8组分PS (1240 kDa、130 kDa、19.7 kDa、1306 Da) 和PMMA (988 kDa、202 kDa、18.7 kDa、2380 Da) 聚合物混合物开发二维分析方法的第一步, 是两个维度分别运行以了解峰数量和各峰的洗脱位置。由于该系统配备ELSD和UV检测器, 因此采集两种检测器迹线以确定由不同选择性所导致的色谱图差异, 如图2所示。在软件中校正检测器间延迟。

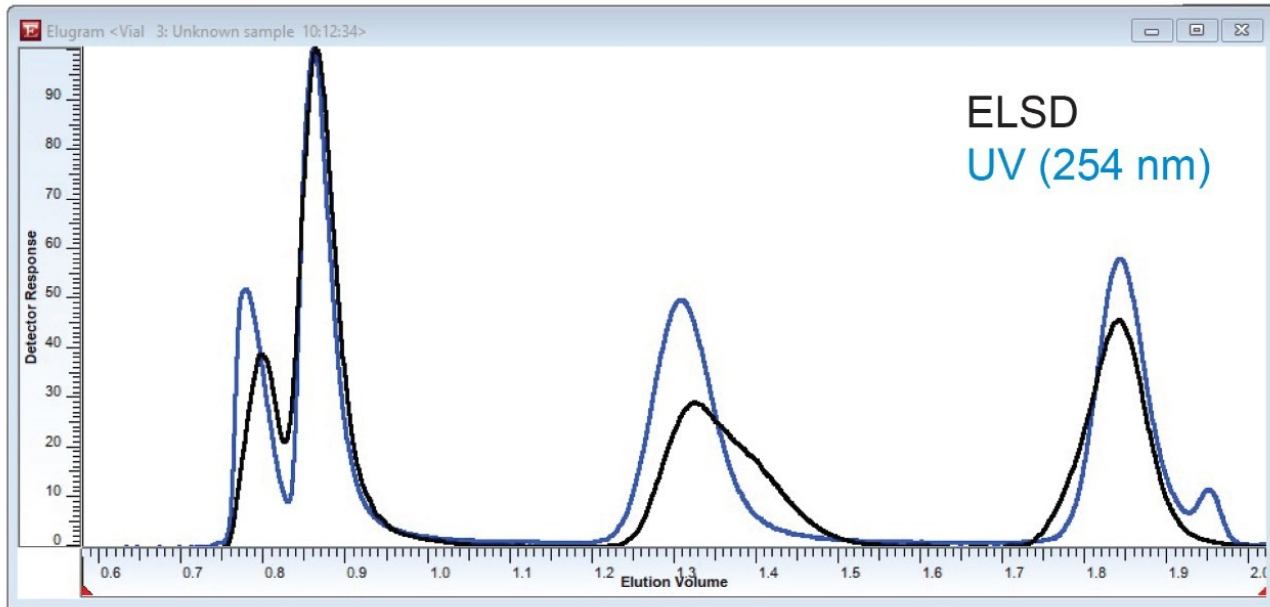


图2.GPC运行所得PS/PMMA聚合物混合物的ELSD和UV迹线叠图

两种检测器均检测到三个基线分离馏分，但峰形略有不同。GPC运行中的检测模式检出4~5个峰，其中一些峰具有不规则的峰形。ELSD迹线（黑色迹线）在1.2 mL洗脱体积下出现肩峰，而UV迹线（蓝色迹线）不存在该肩峰。UV检测器检出一个额外的小峰，而ELSD迹线中未检出。这些差异表明存在不同的化学结构。

随后采用相同的检测方法执行从CHCl₃到THF的梯度分离。图3所示为两种检测器得到的叠加色谱图。与图2一样，检出三个主要的基线分离馏分。在低洗脱体积下，两种检测器得到的迹线仅略有不同。在1.5 mL洗脱体积下洗脱的峰表现出一个额外的小峰，此峰未在ELSD迹线（黑色迹线）中出现。ELSD迹线在4.3 mL处出现一个峰，而UV迹线（蓝色迹线）中不存在该峰。两种分离模式都无法分离混合物中的所有八种组分。共洗脱是发生这种情况的一个可能原因。

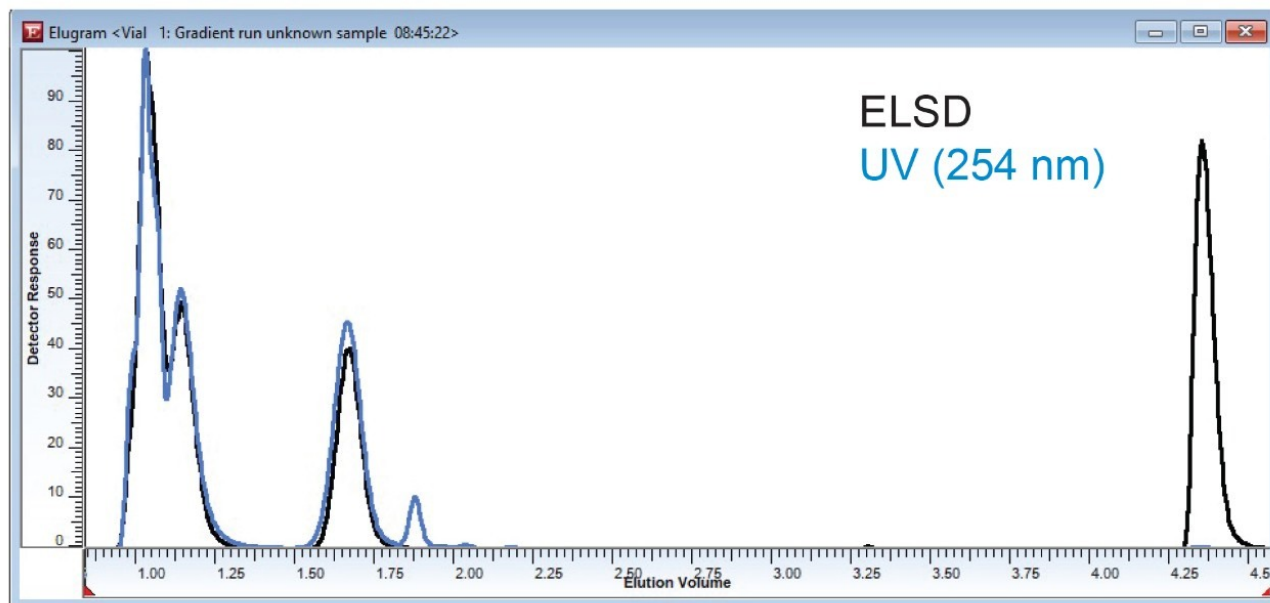


图3.梯度运行所得PS/PMMA聚合物混合物的ELSD和UV迹线叠图

在二维运行中，一次样品进样首先发生梯度分离，随后各洗脱馏分在等度GPC模式下得到后续分离。利用 Polymer Standards Service的WinGPC创建的轮廓线图绘制结果。从图4可以看出，梯度分离的洗脱体积绘制在y轴上，GPC运行的洗脱体积绘制在x轴上。颜色指示馏分的丰度。在y轴和x轴旁边显示了各分离模式重构的检测器迹线作为参考。

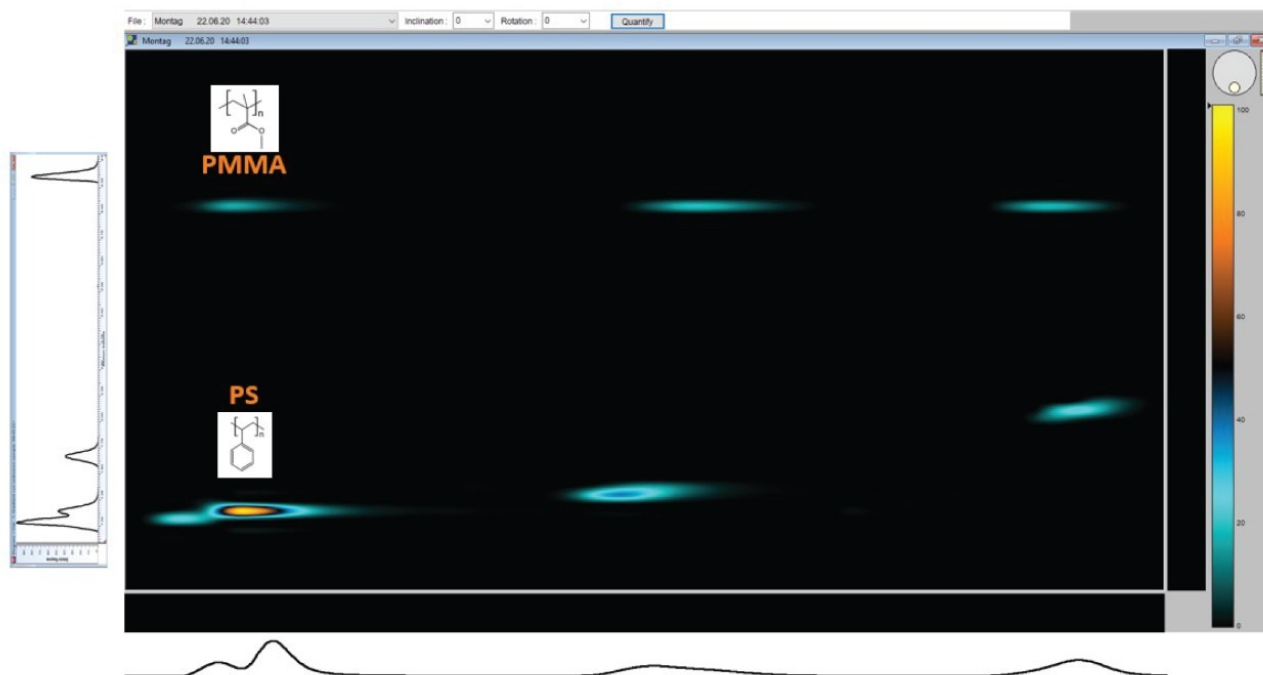


图4.8组分混合物的轮廓线图

垂直排列的馏分表示具有相同流体动力学尺寸、在GPC中共洗脱的馏分。因此，在纵轴上根据化学结构差异实现了分离，两种化学物质得到了很好的分离。水平排列的馏分按尺寸得到分离，三种不同尺寸的物质彼此分离。由于y轴上的PMMA样品具有相同的洗脱体积，因此在梯度分离中仍未得到分离。PS样品在梯度分离过程中部分分离，表明分子量在梯度分离过程中有轻微的影响。受BEH XT色谱柱的分离范围所限，第四个PMMA样品未得到分离。

结论

轮廓线图证明，两个维度上都有共洗脱现象。将按化学性质和按尺寸的分离相结合，分离能力得以提升，由此可以分离七个峰而不是四到五个峰。

特色产品

- [ACQUITY超高效聚合物色谱系统 <https://www.waters.com/134724426>](https://www.waters.com/134724426)
- [ACQUITY UPLC ELS检测器 <https://www.waters.com/514219>](https://www.waters.com/514219)

720007355ZH, 2021年9月



© 2021 Waters Corporation. All Rights Reserved.