

# 慧德易电子期刊

H&E Electronic Journal

## 第六十三期 资生堂色谱柱

- 资生堂色谱柱发展史
- 聚合物包被技术
- 特色色谱柱
- 重点类型色谱柱



北京慧德易科技有限责任公司

2014-11

## 资生堂色谱柱

### 资生堂色谱柱的发展

资生堂将化妆品合成中的粉末表面处理技术首次应用于填料加工，为硅胶填料包覆上一层有机硅聚合物，开发了新型的聚合物包被型填料CAPCELLPAK(卡赛帕克)，并于1987年开始销售第一款聚合物包被型ODS柱“CAPCELLPAK AG”。之后，资生堂在全世界首次发现填料中金属杂质会引起配位化合物的吸附，在不断改良二氧化硅基质和聚合物包



被技术的同时，努力提高生产技术，开发了世界上最高品质的MG、MGII、UG、ACR、AQ、DD等系列新型色谱柱。

2000年后，推出IF、MGIII、CR、Protonavi、PCHILIC等性能卓越、极具特色的色谱柱。

2008年后，资生堂色谱事业在中国的快速成长，获得了客户的广泛使用和极高的评价。

2010年以来，资生堂色谱部门也正式以厂家身份进驻中国市场，继续提升其服务质量和品牌价值。陆续推出IF2、MGIII-H、核酸分析整体柱Nucleonavi、CORE系列核壳型色谱柱以及专门针对中国市场的SPOLAR系列色谱柱。

产品种类丰富，极具特色，涵盖从Nano-LC、LC-MS、常规分析、半制备、制备的工作，在中国以官厅系统、科研院所及大型企业为代表的客户群中广受好评和推崇。

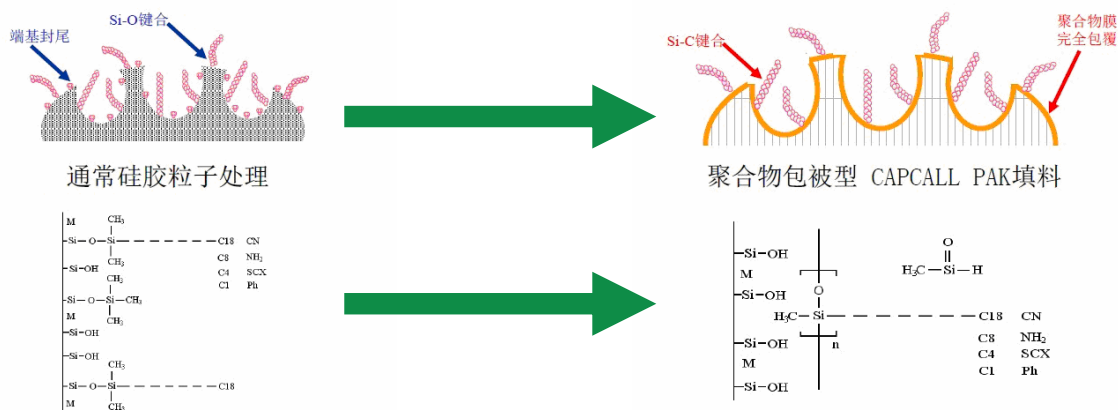
资生堂色谱柱不仅是解决液相色谱分析难题的利器，也是常规使用的“安心”之选。

资生堂色谱柱的核心 ( 差异化 ) 技术

聚合物包被技术 ( Polymer-Coated )

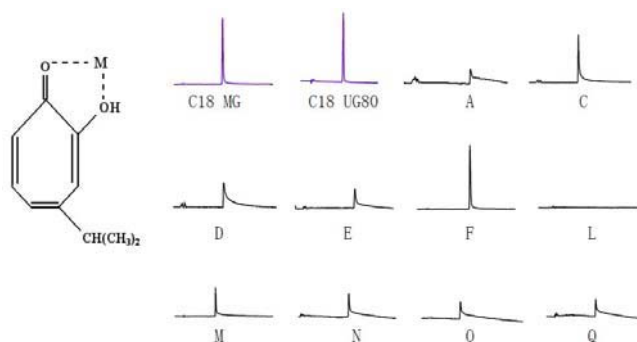
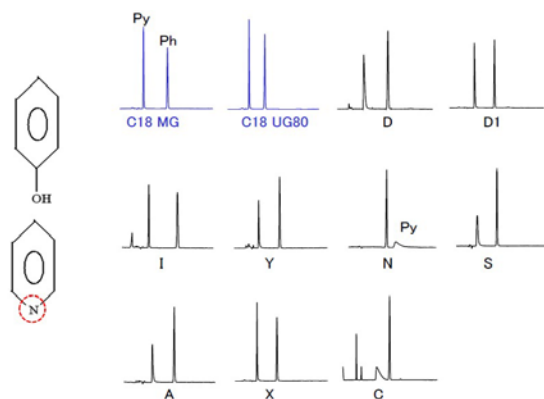
聚合物包被技术的优势 :

通常硅胶粒子处理	聚合物包被型 CAPCALL PAK 填料
无法屏蔽硅胶表面重金属影响, 封尾率受限 无法彻底屏蔽活性硅羟基	聚合物包被表面彻底屏蔽重金属及活性硅羟基影响
Si-O 键易断裂, 耐碱性及寿命不佳	采用 Si-C 键合方式, 寿命及耐碱性能优异
受残存活性位点影响, 易出现死吸附及拖尾现象及其它无法预知的问题	更好地消除了残存活性基团引起的死吸附和拖尾问题; 保留激励纯粹, 影响因素少, 提高了分离效果和峰型对称性; 减小不可预知风险的发生几率
适用性不佳, 适用范围小	适用范围广, 满足不同类物质的分离需要
批次稳定性差	批次稳定性优异, 易于控制



1、评价残留硅羟基对碱性物质影响的苯酚-吡啶实验

2、评价重金属影响的桉木醇实验



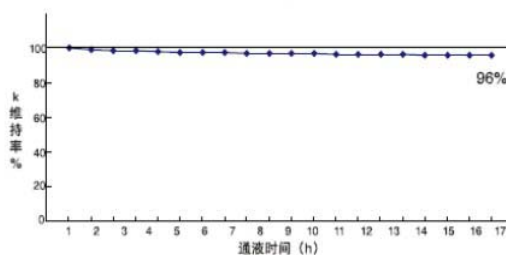
## 资生堂色谱柱

### 特色色谱柱介绍---SPOLAR、SUPERIOREX ODS

**资生堂SPOLAR色谱柱**，是资生堂专为中国普通用户开发的封端型色谱柱，价格更加亲近普通用户。虽然生产工艺改变，成本降低，但资生堂对产品质量的要求没有变化；尽管是封端柱，但也对残存硅羟基进行了极致的处理，虽然无法和包被型色谱柱相比，但在同等价位色谱柱中性能超前，特别是耐酸能力尤为突出，在分析脂溶性物质方面拥有不俗的表现。

色谱柱: SPOLAR C<sub>18</sub> 5 $\mu$ m 4.6 mm i.d. x 150mm  
 流动相: 甲醇/三氟乙酸/水=10/1/89 (pH=1.0-1.2)  
 流速: 1.0 mL/min  
 温度: 60°C  
 检测: UV 254 nm  
 进样量: 7 $\mu$ L  
 样品: 尿嘧啶  
 苯甲醇 (于25%甲醇溶液)

※进行20小时的重复操作，苯甲醇的保留因子的维持率(%)



**资生堂 SUPERIOREX ODS 色谱柱**，是在 SPOLAR 柱之前唯一一款使用封端技术的反相色谱柱，之所以一直保留至今，得益于它超高的含碳量(24%)，是最适合利用疏水性差异来进行分离的色谱柱（如脂溶性维生素等）。超高的含碳量使它具有超大的负载量，是适合制备的液相色谱柱。

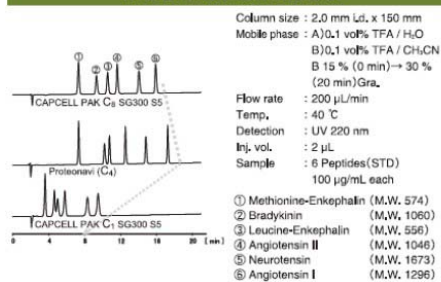
## 资生堂色谱柱

### 特色色谱柱介绍---蛋白、多肽分析柱

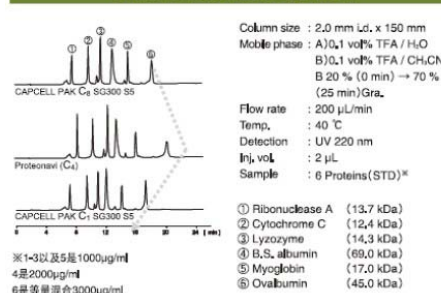
**蛋白、多肽分析柱**在资生堂色谱柱体系中主要有4种键合相，分别是C18、C8、C4和C1，填料孔径都是30nm。它们最大的优势仍然得益于包被技术，在经过包被处理之后，耐酸碱性在同类产品中占有绝对的优势，并且填料表面的蛋白吸附情况大量减少，从分析到制备的规模扩大更加容易。

其中Proteonavi C4色谱柱是兼具出色的分离性能和回收率的蛋白、多肽分析首选色谱柱。

#### 标准多肽分离模式的比较



#### 标准蛋白质分离模式的比较



## 资生堂色谱柱

### 特色色谱柱介绍---快速分析柱 (3 $\mu$ m、IF2、CORE)

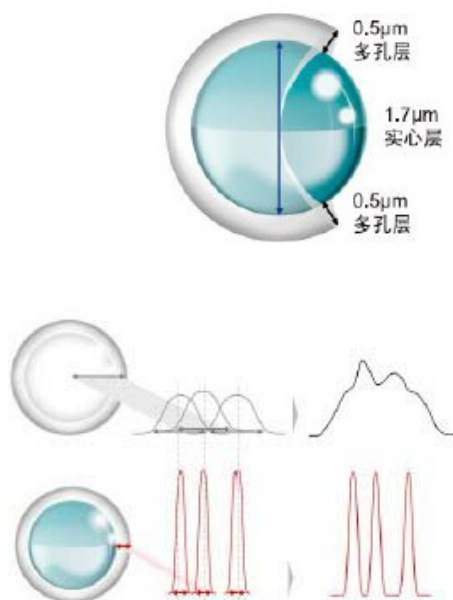
随着MS和UPLC的快速增长，液相工作者们对分析的效率要求越来越高，应运而生的快速分析柱也越来越受到大家的重视。

2006年，资生堂推出了在常规HPLC上使用的MGII系列下的3 $\mu$ m C18 MGII Mini色谱柱，在常规压力下完成快速分析。MG系列3 $\mu$ m色谱柱是兼顾压力-分析速度的平衡之选。

2008年推出针对UPLC的2 $\mu$ m粒径的C18 IF柱。2011年推出了粒径2.2 $\mu$ m的升级版IF2，与IF相比，IF2比表面积增加，含碳量增大，对分离的效果有显著提升，并且能够耐受100MPa的超高压。尤其对碱性化合物分析优势明显。

2013年以来，随着核壳型快速分析柱的应用增加，资生堂把核壳和包被结合起来，推出了CAPCELL CORE系列核壳型快速分析柱，通过减小扩散路径提高了分析速度和分离效果，在常规压力下得到媲美UPLC的分析效果。经过两年的发展，CORE系列已经发展出7种不同的类型，CORE C18、PC、AQ、PFP、ADME、WP和MP，使CORE系列的应用领域更加全面。

CAPCELL CORE——高分子包被型核-壳填料



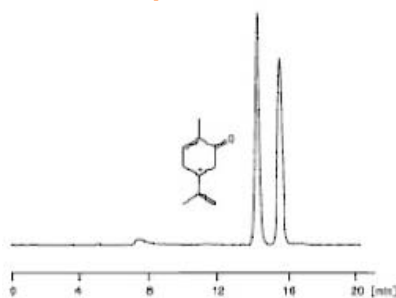
## 资生堂色谱柱

### 特色色谱柱介绍---手性柱 (CD-Ph、RU-2、RU-1)

资生堂手性柱有3种不同的填料类型，分别是CD-Ph、RU-2和RU-1。

**资生堂CD-Ph色谱柱**（苯基氨基甲酸酯化 $\beta$ 环糊精）的特点在于，当化合物手性点位于环上或附近有环状结构时，拆分的成功率极高，并且，正相和反相流动相都可使用。

**资生堂RU色谱柱**（钎合金键合瓷环）产生分离作用的位点并不是通过键合的基团，而是粒子的整个表面，所以它的负载量极高，特别适合于制备。



香芹酮的手性分离

HPLC条件

色谱柱：Chiral CD-Ph

4.6 mm i.d. X 250 mm

流动相：H<sub>2</sub>O / CH<sub>3</sub>OH = 90 / 10

流速：500  $\mu$ L/min

温度：25  $^{\circ}$ C

检测：UV 254 nm

进样量：4  $\mu$ L

样品：香芹酮(1 mg/mL)

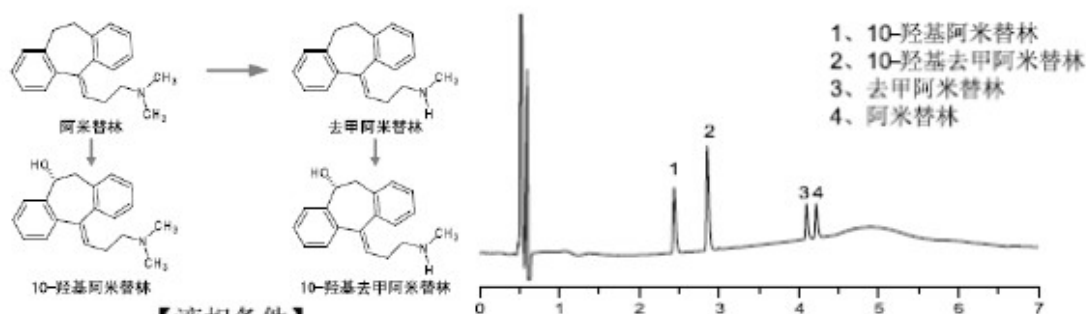
## 资生堂色谱柱

### 特色色谱柱介绍--- PC HILIC、ADME

PC HILIC, HILIC模式越来越多的被大家所采用, 但不同公司的键合相却并不相同。

资生堂PC HILIC色谱柱的键合相采用细胞膜结构中的磷酸胆碱, 不仅具有超高的亲水性, 并且对蛋白质完全无吸附, 除常用HILIC分析的领域外, 蛋白分析领域的应用意义更加巨大。

资生堂ADME色谱柱, 键合相为金刚烷基团, 在极性较强化合物的分析中有独特的优势。金刚烷键合相兼具疏水选择性和笼状结构的立体选择性, 能够对一些具有微小差异的化合物进行有效分离。在药物代谢分析中表现出明显的优势。



#### 【液相条件】

色谱柱: CAPCELL CORE ADME S2.7; 2.1 mm i.d. x 100 mm

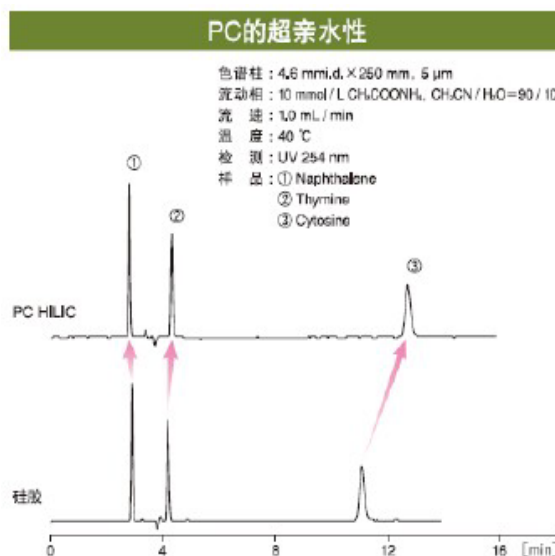
流动相: A) 0.1 vol% 甲酸 B) 0.1 vol% 甲酸, 乙腈  
B 20%(0.0 min) → 50%(5.0 min) → 20%(5.1 min)

流速: 300  $\mu$ L/min

温度: 40  $^{\circ}$ C

检测器: UV 254 nm

进样量: 1  $\mu$ L (各25 ppm)





## 资生堂色谱柱

### 重点类型色谱柱介绍---常用色谱柱类型

反相色谱柱	特色色谱柱
MG系列C18柱 (MG、MG11、MG111) UG系列C18柱 (UG120、UG80) AQ全水柱 超强耐酸色谱柱ACR C8色谱柱 (C8DD、C8 UG120) 苯基柱 高含碳量色谱柱SUPERIOREX ODS 经济廉价色谱柱SPOLAR	CR (SCX+C18) 混合填料色谱柱 PC HILIC亲水色谱柱 ADME金刚烷色谱柱 MF前处理色谱柱 糖柱SUCREBEAD 11 (强阴离子交换) 核酸分析专用整体柱-核苷时代Nucleonavi
离子交换及正相柱	快速分离系列色谱柱
SCX (磺酸基强阳离子交换柱) NH2 柱 SILICA 硅胶柱	MG 系列 3 $\mu$ m 色谱柱 1F2 (sub-2 $\mu$ )、MG111-H (2.7 $\mu$ ) 耐高压色 谱柱 CORE 系列核-壳系列色谱柱 (C18、AQ、PFP、 MP、WP、ADME)
蛋白多肽柱	手性色谱柱
Proteonavi (C4) 色谱柱 SG300 C18、C8、C1 色谱柱	CD-Ph、RU-2、RU-1

## 资生堂色谱柱

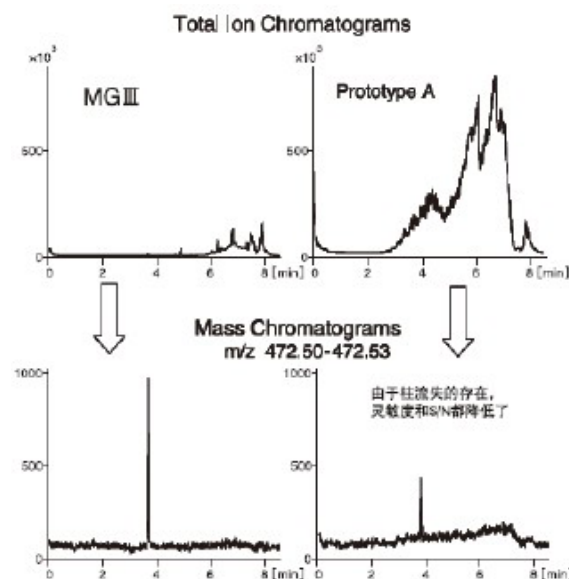
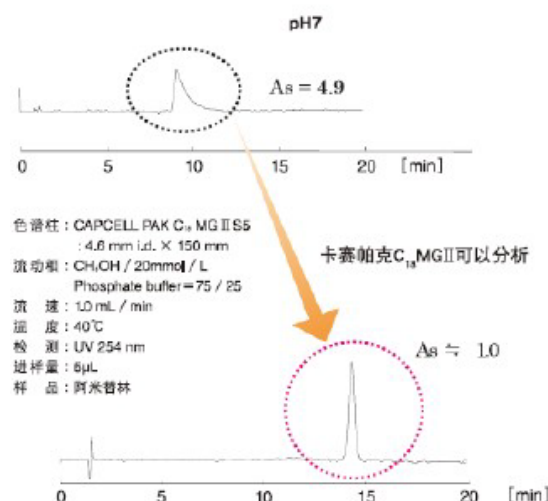
### 重点类型色谱柱介绍--- MG 系列 ( MGIII、MGII、MG )

MG系列是资生堂液相色谱柱在中国大陆地区销售情况最好的产品。可作为您的第一选择。MG系列的特点在于通过包被技术处理和C18基团导入量的精确控制，在分离能力、保持能力、峰型对称性、耐久性等方面和传统的色谱柱相比都得到了大幅提升，在资生堂色谱柱产品线中是平衡性（综合分离性能）最好、适用范围最广的一个系列。在拥有以上共性特点的基础上，三款产品又在分析优势上各有侧重，相互补充。

**资生堂 MGII 柱：**与 MG 的表面物性及保留特性相似。特点是对碱性化合物的分析更为理想，尤其在中性条件下分析碱性物质的效果极为突出。基于这个特点，在用于 LC-MS 分析和作为制备柱时优势更加明显。

**资生堂 MGIII 柱：**专为高灵敏度分析进行优化，LC-MS 分析的首选。表面物性与 MG、MGII 有所差异，在分离特性上可作为互补。酸性条件下分析碱性物质的稳定性尤为突出。

色谱柱：一般ODS S5 : 4.6 mm i.d. X 150 mm  
流动相：20 mmol / L Phosphate buffer(pH7) / CH<sub>3</sub>CN=40 / 60  
流速：1.0 mL / min  
温度：30℃  
检测：UV 254 nm  
进样量：5μL  
样品：阿米替林





## 资生堂色谱柱

### 重点类型色谱柱介绍--- UG 系列 (UG120、UG80)

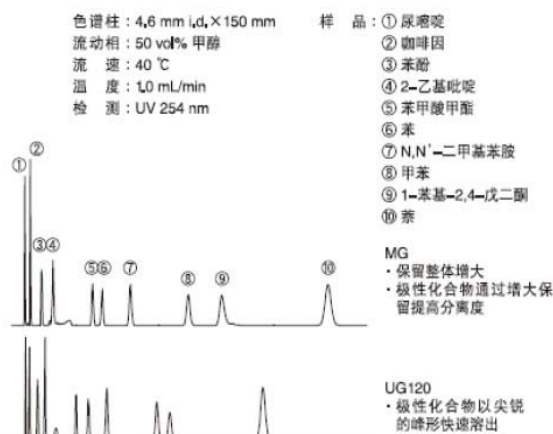
UG系列色谱柱是MG系列色谱柱的一个良好的补充。UG系列与MG系列比较，区别主要有：

#### ◆ 疏水性和表面极性的差异。

UG80色谱柱的疏水性较之MG系列更强，UG80和UG120的极性都比MG系列弱。在实际应用方面，多组分分析时，UG系列柱对极性强的化合物保持能力稍弱。总体来说，较之MG系列，UG压力更低，出峰稍快，峰型更尖锐，但对极性化合物的分离效果略差。在不追求“苛刻”的分离度时，UG120可作为首选。

#### ◆ 粒径和含碳量等物性值不同。

UG80 因孔径只有 8nm，所以拥有更大的比表面积(340m<sup>2</sup>/g)和更多的含碳量(18%)，尤其 UG80 20 μm 的粒子具有 550m<sup>2</sup>/g 的超大比表面积，特别适用于制备工作。

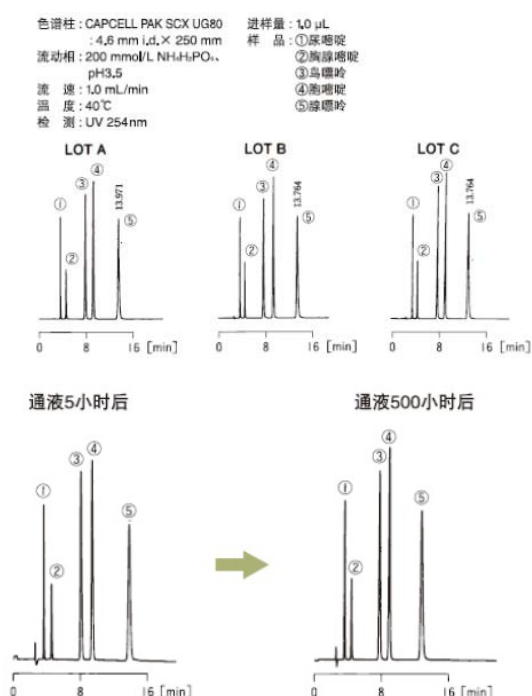


## 资生堂色谱柱

### 重点类型色谱柱介绍--- SCX、NH2

**资生堂SCX色谱柱**键合磺酸基的氢型强阳离子交换柱，是一款性价比极高的色谱柱。资生堂SCX阳离子交换柱同样是基于聚合物包被技术的色谱柱，聚合物与硅胶特性的结合，对于阳离子交换柱而言带来了更好的耐久性和批次间良好的再现性两大特点。

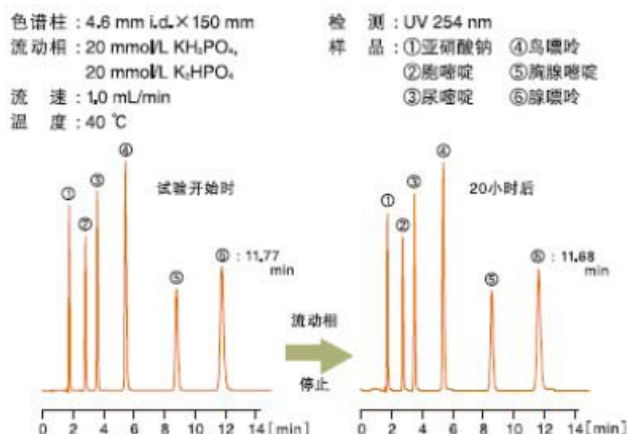
**资生堂NH2色谱柱**体系中的阴离子交换柱，不同于强阴离子交换柱，而是一款氢型阴离子交换柱。除了用作阴离子交换柱以外，也可在水和乙腈系的正相分离中。资生堂NH2柱以其独特的键合模式，是NH2更加不易脱落，有客户反馈，能够在MS检测器下使用。对于ELSD一类无选择性的检测器，并不适用。



## 资生堂色谱柱

### 重点类型色谱柱介绍--- AQ、ACR、C8DD

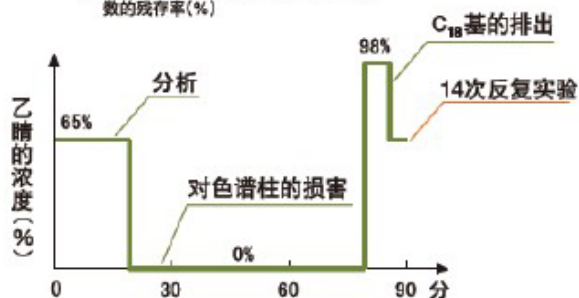
**资生堂 AQ 色谱柱**是 C18 色谱柱中极性最强的柱子, 适合分析极性较强的物质, 可用于 100%水相, 与同类的其他公司产品相比, 使用寿命具有极大的优势, 是纯水条件下的首选色谱柱。该款 3 μm 粒径的色谱柱的柱压较低, 为高速分析提供可能。



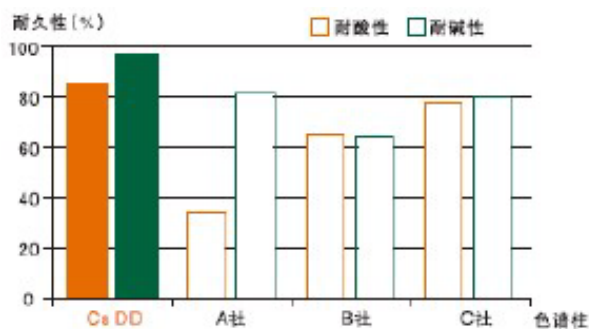
**资生堂 ACR 色谱柱**, 通过对卡赛帕克的聚合物包被技术进行改良, 除了耐碱性以外, 同时也实现了具有优越耐酸性的填料。ACR 堪称世界上耐酸性最强的色谱柱。在强酸性条件、尤其是在 pH1~2 附近的有机溶剂含量少的体系下的分析是没有问题的, 且 ACR 色谱柱对于平面结构化合物也有一定的特殊选择性。

色谱柱: CAPCELL PAK C<sub>18</sub> ACR 4.6 mm i.d. × 150 mm  
 流动相: A: 2 vol% TFA, H<sub>2</sub>O (pH=1)  
 B: 2 vol% TFA, CH<sub>3</sub>CN  
 B 65% (20min) → 0% (60min) → 98% (5min) → 65% (5min)  
 流速: 1.0 mL/min  
 温度: 60 °C  
 检测: UV 254 nm  
 进样量: 7 μL  
 样品: ①原啉啶  
 ②戊基苯

※进行14次的重复操作, 戊基苯的保持系数的残存率(%)



**资生堂 C8DD 色谱柱**是资生堂 C8 色谱柱的代表, 在耐酸碱性和耐久性方面与其他公司产品相比有巨大的优势。左图是在 2%TFA 和 4mmol Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 条件下, 就耐酸碱性和对各个厂家的色谱柱进行了对比。



## 资生堂色谱柱

### 重点类型色谱柱介绍--- CR

资生堂CR色谱柱是C18和SCX的混合柱。资生堂创造性的将两种不同类型填料预混合之后填充到一根色谱柱中，在单一色谱柱中构建二维色谱的分离模式，既有C18的反相分离模式，又有SCX的阳离子交换分离模式，使一次分析过程具有了更多的可能。适用于强极性但具有离子交换特性的复杂化合物分析，也是唯一一款能够应用于MS分析，且具有阳离子交换模式的色谱柱。

