

· 研究简报 ·

场流分级的机内浓缩和再进样方法*

高 玉 书 陈 秀 蓉

(中国科学院化学研究所, 北京)

关键词 场流分级、机上浓缩、再进样

除制备色谱外,一般色谱和场流分级的进样量都是很小的,而溶质层在经过色谱柱或场流分级柱槽后由于分离以及加宽效应浓度又要大大降低,因此,所得级分中溶质的含量极少. 如需把所得级分做再进样,则必须在同一条件下重复收集同一集分,经浓缩后再进样,这种方法不仅烦琐,而且有时由于溶剂中的杂质同样被浓缩而无法实现.

在场流分级中溶质分子或微粒被外场压向蓄集壁,形成一个按指数分布的溶质层^[1],其特征厚度(与蓄集壁之间的平均距离) l 可以表示成

$$l = \lambda W = \frac{D}{U} = \frac{kT}{F} \quad (1)$$

这里 λ 是保留因子, W 是柱槽的厚度, D 是扩散系数, U 是场致迁移速度, k 是 Boltzmann 常数, T 是温度, F 是外场作用于分子上的力,扩散系数有分子量依赖性

$$D = AM^{-b} \quad (2)$$

这里 M 是分子量, A 、 b 是常数. 因此,在同一外场作用下溶质层的厚度 l 和样品的分子量有关,分子量大的 l 值小,而分子量小的 l 值大. 这一浓度分布上的差异加上柱槽内载流的抛物线型速度分布构成场流分级的分离基础. 另一方面,因 λ 和 F 成反比,如外场足够强,即可大大增加其保留时间. 在这种情况下,如所进样品的体积大但浓度很低,则样品将被“锁”在柱槽的入口处,达到浓缩的目的. 然后再恢复到正常条件进行第二次(或更多次)分离.

对于热场流分级,柱槽两壁之间的温差 ΔT 构成外场. 由于热扩散系数 D_T 基本上和溶质分子量无关^[2]. 故可有

$$\frac{D}{D_T} = A'M^{-b'} \quad (3)$$

式中 A' 和 b' 是常数,我们曾得到保留比和 ΔT 以及这些参数之间的关系^[2]

$$\log(\lambda_T \cdot \Delta T) = \log A' - b' \log M \quad (4)$$

这里 λ_T 是热场流分级的保留参数. 对于聚苯乙烯-四氢呋喃体系 $\log A' = 3.298$ 和 $b' = -0.53$. 例如分子量为 $2 \cdot 10^7$, ΔT 为 8°C 时,保留参数 λ_T 约为 2×10^{-2} . 因为保留体积 V_r 约等于

$$V_r = \frac{1}{6} \frac{V_0}{\lambda} \quad (5)$$

* 1989年2月11日收到;国家自然科学基金资助项目.

这里 V_0 是柱槽的空体积。故可得 $V_r \approx 8.3V_0$ 。如果将 ΔT 提高到 50°C ，则 V_r 应约为 $52V_0$ 。在再进样的这段时间内容质在柱槽内的迁移很小，可以忽略。这就是这种再进样方法的基础。

热场流分级的实验装置除柱槽外和体积排除色谱一样，前文已有报道^[3]，不再赘述。这里只介绍一下用于再进样的流路图(图 1)。

当流路中各阀处于如图 1 中所示的实线位置时，样品经进样阀 6 进入柱槽后按照分子量大小进行分离，然后通过四通阀 5 进入检测池产生一定信号。在记录系统中得一峰。溶液流经柱槽后被稀释，最后由三通阀 9 排出。这样的流路称作标准流路，所得的谱图称参比谱图。

如欲收集分离后的溶液的某一级分，可转动三通阀 9 使成虚线位置使溶液仍自此阀排出，这时所需级分便保存在收集管内了。为了再进样待原始样品全部流出后首先增大温差 ΔT ，在本工作中对分子量为 2.06×10^7 的 PS， ΔT 从 8°C 升至 $50-52^\circ\text{C}$ (在出口处用针形阀增加柱槽内压力以提高溶剂的沸点)。待温度稳定后转动阀 3 使呈虚线状态，开始再进样。收集在管 4 中的溶质在载流带动下再次进入柱槽。再进样所需的时间由载流流速以及收集管的体积而定。由于我们的体积流速 \dot{V} 为 0.12 ml/min (相应的平均线速度 $\langle V \rangle$ 为 2.3 cm/min)，采用的进样时间为 20 min 。在这段时间内容质层移动了约 0.9 cm 。这和柱槽长度 ($L = 47 \text{ cm}$) 相比可以忽略不计。待进样完毕后转动四通阀 5 (呈虚线位置)使溶剂不经过柱槽直接进入检测池，造成柱槽内的停流，在停流状态下降低场强至正常状态。当温度稳定后转通四通阀使流通过柱槽，开始实验。根据这个程序可以重复进行。

图 2 是按照上述方法得到的谱图。图上每两个标记之间的面积表示一个级分，其体积为 2.3 ml 。第一次进样得到的 4—5 级分经再进样所得到的谱图峰位基本未变，说明这种方法是成功的，由于柱槽和连接管路等部分的加宽效应，使得二次峰和 4—5 级分相比明

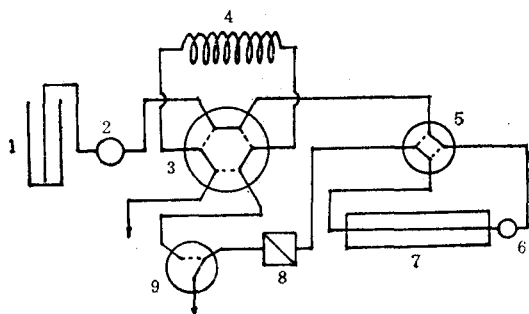


图 1 级分收集、机内浓缩再进样流路图

- 1-溶剂, -2-泵, -3-再进样阀, -4-级分收集管,
- 5-四通阀, -6-进样阀, -7-柱槽, -8-检测器,
- 9-三通阀

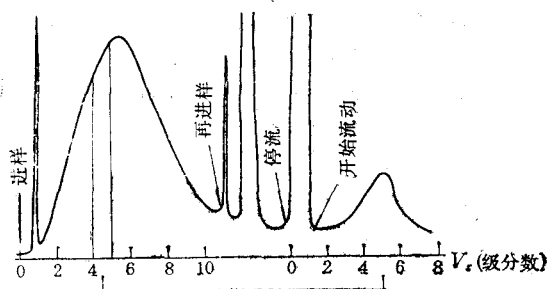


图 2 聚苯乙烯 ($M = 2.06 \times 10^7$) 的热场流分级再进样谱图

$T_c = 13^\circ\text{C}$, $\Delta T = 8^\circ\text{C}$. 流速 7.2 ml/h , 溶剂 THF. (T_c 是冷板温度)

显地变宽了。仔细比较这些结果和某些实验参数的关系可以用于峰加宽效应的机理。

此外还需指出,这种方法对于热场是有局限性的。这是由于热场流分级的分离对象是聚合物-有机溶剂体系。为了在再进样时能把溶质分子“锁”在柱槽入口处要大大提高场强(这里是温差)以克服分子的扩散效应。从(4)式可知这个温差和溶质的分子量有关,分子量越小所需温差越大,这在实验上是很难实现的。然而这种再进样方法在场流分级的各种分支技术中是具有普适性的,如沉降场流分级和交叉流场流分级等常常是处理尺寸小于微米的粒子,分离这些粒子不需要很高的场强,所以实验上是比较容易实现的。

参 考 文 献

- [1] Giddings, K. C., *C&EN*, 1988, Oct. 10, 34.
Caldwell, K. D., *Anal. Chem.*, 1988, 60, 959A.
- [2] Gao Yushu, Caldwell, K. D., Myers, M. N., and Giddings, J. C., *Macromolecules*, 1985, 18, 1272.
- [3] 高玉书,化学通报,1984,11,22.
- [4] Gunderson, J. J., Giddings, J. C., *Macromolecules*. 1986, 19, 2618.

AN IN-LINE SAMPLE CONCENTRATION AND REINJECTION METHOD FOR FIELD-FLOW FRACTIONATION

GAO Yushu and CHEN Xiurong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

One of the advantages for field-flow fractionation is that the sample fractions obtained from one or several runs can be concentrated and reinjected in-line. Procedure of this method is simple and the trouble caused by impurities contained in carrier solvent can be avoided. This technique can be used to study the band broadening effect caused by the system or to recycle a particular fraction of polymers/particles with broad molecular weight/particle size distribution.

The approach for carrying out this concentration and reinjection procedure is shown in detail.

Experiment for thermal field-flow fractionation is described by using polystyrene with molecular weight 20.6×10^6 , but the principle is universal for other kind of FFF subtechniques.

Key words Field-Flow fractionation, In-line concentration and reinjection