

·快报·

二元复杂混合物组成的定量 SEC 分析*

陈正年^{1,3} 谢鸿峰¹ 杨 琥¹ 王治流¹ 程镭时^{1,2**}

(¹ 南京大学化学化工学院 介观化学教育部重点实验室 南京 210093)

(² 华南理工大学材料学院高分子研究所 广州 510640) (³ 南京工程学院材料工程系 南京 210008)

摘 要 提供了一种体积排除色谱(SEC)的绝对定量分析方法以解决复杂的二元混合物组成的定量分析问题,首先对传统的 SEC 数据处理方法作了改进,将示差检测响应信号 $H(V)$ 除以样品进样质量,得到单位质量的示差折光检测响应分布 $H_w(V)$ 和累积分布 $I_w(V)$,这两个分布与试样的检测响应常数有关,然后将 $H_w(V)$ 除以总面积,再得到常规的归一化分布 $F(V)$. 混合物检测响应常数的不同,提供了一种从单独组分的 $H_w(V)$ 或 $I_w(V)$ 分布,运用加和计算共混物的 $H_w(V)$ 或 $I_w(V)$ 分布,得出二元混合物的组成. 运算过程利用最小差方和的枚举计算方法,在一个自行编写的 Mathcad 程序工作单上进行. 应用该方法对一种工业沥青和两种稀释剂配成的二元混合物作了范例分析,得到满意结果.

关键词 体积排除色谱, 绝对量化, 数据处理, 二元共混物组成

由两种复杂材料组成的二元混合物,在工业上与共混物的配合设计、材料性能等直接有关,从而导致它的组成分析成为一个非常突出的重要问题. 当两种材料的分子量有明显差异时,体积排除色谱(SEC)提供了一种简单的方法来估计混合物的组成. 但是,当两个组分的 SEC 谱峰相互重叠时,通常情况下难于对混合物的组成作出判定. 本文运用作者等以往确立的 SEC 检测响应绝对量化的原则^[1-5],对常规的 SEC 数据处理方式和手续作了改进,克服了这一困难,从而可以对混合物的组成作出精确计算.

按照 SEC 常规数据处理程序,示差折光浓度检测器的输出信号 $H(V)$,先扣除基线,再在试样主峰淋洗体积区间 V_0 和 V_s 内对淋洗体积积分,求得主峰的总面积 A

$$A = \int_{V_0}^{V_s} H(V) dV \quad (1)$$

然后将 $H(V)$ 除以 A ,得到归一化的分布图 $F(V)$

$$F(V) = \frac{H(V)}{\int_{V_0}^{V_s} H(V) dV} = \frac{H(V)}{A} \quad (2)$$

$$\int F(V) dV = 1$$

此时,由于 SEC 的分离效应,可以把 $F(V)$ 的分布

图看作是试样的分子量分布,并根据事先已确定的 SEC 柱的分子量与保留体积之间的校准关系 $M(V_R)$ 按定义计算得到试样的各种平均分子量. 这一定量计算方法已被普遍接受,并为商业常规计算软件所采用. 此方法是建立在如下基础之上的,即示差折光输出信号与检测池中溶液的浓度成正比

$$H(V) = Kc(V) \quad (3)$$

而且比例常数 K 是一个与保留体积和分子量无关的真正常数. 此时

$$\int H(V) dV = \int Kc(V) dV = K \int c(V) dV \quad (4)$$

从而归一化分布

$$F(V) = \frac{H(V)}{\int_{V_0}^{V_s} H(V) dV} = \frac{Kc(V)}{K \int c(V) dV} = \frac{c(V)}{\int c(V) dV} \quad (5)$$

等同于试样的归一化质量分布. 需要注意的是,在计算 $F(V)$ 的过程中,分子和分母中的比例常数 K 被消去了. 这意味着此定量方法是一个相对的定量方法,只能提供试样经分离后在各个保留体积下相对含量的信息,其中还包含了一个比例常数不变的假定.

依据 SEC 的绝对量化原则^[1],示差折光浓

* 2007-04-18 收稿,2007-05-13 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: rscheng@nju.edu.cn

度检测器的输出信号 $H(V)$ 与浓度的关系为

$$H(V) = k[n(V) - n_0] = k\left(\frac{dn}{dc}\right)c(V) \tag{6}$$

在某一淋洗体积 V 时,它与检测池中溶液的浓度 $c(V)$ 成正比,式中 $n(V)$ 和 n_0 分别是检测池中的溶液和参比池中溶剂的折光指数, k 是仪器常数, dn/dc 是试样溶液的折光指数增量. 在色谱过程中,由于色谱柱扩展效应的存在,检测池中的溶液浓度 $c(V)$ 远低于注入试样溶液的浓度 c_{inj} . 如在谱图覆盖的整个淋洗体积范围里对式 (6) 积分,则有

$$\int_V H(V)dV = k \frac{dn}{dc} \int_V c(V)dV \tag{7}$$

式(7)的左侧是谱图的总面积 A ,

$$\int_V H(V)dV = A \tag{8}$$

而右侧的积分则是注入试样的质量 w_{inj}

$$\int_V c(V)dV = c_{inj} V_{inj} = w_{inj} \tag{9}$$

从而,式(3) 中的比例常数应为

$$K = \frac{A}{w_{inj}} = k\left(\frac{dn}{dc}\right) \tag{10}$$

称为试样的检测常数,它只与试样的折光指数增量有关,因为 k 是一个真正的仪器常数. 运用这一法则,可以从 K 值的测量,得到单一试样的折光指数增量^[1],由单一试样折光指数增量的结构加和性原理,得到共聚物的组成和组成分布^[2~5]以及溶剂化高分子的优先吸附系数^[6].

如果注入柱内的溶质是复杂的混合物,式 (10) 中 K 所反映的是该溶质折光指数增量的平均值. 经过色谱柱的分离作用后,各个保留体积下淋出溶质的折光指数增量不尽相同. 此时,如将 $H(V)$ 除以注入柱内的溶质质量 w_{inj} ,定义另外两个分布 $H_w(V)$ 和 $I_w(V)$,即注入单位质量的示差

折光响应分布

$$H_w(V) = \frac{H(V)}{w_{inj}} \tag{11}$$

和单位质量时的累积示差折光响应分布

$$I_w(V) = \int_{V_0}^V H_w(V)dV \tag{12}$$

它们同时反映了检测响应和分离两种效应的贡献,提供的信息更为丰富. 例如,累积分布的最终值 $I_w(V_{end})$ 包括了试样中被分离出来的小分子杂质等的贡献,而当主峰在淋洗体积 V_s 终了时的累积分布 $I_w(V_s)$ 只是试样本身的反映,可以从两者的差值来估计试样中杂质的含量.

$$\text{Impurity}(\%) = \frac{I_w(V_{end}) - I_w(V_s)}{I_w(V_{end})} \times 100 \tag{13}$$

将 $H_w(V)$ 除以 $I_w(V_s)$ 得到与式(2) 定义等同的归一化分布 $F(V)$,即

$$F(V) = \frac{H(V)}{\int H(V)dV} = \frac{H_w(V)}{\int_{V_0}^{V_s} H_w(V)dV} = \frac{H_w(V)}{I_w(V_s)} \tag{14}$$

数据处理到这一步,随后即可继续执行常规的平均分子量的运算.

单位质量的示差折光检测响应分布和累积分布还有一个特别的用途,可以用来测量高分子共混物或二元复杂材料混合物的组成. 一个由 S 和 D 两种复杂物质配合而成的混合物 M,如果两者间只是简单混合没有起反应,它的单位质量示差折光响应分布 $H_{w,M}(V)$ 应满足

$$H_{w,M}(V) = w_D H_{w,D}(V) + (1 - w_D) H_{w,S}(V) \tag{15}$$

的关系,其中 $H_{w,D}(V)$ 和 $H_{w,S}(V)$ 分别是 D 和 S 单独存在时的单位质量示差折光响应分布, w_D 是

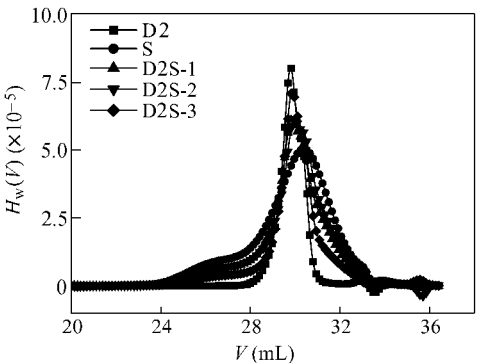
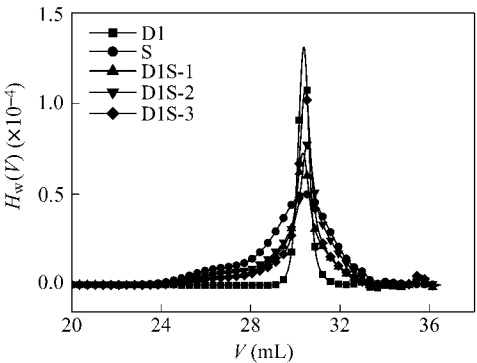


Fig. 1 The SEC signal per unit weight $H_w(V)$ of asphalt (S), diluents (D1 and D2) and their mixtures

混合物 M 中 D 的重量分数. 根据这一关系,运用最小方偏差原理,计算

$$\Delta^2(V) = [H_{w,M}(V) - [w_D H_{w,D}(V) + (1 - w_D) H_{w,S}(V)]]^2 \tag{16}$$

当方偏差的总和

$$\text{Sum}(w_D) = \sum_V \Delta^2(w_D) \tag{17}$$

极小时,即可得到混合物 M 中 D 的质量分数 w_D .

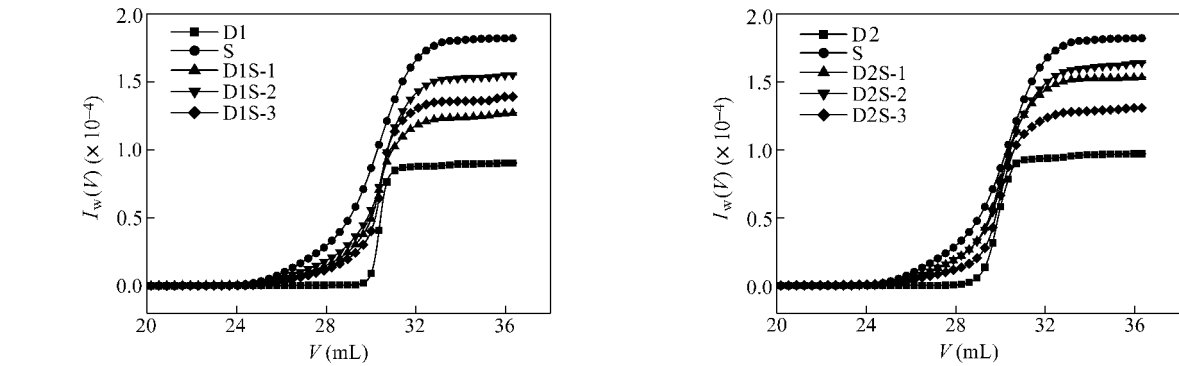


Fig. 2 The integral distribution per unit weight $I_w(V)$ of asphalt (S), diluents (D1 and D2) and their mixtures

Table 1 The results of determination of the composition of binary mixture of S and D by quantitative SEC

Sample	w_{inj} (mg)	$I_w(V_{end})$	$I_w(V_s)$	Impurity (%)	w_D		$\min(\text{Sum}\Delta^2)$
					Feed weighing	SEC determined	
Single component	D1	1.408	9.03×10^{-5}	8.78×10^{-5}	2.8	1	—
	D2	1.243	9.71×10^{-5}	9.39×10^{-5}	3.3	1	—
	S	1.144	1.82×10^{-4}	1.71×10^{-4}	6.3	0	—
Mixture	D1S-1	0.967	1.27×10^{-4}	1.20×10^{-4}	5.7	0.4	0.393
	D1S-2	0.634	1.55×10^{-4}	1.45×10^{-4}	6.2	0.33	0.262
	D1S-3	0.678	1.39×10^{-4}	1.32×10^{-4}	5.0	0.65	0.598
	D2S-1	0.992	1.53×10^{-4}	1.47×10^{-4}	4.3	0.4	0.387
	D2S-2	0.7	1.64×10^{-4}	1.53×10^{-4}	6.9	0.35	0.262
	D2S-3	0.833	1.31×10^{-4}	1.25×10^{-4}	4.6	0.69	0.636

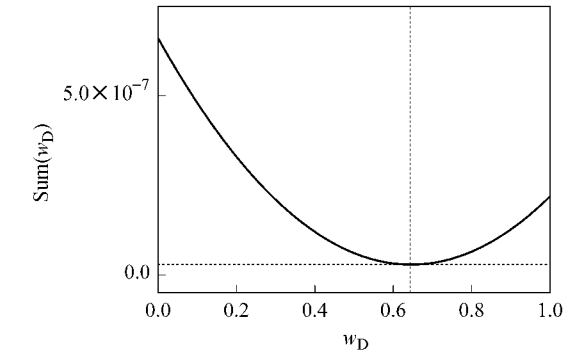


Fig. 3 $\text{Sum}(w_D) - w_D$ dependence for sample D2S3

本文对一种商品沥青 (AH-70, 记作 S) 和两种结构相近的工业用油性稀释剂 (分别记作 D1

和 D2) 以及由它们组成的混合物 (D1S 和 D2S) 作了 SEC 的分析,以考核以上原理的适用性. 实验使用 WATERS 515 型液相色谱仪, Wyatt Optilab rEX 型示差折光指数仪作检测器, 3 根 Styragel HR 色谱柱串接,以四氢呋喃作为淋洗剂,流速为 1 mL/min. 实验的检测响应 $H(V)$ 除以注入试样重量 w_{inj} 而得的 $H_w(V)$ 以及累积分布 $I_w(V)$ 分别见图 1 和图 2. 用一个简单的 Mathcad 数据处理程序 (见图 3) 计算得到的混合物的组成和各试样中所含杂质的百分含量列于表 1,可见运用本文建议的 SEC 数据处理的改进方案可用于测量混合物的组成,由此认为,此方案具有普适性,还可以在其他方面发展更多的用途.

REFERENCES

- 1 Cheng R S, Zhao S L. ACS Symposium Series 521, Chromatography of Polymer, 1993, Chapter 8 :113 ~ 121
- 2 Cheng Rongshi(程镭时), Zhao Shilin(赵石林). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1991, (5) :64 ~ 69
- 3 Cheng Rongshi(程镭时), Zhao Shilin(赵石林). Chinese Journal of Chromatography(色谱), 1991, 9(6) :346 ~ 349
- 4 Wang Zhiliu(王治流), Zhou Caihua(周采华), Qian Jun(钱军), Cheng Rongshi(程镭时). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (2) :189 ~ 193
- 5 Cheng Rongshi(程镭时), Wang Zhiliu(王治流), Zhao Yang(赵阳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1991, (5) :560 ~ 566
- 6 Wang Q G, Cheng R S. Polymer, 1992, 33(18) :3978 ~ 3980

ANALYSIS OF THE COMPOSITION OF COMPLICATED
BINARY MIXTURE BY QUANTITATIVE SECCHEN Zhengnian^{1,3}, XIE Hongfeng¹, YANG Hu¹, WANG Zhiliu¹, CHENG Rongshi^{1,2}⁽¹⁾ Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210093)⁽²⁾ College of Material Science and Engineering, Polymer Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510640)⁽³⁾ Material of Department, Nanjing Technology of Institute, Nanjing 210008)

Abstract The present paper provides a quantitative size exclusion chromatography (SEC) method based on the principle of absolute quantification of SEC to solve the problem. The conventional data treatment procedure for the D.R.I. signal of SEC $H(V)$ is improved first by dividing it with the injected sample weight and leads to a novel defined weight normalized distribution $H_w(V)$ and its integral $I_w(V)$. These two distributions reflect the response constant of the sample in addition to the conventional relative total area normalized distribution $F(V)$. The difference of the response constants of the mixtures provides a method to compute their composition from the $H_w(V)$ or $I_w(V)$ of its single component by method of summation. The calculations are carried out in a Mathcad worksheet with the principle of least sum square deviation. The method was applied to mixtures of a kind of industrial asphalt and paraffinic diluents as an example and successful results are obtained.

Key words Size exclusion chromatography, Absolute quantification, Data treatment, Composition of binary mixture