

尺寸排除色谱扩展因子的保留体积依赖性*

程榕时 王治流 赵阳

(南京大学化学系, 南京)

摘 要

尺寸排除色谱扩展函数的方差即尺寸排除色谱柱中单分散高分子峰的扩展因子, 以窄分布聚苯乙烯标样用分子量分离和扩展效应同时标准的方法作了测量。简单的理论分析导出了一个方程以表示扩展因子的保留体积依赖性, 其中包括四个具有明确物理意义并可实验测量的参数。该方程与实验数据符合得相当好, 并解释了扩展因子极值出现的条件。

关键词 尺寸排除色谱、扩展因子、保留体积

在前一工作^[1]中, 曾建议用一种很好表征过的高分子标样作尺寸排除色谱的分子量分离和扩展效应同时校准的方法。获得扩展因子如何随保留体积而变化的完整知识, 对于用尺寸排除色谱测定分子量分布作加宽改正十分重要。它在研究尺寸排除色谱填料的孔洞表面结构^[2]以及判断谱图的可分峰是否是单分散组分峰等方面都很有用。本文给出了一个联系扩展因子与保留体积关系的理论方程, 其中含有四个具有明确物理意义并可测量的参数, 同时作了实验的考核。

理 论 部 分

在尺寸排除色谱柱中, 单分散高分子的扩展因子 σ_0^2 , 即扩展函数的方差可写成

$$\sigma_0^2 = \sigma_{Ex}^2 + \sigma_{SEC}^2 \quad (1)$$

右侧第一项 σ_{Ex}^2 是纵向扩展和柱外效应对扩展因子的综合贡献, 可看作是和高分子分子量无关的一个常数。第二项 σ_{SEC}^2 是尺寸排除色谱的贡献。根据速率理论^[3,4], σ_{SEC}^2 与分配系数 K_{SEC} 成正比, 与高分子在孔洞中的扩散系数 D 成反比, 即

$$\sigma_{SEC}^2 \propto K_{SEC}/D \quad (2)$$

从分配系数 K_{SEC} 的定义

$$K_{SEC} = (V_R - V_0)/V_i \quad (3)$$

而扩散系数与高分子分子量之间具有

$$D \propto M^{-\epsilon} \quad (4)$$

的经验关系。在上两式中, V_0 和 V_i 分别是色谱柱的粒间体积和柱中填料的孔洞体积, 而 ϵ 是一个接近于 1 的常数。

单分散高分子的分子量与保留体积 V_R 之间的关系可用线性校准函数

* 中国科学院科学基金资助的课题; 1987年4月6日收到。

$$\ln M = A_M - B_M V_R \quad (5)$$

表示。将式(3)、(4)和(5)代入式(2)得到

$$\sigma_{EC}^2 = C[(V_R - V_0)/V_i] \text{Exp}[\varepsilon(A_M - B_M V_R)] \quad (6)$$

式中 C 是一个比例常数。令

$$a = \frac{C}{V_i} \text{Exp}(\varepsilon A_M) \quad (7)$$

$$b = \varepsilon B_M \quad (8)$$

并将式(6)代入式(1),即得到

$$\sigma_0^2 = \sigma_{Ex}^2 + a(V_R - V_0) \text{Exp}(-bV_R) \quad (9)$$

上式表述了扩展因子与保留体积间的关系,其中含有四个具有明确物理意义的参数 σ_{Ex}^2 , V_0 , a 和 b 。前两个参数 σ_{Ex}^2 和 V_0 可作实验的直接测量,例如,注入超过排除极限、分子量很大的试样,或者用 Groh 和 Halász^[5] 建议的方法。参数 a 和 b 可从校准函数和对实验的 $\sigma_0^2(V_R)$ 数据作曲线拟合的方法估计。

式(9)预计,在某一特定的保留体积处将会出现一个极大扩展因子。以式(9)对 V_R 作微商,得极大处的保留体积 $V_{R,\max}$ 和扩展因子 $\sigma_{0,\max}^2$ 分别是

$$V_{R,\max} = V_0 + 1/b \quad (10)$$

和

$$\sigma_{0,\max}^2 = \sigma_{Ex}^2 + \frac{a}{b} \text{Exp}[-(1 + bV_0)] \quad (11)$$

式(10)说明,出现极大的保留体积取决于 V_0 和 b 的数值。如果色谱柱的粒间体积和校准线的斜率都很大, $V_{R,\max}$ 接近于 V_0 , 从而可能逃脱人们的注意。

实 验 部 分

使用了两组窄分布聚苯乙烯标样以标定 SN-01A 型凝胶渗透色谱仪。一组(TSK)购自日本 Tokyo Soda 公司,另一组(N-PS)由本实验室自制并表征。色谱柱(3 × 1m)填充 NDG 多孔硅球。四氢呋喃作为淋洗溶剂。淋洗体积用 2.60 ml 的虹吸管计量。

结 果 与 讨 论

从聚苯乙烯的实验谱图首先计算淋出体积均值 $\bar{V}$ 和总方差 σ_T^2 , 所得结果列于表 1。运用分子量分离和仪器扩展效应作同时校准的方法^[1], 从标样的实验谱图以及它们的分子量和分布宽度指数,迭代计算得到每一个标样的分子量与淋出体积间实效关系 $M^*(V)$ 的系数:

$$\ln M = A_M^* - B_M^* V. \quad (12)$$

以淋出体积均值 $\bar{V}$ 与交点分子量 $M^*(\bar{V})$ 作线性回归,得到色谱柱的校准关系 $M(V_R)$ 为:

$$\ln M = 22.724 - 0.342 V_R. \quad (13)$$

再从实效关系和校准关系数间的理论联系:

$$A_M^* = A_M - (1 - \xi) B_M \bar{V}, \quad (14)$$

$$B_M^* = \xi B_M, \quad (15)$$

表1 聚苯乙烯标样的平均分子量和凝胶色谱数据

标 样	$\langle M \rangle_w \times 10^{-4}$	$\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$	$\bar{V}$	σ_T^2
TSK-2	1.73	1.02	37.80	0.67
TSK-10	9.89	1.02	32.96	0.80
TSK-20	18.4	1.07	31.44	1.51
TSK-40	42.7	1.05	28.49	1.43
TSK-80	79.1	1.01	26.50	0.70
TSK-128	130	1.05	25.50	0.95
NPS-2	0.563	1.05	42.05	0.91
NPS-3	1.20	1.04	39.52	0.86
NPS-4	2.78	1.03	36.89	0.80
NPS-5	5.00	1.02	35.05	0.77
NPS-6	12.0	1.06	32.40	1.28
NPS-7	15.4	1.07	31.63	1.39

计算出每个标样的参数 ξ 。最后,根据参数 ξ 的定义

$$\xi^2 = (\sigma_T^2 - \langle \sigma^2 \rangle) / \sigma_T^2 \quad (16)$$

获得扩展因子,取窄分布聚苯乙烯标样的平均扩展因子 $\langle \sigma_0^2 \rangle$,作为单分散高分子在 $V_R = \bar{V}$ 时的扩展因子 σ_0^2 。这样获得的所有结果均列于表 2。

表2 聚苯乙烯标样的实效关系系数和扩展因子

标 样	A_M^*	B_M^*	ξ	σ_0^2
TSK-2	16.24	0.172	0.500	0.50
TSK-10	16.68	0.157	0.462	0.63
TSK-20	18.73	0.211	0.623	0.92
TSK-40	18.17	0.184	0.535	1.02
TSK-80	16.60	0.114	0.329	0.68
TSK-128	19.81	0.226	0.663	0.53
NPS-2	19.15	0.253	0.746	0.43
NPS-3	21.00	0.299	0.873	0.48
NPS-4	19.27	0.247	0.723	0.52
NPS-5	21.91	0.316	0.928	0.57
NPS-6	20.50	0.270	0.794	0.72
NPS-7	19.38	0.233	0.685	0.84

扩展因子随保留体积的变化如图 1 所示。显然存在一个极大扩展因子,与文献中的一些结果^[6,7]相符。将式(9)重排,得到

$$\ln[(\sigma_0^2 - \sigma_{Ez}^2)/(V_R - V_0)] = \ln a - bV_R \quad (17)$$

对数项应随 V_R 作线性减少。这种作图如图 2,其中 $\sigma_{Ez}^2 = 0.37$, $V_0 = 25.3$,是从几个 $M > 2 \cdot 10^6$ 全排除试样的实验谱图估计得到的。从图 2 中直线的截距和斜率求得参数 a 和 b 的值分别为 1190 和 0.309。用这些参数数值计算得到的 $\sigma_0^2(V_R)$ 的理论曲线也画在图 1 中。它与实验数据符合得相当好。

值得注意的是参数 b (0.309)比校准关系的斜率 B_M (0.342) 略小,这与理论的预期相符。从 b 与 B_M 间的理论关系(式 8),得到 $\varepsilon = 0.90$ 。计算的 $\sigma_0^2(V_R)$ 理论曲线对参

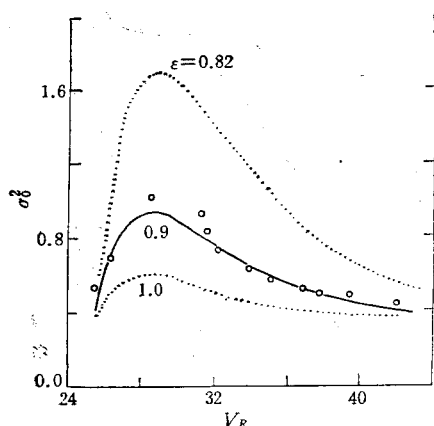
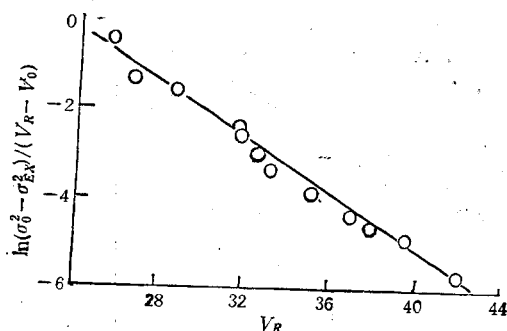


图1 扩展因子的保留体积依赖性

图2 $\ln(\sigma_0^2 - \sigma_{Ex}^2)/(V_R - V_0)$ 对 V_R 的图

数 ϵ 的数值很敏感, 如图 1 所示。这说明高分子在尺寸排除色谱填料孔洞中的扩散行为可以通过尺寸排除色谱扩展效应的系统研究得到定量的信息。

参 考 文 献

- [1] 程镕时、薄淑琴, *ACS Symposium Series*, 245, 1984, 125; 高分子通讯, 1985, (2), 93.
- [2] 程镕时、薄淑琴, 高分子通讯, 1986, (5), 365.
- [3] Kubin, M., *J. Chromatogr.*; 1975, 108, 1.
- [4] Yau, W. W., Kirkland J. J. and Bly, D. D. "Modern Size-Exclusion Chromatography", 1979, 82.
- [5] Groh, R. and Halász, I.; *Anal. Chem.*, 1981, 53, 1325.
- [6] Tung, L. H. and Runyan, J. R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, 13, 2329.
- [7] 高玉书、桑明敏、叶美玲、乐慧娟、丁幼康、应琦琮, *J. Liq. Chromatogr.*, 1982, 5, 1241; 高分子通讯, 1982, (4), 143.

DEPENDENCE OF THE SPREADING FACTOR ON THE RETENTION VOLUME OF SEC

CHENG Rongshi, WANG Zhiliu and ZHAO Yang

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

ABSTRACT

The variance of the instrumental spreading function, i.e. the spreading factor of mono-dispersed polymer in a SEC column was determined experimentally with narrow MWD polystyrene standard samples by the method of simultaneous calibration. The dependence of the spreading factor on the retention volume deduced from a simple theoretical approach may be expressed by a formula with four physically meaningful and experimentally determinable parameters. The formula fits the experimental data quite well and the conditions for the appearance of maximum spreading factor are explicable.

Key words Size exclusion chromatography, Spreading factor, Retention volume