

凝胶渗透色谱法峰加宽改正问题

III. 一种 GPC 谱图峰加宽改正程序*

陈一泓 李 玄 叶美玲

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文提出了一种 GPC 谱图的峰加宽改正程序。用以计算高聚物的各种分子量平均值与分子量分布。

此程序采用了对窄峰有利的平滑方式,文中还讨论了分辨因子 h 与计算间隔 ΔV 的乘积 ($h \cdot \Delta V$) 对精确度 R_F 与迭代次数 L 的关系的影响。

凝胶色谱法是测定高聚物分子量分布的快速而有效的手段。由于色谱柱的峰加宽效应,要得到真实的分子量分布,必须进行峰加宽改正。而 GPC 谱图的峰加宽改正十分复杂而冗长的,因此,运用电子计算机进行峰加宽改正日益引人注目。本文给出一种 ALGOL 语言的计算程序,它可将 GPC 的数据按面积归一化,进行数据平滑,计算峰加宽改正前的高聚物的各种分子量平均值、微分分布与积分分布。按迭代法进行峰加宽改正,计算出按面积计算误差最小的峰加宽改正后的高聚物的各种分子量平均值、微分分布与积分分布。现分别概述如下。

一、初始数据

在 GPC 谱图峰加宽改正中,须有 GPC 谱图 $f(V)$, 标定曲线, GPC 柱的分辨因子 $h(V)$ 的表达式,所测试样 S 的特性粘数——分子量方程之 K 、 α 值:

1. $f(V)$ 必须数字化,读数的最高有效数字位数是三位(如能获得更高的位数则更好);并确定数据点之数目 N , 初始淋出体积 V_0 及数据点间的间隔 ΔV 。

2. 标定曲线可写成

$$\log M = A_0 + A_1V + A_2V^2 + A_3V^3 \quad (1)$$

其中系数 A_0 、 A_1 、 A_2 和 A_3 可用最小二乘法或平均法^[1]由 S 的标样通过 GPC 实验给出的标定曲线确定。当标定曲线是线性时,则取 $A_2 = A_3 = 0$ 。如果没有 S 标样,可用 PS 标样的标定曲线进行普适标定。

3. $h(V)$ 可表示为

* 1981年3月16日收到。

$$h(V) = h_0 + h_1V + h_2V^2 + h_3V^3 \quad (2)$$

其中参数 h_0 、 h_1 、 h_2 和 h_3 同样采用最小二乘法或平均法由逆转法^[2]或标样法^[3]实验给出的 $h-V$ 关系来确定。如果 h 为一定值则取 $h_1 = h_2 = h_3 = 0$, h_0 等于所定之 h 值。

4. K 、 α 值: 特性粘数与分子量方程由 Mark-Houwink 公式表示, 如:

$$[\eta]_1 = K_1 M_1^{\alpha_1} \quad [\eta]_{p_1} = K_{p_1} M_{p_1}^{\alpha_{p_1}} \quad (3)$$

参数 K_{p_1} 、 α_{p_1} 、 K_1 、 α_1 由实验确定或从手册^[4]查得。

二、GPC 谱图 $f(V)$ 按面积归一化及数据平滑

为便于比较, 避免溢出, 将 GPC 谱图按面积进行归一化是十分必要的

$$F(V) = f(V) / \int f(V) dV \quad (4)$$

其中 $f(V)$ 未归一化谱图, $F(V)$ 按面积归一化谱图。按梯形公式计算面积 $\int f(V) dV$ 。

数据平滑的作用是减少乃至消除峰加宽改正后的分子量分布的振荡。我们采用如下方式^[5]将 $F(V)$ 作预先处理, 以有利于窄峰的平滑而不失真。

$$\text{令} \quad F_s(V) = F(V) \cdot Q_s(V) \quad (5)$$

$$\text{其中} \quad Q_s(V) = \exp\{q^2(V - V_M)^2\} \quad (6)$$

$$\text{而} \quad V_M = \mu'_1 / \mu'_0 \quad (7)$$

$$q^2 = \mu'_0 / [2(\mu'_2 \mu'_0 - \mu'^2_1)] \quad (8)$$

$$\text{且} \quad \mu'_i = \int_a^b V^i F(V) dV \quad (9)$$

μ'_i 是 V 的 i 阶中心矩。由图 1 可以看到 $F_s(V)$ 较之 $F(V)$ 曲线平缓。故用 $F_s(V)$ 进行平滑即使对于窄峰试样也不至于将谱图的峰尖平滑掉。

平滑数据的方法是五点(或七点)三次平滑^[6], 表 1 列出五点三次数据平滑的参数。平滑后的 $\bar{F}_s(V_i)$ 为

$$\bar{F}_s(V_i) = \sum_{j=-2}^2 a_j F_s(V_{i+j}) / \sum_{j=-2}^2 a_j \quad (10)$$

($i = 1, 2, \dots, n$)

其中 $i = 3, 4, \dots, n-3, n-2$ 的平滑系数 a_j 相同, 但 $i = 1, 2, n-1, n$ 的平滑系数 a_j 不同(表 1)。数据点愈密, 平滑的失真越少。

平滑部分可调用多次, 如指令平滑次数 $T_1 = 5$, 则自动连续平滑五次; 若 T_1 为零或负值, 则不进行平滑, 此平滑方法对单峰十分有效, 但对多峰谱图, 由于有效数字低, 仍有失真。

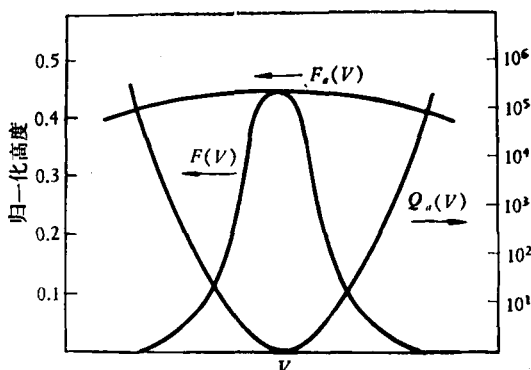


图 1 $F(V)$, $F_s(V)$ 与 $Q_s(V)$ 的关系

表 1 五点三次平滑 a_i 参数表

	第 1 点	第 2 点	第 3 点……第 $n-2$ 点	第 $n-1$ 点	第 n 点
a_{-2}	69	4	-6	4	-1
a_{-1}	4	54	24	-16	4
a_0	-6	24	36	24	-6
a_1	4	-16	24	54	4
a_2	-1	4	-6	4	69

三、普适标定及计算峰加宽改正前的各种分子量平均值、微分分布与积分分布

$$[\eta]M = rA_0V_h \quad (11)$$

由 可知 $[\eta]M$ 是高聚物分子在溶液中流体力学体积的一个度量。这里 $[\eta]$ 特性粘数； M 分子量； r 是 Simha 数^[7]，对于球型分子 $r = 2.5$ ，非球型分子 $r > 2.5$ ； A_0 是 Avogadro 数； V_h 是分子流体力学体积。根据 Benoit 理论^[8]，化学性质和形态结构不同的高聚物分子，在相同的实验条件下，淋出体积相同者具有同样的流体力学体积 V_h 。

$$\text{故} \quad [\eta]_{ps}M_{ps} = [\eta]_sM_s \quad (12)$$

将式(3)代入上式，可得

$$\log M_s = \frac{1}{\alpha_s + 1} \log \left(\frac{K_{ps}}{K_s} \right) + \left(\frac{\alpha_{ps} + 1}{\alpha_s + 1} \right) \log M_{ps} \quad (13)$$

借助 PS 的标定曲线(式(1))，再用式(13)转换成 M_s 。

用本程序可计算峰加宽改正前各种分子量平均值， $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 、 $\bar{M}_z$ 、 $\bar{M}_{z+1}$ 、 $\bar{M}_v$ ；多分散系数 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ；特性粘数 $[\eta]$ ；分子量微分分布 W_m 、对数微分分布 W_L 、积分分布 $I(M)$ 等。以上各量的计算公式详见《凝胶色谱法》一书第六章第 2 节，此处不一一累述。

在编排程序时，我们注意了乘除相间，以避免溢出。如 M_{s+1} 写作

$$M_{s+1} = \sum_{i=1}^n F(V_i)(M(V_i)/M_s) \cdot (M(V_i)/M_w) \cdot M(V_i) \quad (14)$$

此处之 $F(V)$ 已归一化。

四、峰加宽改正

此程序适用于迭代法，如 Ishige^[9]、Smit^[10]、韩天敏^[11,12]等迭代法均可应用。

首先，定义峰加宽改正的精确度 R_F 为：

$$R_F = \sum_{i=1}^n \left| F(V_i) - \sum_{j=1}^n G_{ij}W_j \right| \Delta V \quad (15)$$

这里， $F(V)$ 是平滑后按面积归一化的 GPC 谱图， W_j 是峰加宽改正后的分子量分布，对于变 h 的 Gauss 峰加宽函数， G_{ij} 可表示为：

$$G_{ij} = \frac{h(V_j)\Delta V}{\sqrt{\pi}} \exp\{-h^2(V_j)(V_i - V_j)^2\} \quad (16)$$

($i, j = 1, 2, \dots, n$)

实际上， R_F 是实验的 GPC 谱图与计算值的吻合程度。由于 $F(V)$ 是归一化的， R_F 既

是精确度的绝对度量也是相对度量。

不同的样品的 GPC 谱图进行峰加宽改正时, 由于分辨因子 $h(V)$ 、间隔 ΔV 、数据有效位数……等因素的差别, 在迭代过程中, R_F 的变化是十分不同的, 一般说来, $h \cdot \Delta V$ 愈小, 迭代收敛愈慢, 甚至发散; 而 $h \cdot \Delta V$ 愈大, 则迭代收敛愈快, R_F 与迭代次数 L 的关系如图 2 所示。对于 $h \cdot \Delta V$ 很大者, 出现 I 的情况, 随着 L 增加 R_F 逐渐减少, 最后达到一稳定值; 计算的终点正是 R_{Fmin} 所对应的分子量分布 W_{min} ; 当 $h \cdot \Delta V$ 很小时, 可能出现 V 的情况, 即迭代次数越多, R_F 越大, 达不到 R_{Fmin} ; 而当 $h \cdot \Delta V$ 处于上述两种极端情况之间时, 就会出现 II、III、IV 的情况, 除 I 与 II 在计算终点达到 R_{Fmin} 外, III、IV 及 V 均非在计算终点达到 R_{Fmin} , 而在计算中出现极小值。为保证计算获得的结果是对应于 R_{Fmin} 的分子量分布, 故运用比较法, 在迭代过程中将 R_{Fmin} 及其对应的分子量分布保留在计算机中; 迭代继续进行, 并不断将所得之 R_F 与保留在机内之 R_{Fmin} 比较, 若某次迭代后 R_F 小于保留之 R_{Fmin} , 则以该 R_F 及其对应的分子量分布取代原保留值。此外, 每迭代 T_0 次 (T_0 为计算者确定之打印间隔, 其值可为任一正整数, 如 $T_0 = 20$, 即每迭代 20 次打印一次) 即打印一次 R_F 与保留的 R_{Fmin} 值, 若出现 $R_F = R_{Fmin}$, 并在继续迭代中保持相等, 则属于 I 与 II 的情况, 此时应继续迭代, 直至前后两次打印的 R_{Fmin} 相同, 即达到计算终点, 获得稳定解。若出现 (或多次迭代经过一次或数次极小后出现) $R_F > R_{Fmin}$, 且在以后的迭代中 R_F 不断增大, 则属于 III、IV 或 V 的情况, 无须继续计算, 机中所存之 R_{Fmin} 及其对应分子量分布即所求。

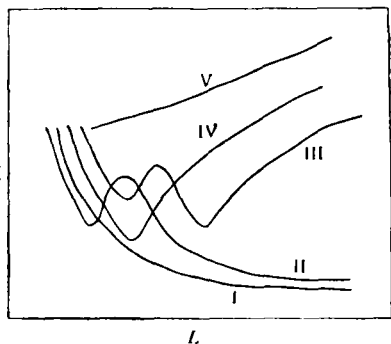


图 2 R_F 与迭代次数 L 的关系示意图

根据上述 $h \cdot \Delta V$ 值对 R_F-L 关系的影响, 计算者可以通过调节 $h \cdot \Delta V$ 值来改变迭代计算中 R_F-L 关系, 使迭代收敛加速, 以提高计算速度; 以及使 R_F 尽可能地小, 以求得计算值与实验 GPC 谱图更好地吻合。

五、计算框图

本程序用 ALGOL 算法语言写出, 在 TQ-16 电子计算机上运算。计算框图如图 3 所示。其中平滑次数 T_1 、打印间隔 T_0 、运算起始指令 $H00003(>0)$ 均以标准变量给出; 为计算方便, 在进行定 h 峰加宽改正计算时, 也可将 h_0 以标准变量给出。

计算开始, 初值由纸带输入, 对 GPC 谱图 $f(V)$ 按面积归一化; 如 T_1 为正整数, 则 GPC 谱图数据连续平滑 T_1 次, 如果 T_1 为零或负值, 则不进行平滑, 直接进行下面的运算, 普适标定, 计算峰加宽改正前的各种分子量平均值与分子量分布; 并将上述各步结果打印出来。继而, 峰加宽改正的迭代自动进行, 不断将各次迭代所得之 R_F 与机中保留之 R_{Fmin} 进行比较并用较小者去取代原保留之值; 且每迭代 T_0 次打印一次, 报告 R_F 与 R_{Fmin} 信息, ……在无须继续计算时, 可给于运算结束指令 ($H0003 < 0$), 即刻打印出全部计算结果——峰加宽改正后的各种分子量平均值与分子量分布。

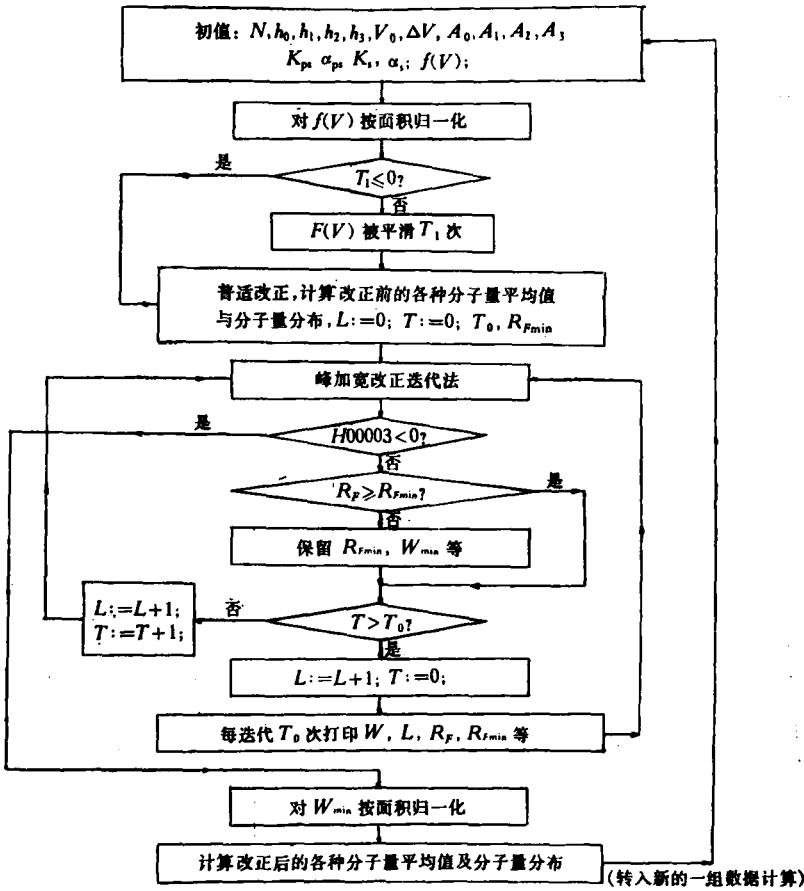


图 3 计算框图

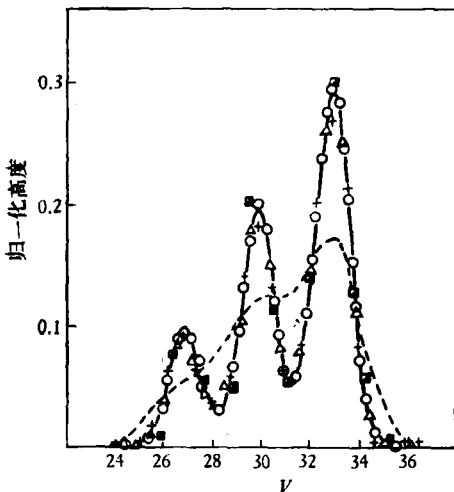


图 4 各法计算结果——真实的 W ；——GPC 谱图 f ；
△ Ishige 程序；+ 本程序 ○ 应用于 Ishige 法；■ 用于 Smit、韩天敏法

六、应用实例

表 2 与图 4 系将 Ishige^[9]、Smit^[10]、韩天敏^[11]等各种迭代法应用本程序处理 Ishige-1A^[9]数据的结果，并与 Ishige^[9]、张-黄 (Chang-Huang)^[13]等程序的计算结果以及真实值^[9]进行比较。

可以看到，应用本程序于上述诸迭代法均获得较好结果，其中应用于 Ishige 迭代法的结果尤佳，与真实值很好地一致，误差甚至较 Ishige 本人计算还小。

因此本程序可用于处理 GPC 数据，以取得可靠的分子量与分子量分布。

致谢：感谢钱元教授对本工作的指导，并感谢施

良和、应琦琮、柴志宽和徐振森等同志对本工作提出很多有益的意见与讨论。

表 2 平均分子量的比较

		$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
真 实 值		3.20	14.9	4.65	51.8
本 程 序	Ishige 迭代法	3.21	14.8	4.61	51.1
	Smit 迭代法	3.44	14.6	4.25	52.0
	韩天敏迭代法	3.44	14.6	4.24	51.9
Ishige 程序		3.18	15.1	4.74	53.7
张-黄程序		3.08	15.8	5.13	96.0

参 考 文 献

- [1] 冯师颜, “误差理论与实验数据处理”, 科学出版社, 1964, p. 99.
- [2] Tung, L. H., Moore, J. C. and Knight, G. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1261(1966).
- [3] Tung, L. H. and Runyon, J. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2397(1969).
- [4] Brandrup, J. and Immergut, E. H., “Polymer Handbook” New York, 1975.
- [5] Tung, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 375(1966).
- [6] 施良和编, 凝胶色谱法, 科学出版社, 1980, p. 221.
- [7] Simha, R., *J. Phys. Chem.*, **44**, 25(1940).
- [8] Grubisic, Z., Rempp, P. and Benoit, H., *J. Polym. Sci., Part B*, **5**, 753(1967)
- [9] Ishige, T. and Hamielec, A. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1607(1971).
- [10] Smit, J. A. M., Hoogervorst, C. J. P. and Staverman, A. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1479(1971).
- [11] 韩天敏, 应用数学学报, **1978** (8), 28.
- [12] 陈一泓, 高分子通讯, **1980** (5), 263.

ON THE PEAK SPREADING CORRECTION IN GPC

III. A COMPUTER PROGRAM OF PEAK SPREADING
CORRECTION FOR GPC CHROMATOGRAM

Chen Yihong, Li Xuan and Ye Meiling

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A computer program which is used to correct the peak spreading of GPC chromatogram has been proposed for calculation the various average molecular weight and MWD of polymer.

In this program, the method to smooth the curve is especially suitable for narrow peak.

The effect of the product ($h \cdot \Delta V$) of resolution factor h and computational interval ΔV on the relation between precision Rf and iterative number L is also discussed.