

研究简报

蒸气压渗透计的结构对仪器常数的影响*

刘 瑞 林

(河南化学研究所)

蒸气压渗透计 (VPO) 依其结构不同, 分为探头下垂式蒸气室和探头站立式蒸气室两类^[1]。关于仪器常数 K 是否随溶质的分子量范围的不同而变化的问题, 已引起人们的注意, 但报道的结果并不一致^[2-10]。因仪器、标样及纯度、操作方法的不同, 难以判断其误差。为了便于比较, 本文选用 VPO 仪中具有代表性二类仪器, 对同一标样进行了标定。

选用的两种仪器分别为: 西德产 Knauer 型(下垂式), 控温精度 $\pm 1/1000^\circ\text{C}$, 温度分辨率 $1 \times 10^{-4}^\circ\text{C}$, 选用不锈钢封装的通用型探头。日本产 Corona 117 型(站立式), 测温电桥装有匹配装置, 提高了热敏电阻的匹配精度^[12]。温度分辨率 $6 \times 10^{-6}^\circ\text{C}$ 。为防止基线的漂移, 仪器在 $< 1^\circ\text{C/hr}$ 恒温条件下工作。

标准样品为九种高纯度的有机化合物, 分子量范围从 178—1089, 六个 GPC 用的聚苯乙烯标样, $\bar{M}_n$ 范围从 2.82×10^3 — 4.42×10^4 。标样的名称、纯度等级均列于表 1。由于

表 1 各种样品在两种仪器的 K 值

序 号	样品名称	纯度等级	分子量 $\bar{M}_n$	Corona 117 型 $(\Delta G/C_M)_{C \rightarrow 0} \times 10^{-4}$	Knauer	
					$(\Delta G/C_M)_{C \rightarrow 0} \times 10^{-4}$	$(\Delta G/C_W)_{C \rightarrow 0} \times 10^{-4}$
1	菲	色谱纯	178.22	4.81	2.52	141.60
2	联苯酐*		210.22	4.29	2.40	114.30
3	正二十六烷	色谱标准	356.28	4.19	2.41	67.56
4	胆甾醇丙酸酯	液 晶	442.72	4.50	2.76	62.30
5	正三十二烷	色谱标准	450.85	4.40	2.77	61.42
6	正三十六烷**	Standard	508.89	4.14		
7	胆甾醇王酸酯	液 晶	526.88	4.25	2.76	52.31
8	八乙酰蔗糖	生化试剂	678.58	4.33	2.67	39.32
9	季戊四醇棕榈酸酯	气相色谱固定液	1089.80	4.25	2.56	23.49
10	聚苯乙烯标样		2.82×10^3	4.18	2.77	9.82
11	聚苯乙烯标样		3.02×10^3		3.03	10.02
12	聚苯乙烯标样		5.66×10^3	4.17	2.89	5.11
13	聚苯乙烯标样		9.05×10^3		3.12	3.45
14	聚苯乙烯标样		1.90×10^4	3.77	4.80	2.52
15	聚苯乙烯标样		4.42×10^4	4.90		

* 为日本 Corona 117 仪器自带样品;

** 为意大利生产

* 1983 年 6 月 11 日收到。

胆甾醇酯类只有在高纯状态下才有液晶转变^[7]。所以样品 4 与 7 选用了二种胆甾醇酯。六种 PS 标样分别为美国 Waters 公司 GPC 仪所带标样或吉林大学制备。

VPO 仪尽管可用溶剂很多,但在仪器上的表现并非一致,其中以苯为最佳^[11],因此本实验均以苯为溶剂。

各样品在两种仪器上所得结果均列于表 1。以表 1 中的 $(\Delta G/C_M)_{C \rightarrow 0}$ 值对溶质的分子量在半对数坐标系中作图,如图 1 所示。在图 1 中分别作两种仪器 K 值的中心线。为排除化合物纯度造成的误差,对化合物在两种仪器上显示的情况给予综合考虑,使其对中心线显示相同的偏差。从图 1 可见,化合物 1、4、5、8 号同时位于这两条中心线的上方,而 3、9、10、12 号化合物则均位于下方。此八种样品的 K 值与中心线的偏差系纯度或 $\bar{M}_n$ 的误差所致。由此可断定:中心线基本代表了各仪器 $K-M$ 的关系。图 1 中 b 线显示 Knauer 仪器的 K 值具有明显的分子量依赖性,而 a 线则显示 Corona 117 型仪器的 K 值基本保持恒定。

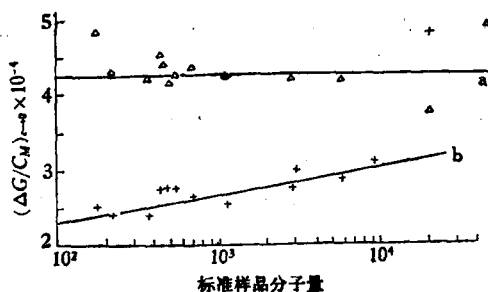


图 1 两种仪器的 $(\Delta G/C_M)_{C \rightarrow 0}-M$ 关系

a 日本 Corona 117 型仪器; b 西德 Knauer 型仪器。

根据实验结果,建立图 1 中曲线 b 所示的 $K-M$ 关系式为:

$$K = (\Delta G/C_M)_{C \rightarrow 0} = (1.58 + 0.365 \lg M) \times 10^4 \quad (1)$$

式中 C_M 为样品溶液的重量克分子浓度,单位为 mol/kg。将表 1 中的 Knauer 仪器的数据以 $\lg M$ 对 $\lg (\Delta G/C_W)_{C \rightarrow 0}$ 作图,见图 2。从而使 $K-M$ 关系式转换为

$$\lg M = 4.47 - 1.029 \lg (\Delta G/C_W)_{C \rightarrow 0} \quad (2)$$

式中 C_W 为样品溶液重量浓度,单位为 g/kg。

产生上述情况的原因有下列几点:

1. 浓度

由于 Corona 117 仪器改革了测温电桥,温度分辨率比 Knauer 仪高,其可测浓度范围为 10^{-5} — 10^{-2} mol/kg,而 Knauer 为 10^{-2} —15 mol/kg。样品浓度越大与理想溶液的偏差就越大,特别是大分子溶液,其偏差更甚。由于 Knauer 仪器可测浓度比 Corona 117 型仪器

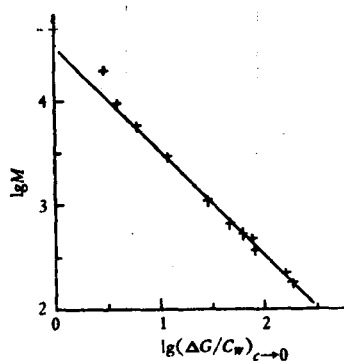


图 2 西德 Knauer 型仪器的 $(\Delta G/C_W)_{C \rightarrow 0}-M$ 关系

高三个数量级,所以其偏差更为严重。若不予修正而直接沿用低分子标样 K 值,必然显示较大偏差。这是造成 K 值对分子量依赖性的主要原因,因为即使是站立式探头,在较高浓

度时测得大分子的 M_n 也有较大幅度的下降^[8]。

2. 探头上液体滞留量与滞留状态

液滴悬挂在下垂式探头上, 因重力而下垂, 使探头下部液层厚度与水平四周的液层厚度不等, 发生液层表面与内部的传质传热过程不均匀而产生误差。而 Corona 117 仪器的站立式探头包有白金网, 液层靠表面张力而在网与探头间形成均匀厚度的液层, 减少了误差。

高玉书等人还认为, 二种探头上的滞留量是不同的。由于测定中蒸气不断在溶液液滴上凝结而使体积增大, 在站立式探头上, 这部分多余的液体会沿探头杆流下, 使滞留量维持恒定。而下垂式探头则反之。上出健二也观察到上述情况。同理, 进样时也同样存在这个滞留量恒定与否的问题。

3. 粘度

由于 Knauer 仪器所用溶液浓度较高, 使其粘度较之纯溶剂有较大变化, 特别是高分子作溶质时, 粘度增加, 使液滴中的分子扩散速度明显减慢, 在短时间内溶液蒸汽压与溶剂蒸汽压之间不易达到平衡。也加剧了探头上滞留量与滞留状态造成的影响。因此在测定大分子样品时误差更剧, 做为仪器输出信号 ΔG 通常不是一个平坦的台阶。Corona 117 仪器由于可测浓度低, 粘度低, 粘度变化小, 输出信号 ΔG 就显示为一线性很好的平台。

以上原因, 仅仅是造成 K 值依赖于分子量诸因素之一部分, 其它原因有待进一步考察。

致谢 河南化学研究所周秋菊、胡志兰及刘秀荣同志参加了部分工作, 孙定一同志协助提供大分子标样, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 高玉书, 化学通报, 1978, (3), 153.
- [2] Бехли, Е. ю и др., *Высокомолекулярное соединение*, 1967, 9, 2754.
- [3] Brzezinsky, J. et al., *Eur. Polym. J.*, 1973, 9, 1251.
- [4] Bersted, B. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 1415.
- [5] Bersted, B. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1974, 18, 2399.
- [6] Morris, C. E., *J. Polym. Sci.*, 1976, C55, 11.
- [7] Morris, C. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 435.
- [8] 高玉书等, 高分子通讯, 1980, (2), 112.
- [9] 潘雨生, 高分子通讯, 1981, (2), 158.
- [10] Kenji Kamide, ed al., *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 1477.
- [11] 兰州大学化学系等, 有机微量定量分析, 科学出版社, 北京, 1978, 84.
- [12] 乐慧娟等, 化学通报, 1980, (2), 86.

THE EFFECT OF THE STRUCTURE OF VPO ON THE INSTRUMENT CALIBRATION FACTOR

Liu Ruilin

(Henan Institute of Chemistry)

ABSTRACT

In order to check the effect of structure of VPO on the instrument calibration factor two kinds of VPO, one with stand-up type thermistor and the other with hang-down type, have been calibrated with a number of identical standard samples. Including nine organic compounds, with molecular weight ranging from 178 to 1089 and six polystyrene samples from 2.82×10^3 to 4.42×10^4 . The results show that the calibration factor of the instrument with hang-down thermistors is dependent on the molecular weight of solute while that of the instrument of stand-up thermistors is independent on the molecular weight of solute. Some factors including the concentration and viscosity of the solution, the quantity and shape of the liquid on the thermistors have been discussed.