

# 凝胶渗透色谱法峰加宽改正问题

## IV. 实验精度与改正计算条件对峰加宽改正结果的影响\*

陈一泓 叶美玲 李 玄

(中国科学院化学研究所)

### 摘 要

本文应用模型函数考察了计算间隔  $\Delta V$ ，实验数据的有效位数等因素对峰加宽改正结果的准确度、精确度的影响。找到了有实用意义的稳定解区域。从而为选择最佳改正计算条件提供了依据。

实验的 GPC 谱图峰加宽改正的基本方程由 Tung 方程<sup>[1]</sup>表示

$$\int_a^b G(V, y)W(y)dy = f(V) \quad V, y \in [a, b] \quad (1)$$

这里  $f(V)$  是 GPC 谱图， $W(y)$  为真实的分子量分布， $G(V, y)$  为峰加宽函数。 $V, y$  是淋出体积， $a$  和  $b$  是初始和终了的淋出体积，由于实验中 GPC 谱图  $f(V)$  的数据由记录仪给出，其最高有效数字只有三位，由于方程 (1) 的不稳定性<sup>[2]</sup>，这些实验误差可能使解出的

$W(y)$  产生振荡。Tung<sup>[3]</sup> 曾用超速离心沉降法测定  $W(y)$  再与 GPC 法经加宽改正后的  $W(y)$  进行比较，以此判断改正后的准确性。但是当比较结果不一致时，很难判断是 GPC 柱的分辨因子  $h$  值测定不准确，还是计算间隔  $\Delta V$ 、数据的有效数字位数或峰加宽改正方法本身的问题所致。因此利用一种模型函数检定这些因素对改正后的分子量分布准确性的影响是重要的。

本文利用 Ishige 等迭代法<sup>[4]</sup>，用定  $h$  高斯峰加宽函数检定上述各因素对改正后的分子量分布  $W(y)$  准确性的影响。

### 1. 模型函数及相应 GPC 谱图的确定

一般确定某一分子量分布  $W(y)$  的相应

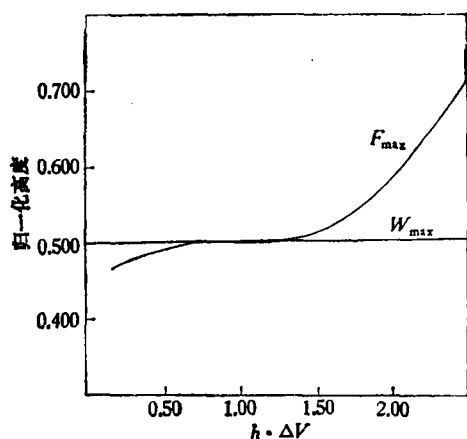


图1  $h \cdot \Delta V$  对  $F_{max}$  的影响

$W(y)$  是  $h_1 = 0.9$  的高斯分布函数  $\Delta V = 0.1$

\* 1982年11月10日收到。

GPC 谱图  $f(V)$  的方法是选一合适的分子量分布函数  $W(y)$ , 如高斯或 Tung 函数, 利用公式 (1) 通过数值积分求出  $f(V)$ 。但从图 1 可以看出, 即使在间隔很细 ( $\Delta V = 0.1$ ) 时, 积分求出的  $f(V)$  值仍依赖于  $h \cdot \Delta V$  值。当  $h \cdot \Delta V > 1$  时, 造成失真。出现 GPC 谱图的峰值  $F_{\max}$  大于真实分子量分布峰值  $W_{\max}$  的不合理现象, 即  $F_{\max} > W_{\max}$ 。因此本文采用另一种确定  $f(V)$  的方法: 选用公式 (1) 中被积函数可以积分的, 如高斯分布函数作为真实分子量分布, 即

$$W'(y) = \frac{h_1}{\sqrt{\pi}} \exp[-h_1^2(y - y_p)^2] \quad (2)$$

这里,  $h_1$  表示分子量分布宽度因子, 设定两种分布宽度高斯型的分子量分布的峰值及分子量平均值见表 1。峰加宽函数  $G(V, y)$  也是高斯型的, 可表示为:

$$G(V, y) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \exp[-h^2(V - y)^2] \quad (3)$$

表 1 设定的高斯分布的峰值及分子量平均值\*

| $h_1$                          | 0.9        | 0.3         |
|--------------------------------|------------|-------------|
| $W_{\max}$                     | 0.5077063  | 0.16925688  |
| $\bar{M}_n \times 10^{-6}$     | 0.16053985 | 0.070834634 |
| $\bar{M}_w \times 10^{-6}$     | 0.19697775 | 0.44643103  |
| $\bar{M}_w/\bar{M}_n$          | 1.2269710  | 6.3024399   |
| $\bar{M}_z \times 10^{-6}$     | 0.24168599 | 2.8136047   |
| $\bar{M}_{z+1} \times 10^{-6}$ | 0.29654169 | 17.732568   |

\*  $V_p = 25$ , 标定曲线  $\log M = 11.5 - 0.25V$

将 (2) 和 (3) 代入式 (1) 积分, 得到与式 (2) 相对应的 GPC 谱图  $f(V)$ 。

$$f(V) = \frac{h_1 h}{\sqrt{\pi(h_1^2 + h^2)}} \exp\left[-\frac{h_1^2 h^2}{h_1^2 + h^2} (V - V_p)^2\right] \quad (4)$$

这里  $V_p = y_p$  (峰位淋出体积), 此法计算结果总是  $F_{\max} \leq W_{\max}$ , 并且与  $h \cdot \Delta V$  无关。由式 (4) 计算的  $f(V)$  舍入为与实验数据相同的有效数字位数, 本文采用如下方法:

$$f_i(x) = \#INTIER(f(x) \cdot 10^{N_1} + 0.5) / 10^{N_1} \quad (5)$$

这里  $\#INTIER(E)$  表示数  $E$  化成整数, 其中加上 0.5 表示对数据四舍五入。适当的选择  $N_1$ , 使  $f_i(V)$  具有有效的数字位数, 如二位、三位、四位等。

## 2. 计算程序的准确度与精确度

计算程序及说明见前文报导<sup>[6]</sup>, 在此程序中原始数据  $f(V)$  (舍入为所需的有效数字位数) 及有关参数均由纸带输入电子计算机, 峰加宽改正后除按  $R_{Fmls}$  (实验 GPC 谱图与计算值吻合的最小差值) 给出改正后各种分子量平均值及分布外, 还计算出准确度  $R_w$ 。

$$R_w \text{ 的定义为: } R_w = \sum_{i=1}^n |W_i' - W_i| \Delta V \quad (6)$$

其中  $W_i'$  是模型的分子量分布曲线高度, 它由式 (2) 给出,  $W_i$  是改正后的分子量分布曲线高度, 由于  $W_i'$  和  $W_i$  按面积归一化, 所以  $R_w$  是峰加宽改正的绝对度量, 它表示峰加宽改正中出现的总误差。

从已知分子量分布  $W'(V)$  的试样, 可以计算出改正后分子量分布  $W(V)$  的准确度  $R_W$  和精确度  $R_F$ , 计算结果发现,  $R_F$  与  $R_W$  值差别很大, 从表 2 看出,  $R_W$  总是大于  $R_F$  1 至 2 数量级, 在实际计算中, 只能算出  $R_F$ ; 而得不到  $R_W$ , 因此  $R_F$  应取  $\leq 5 \times 10^{-4}$  作为迭代终止为宜, 否则改正结果误差大。

表 2  $R_F$ 、 $R_W$  和  $h \cdot \Delta V$  的关系\*

| $h \cdot \Delta V$ | $R_F$                  | $R_W$                 |
|--------------------|------------------------|-----------------------|
| 0.1                | $1.311 \times 10^{-2}$ | 0.269                 |
| 0.2                | $5.96 \times 10^{-3}$  | 0.16                  |
| 0.5                | $8.06 \times 10^{-4}$  | $3.10 \times 10^{-2}$ |
| 0.8                | $8.15 \times 10^{-4}$  | $2.02 \times 10^{-2}$ |
| 0.9                | $3.32 \times 10^{-3}$  | $4.55 \times 10^{-3}$ |
| 1.0                | $6.69 \times 10^{-3}$  | $4.27 \times 10^{-3}$ |
| 1.2                | $9.69 \times 10^{-3}$  | $5.33 \times 10^{-3}$ |

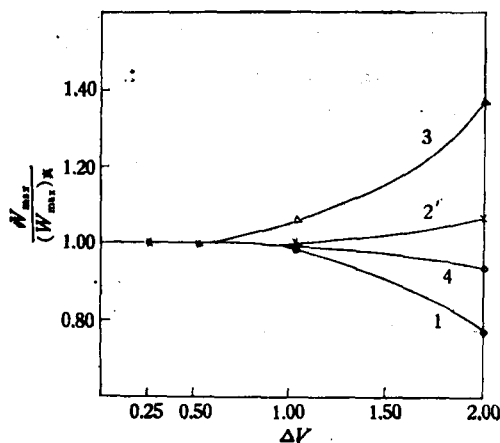
\*  $h_1 = 0.9$ ,  $\Delta V = 0.5$ ,  $E_1 = 3$ 

## 结果与讨论

### 1. 计算间隔对 $R_W$ 、 $R_F$ 的影响

一般来说, 对一定的  $h \cdot \Delta V$ ,  $\Delta V$  越小,  $R_W$  和  $R_F$  值也越小, 但分隔细到一定程度后  $R_W$ 、 $R_F$  的变化就很小。从表 3 看出, 对数据最高有效数字位数  $E_1 = 3$ 、 $h \cdot \Delta V = 1$ 、 $h_1 = 0.9$  来说, 当  $\Delta V = 0.5$  的  $R_W$  与  $\Delta V = 0.1$  或  $0.25$  的  $R_W$  基本相同, 而当  $\Delta V$  增大到 1.0 或 2.0 时, 则  $R_W$  明显地增大, 这说明  $\Delta V = 0.5$  是合适的间隔, 即使  $\Delta V$  再小, 也不能提高计算的精确度。

间隔取值大小对峰值及分子量平均值的影响有类似的趋势, 见图 2。如果只计算分

图 2 间隔  $\Delta V$  对峰值及分子量平均值的影响 $h \cdot \Delta V = 1$ ,  $h_1 = 0.9$ ,  $E_1 = 3$ 

$$\circ \frac{W_{\max}}{(W_{\max})_0}; \times \frac{\bar{M}_W}{(\bar{M}_W)_0}; \triangle \frac{\bar{M}_{Z+1}}{(\bar{M}_{Z+1})_0}; \bullet \frac{\bar{M}_n}{(\bar{M}_n)_0}$$

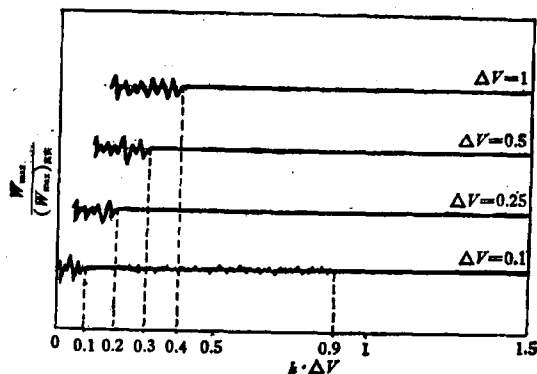
图 3 不同计算间隔与  $h \cdot \Delta V$  稳定解区域关系 $E_1 = 3$ ,  $h_1 = 0.9$

表3  $R_w$  和  $R_F$  与  $\Delta V$  的关系\*

| $\Delta V$ |           | 0.10                  | 0.25                  | 0.50                  | 1.00                  | 2.00                  |
|------------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $R_w$      | $E_1 = 5$ |                       | $1.45 \times 10^{-4}$ | $5.15 \times 10^{-4}$ | $4.43 \times 10^{-2}$ | 0.375                 |
|            | $E_1 = 3$ | $4.80 \times 10^{-3}$ | $4.80 \times 10^{-3}$ | $4.27 \times 10^{-3}$ | $4.60 \times 10^{-2}$ | 0.373                 |
| $R_F$      | $E_1 = 5$ |                       | $6.78 \times 10^{-7}$ | $1.00 \times 10^{-6}$ | $5.91 \times 10^{-4}$ | $1.89 \times 10^{-2}$ |
|            | $E_1 = 3$ | $6.20 \times 10^{-5}$ | $5.10 \times 10^{-5}$ | $6.69 \times 10^{-5}$ | $1.43 \times 10^{-3}$ | $1.83 \times 10^{-2}$ |

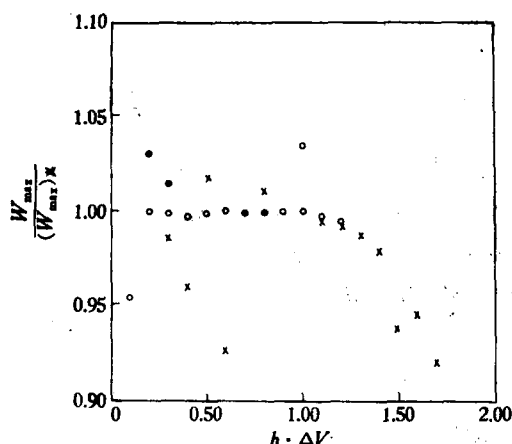
\*  $h \cdot \Delta V = 1$ ,  $h_1 = 0.9$ 

子量平均值 ( $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$ ), 则间隔稍大些 ( $\Delta V = 1.0$ ), 也是合适的。

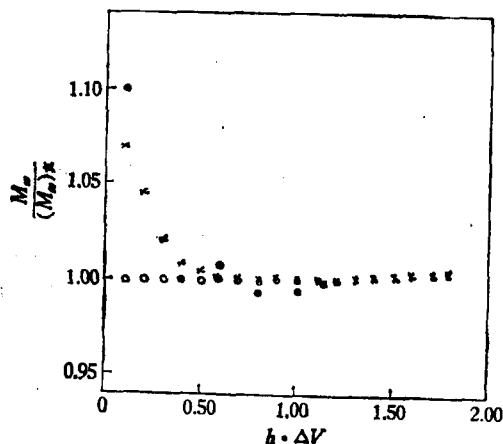
## 2. 稳定解区域

随着  $h \cdot \Delta V$  值的减少, 峰加宽改正后所得  $W(y)$  将出现振荡。这由于方程不稳定性所致, 反之随着  $h \cdot \Delta V$  值的增大, 会由于截断误差而失真<sup>[2]</sup>, 因此选择最佳运算条件对得到准确解是很重要的。本文在数值计算中找到稳定解区域的存在。发现不同的计算间隔, 其稳定解区域范围不同, 结果见表4及图3。从图3可见, 不同间隔  $\Delta V$ , 出现振荡区的  $h \cdot \Delta V$  值是不同的, 当  $\Delta V = 0.25$ , 0.5 和 1, 其间隔增大则出现振荡的  $h \cdot \Delta V$  值也增大。当选  $\Delta V = 0.1$  时, 出现二个稳定区:  $h \cdot \Delta V = 0.1-0.2$  和  $h \cdot \Delta V > 0.9$ , 前者这一特殊稳定解区的找出, 对窄分布的 GPC 谱图的改正有实用意义。在 0.2—0.9 之间出现的不稳定性只是在峰位附近出现小振荡。由于不同间隔有不同的稳定解区, 实验所得 GPC 谱图,  $h$  已给定, 故在计算时根据实验有效位数及计算目的 (求分布曲线或只求各种分子量平均值) 选取合适的  $\Delta V$ , 使  $h \cdot \Delta V$  在稳定解区域内, 并注意使  $h \cdot \Delta V$  按所希望的  $R_F-L$ <sup>[6]</sup> 关系进行, 以缩短计算时间获得最小的  $R_F$  值。如  $\Delta V$  的选取无法得到稳定解区, 也务求  $h \cdot \Delta V$  接近稳定解区, 以减小误差。一般计算  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$  的稳定解区域比计算  $\bar{M}_z$ ,  $\bar{M}_{z+1}$  及分子量分布曲线要宽。

图4、5为不同有效数字位数 ( $E_1 = 2, 3$  和 5) 对  $W_{\max}$ ,  $\bar{M}_w$  改正前后比值与  $h \cdot \Delta V$

图4  $W_{\max}/(W_{\max})_0$  对  $h \cdot \Delta V$  的关系

⊕  $E_1 = 2$ ,  $\Delta V = 0.25$ ; ×  $E_1 = 3$ ,  
 $\Delta V = 0.50$ ; ○  $E_1 = 5$ ,  $\Delta V = 0.50$

图5  $M_w/(M_w)_0$  对  $h \cdot \Delta V$  的关系

⊕  $E_1 = 2$ ,  $\Delta V = 0.50$ ; ×  $E_1 = 3$ ,  
 $\Delta V = 0.50$ ; ○  $E_1 = 5$ ,  $\Delta V = 0.50$

表 4 计算间隔与稳定解区域关系\*

| $\Delta V$ | 稳定解区 $h \cdot \Delta V$ |           |                 |           |
|------------|-------------------------|-----------|-----------------|-----------|
|            | $\bar{M}_w$             |           | $W_{\max}$      |           |
|            | $E_1 = 3$               | $E_1 = 5$ | $E_1 = 3$       | $E_1 = 5$ |
| 1          |                         |           | 0.4—1.3         |           |
| 0.5        | 0.3—1.8                 | 0.1—2.4   | 0.3—1.4         | 0.2—1.4   |
| 0.25       |                         |           | 0.2—1.4         |           |
| 1          |                         |           | 0.1—0.2<br>0.9— |           |

\*  $h_1 = 0.9$ 

关系。结果表明,提高有效数字位数到三位以上,对改正计算结果的准确性有重要意义。随着有效数位的提高, $h \cdot \Delta V$ 的稳定解区域也扩大了。

为了提高实验数据的精确度,其途径:以五点或七点三次平滑法平滑数据,但要防止数据的失真<sup>[6]</sup>,另外可采用数字记录方式。

致谢 感谢施良和、应琦琮、徐振森等同志对本工作提出很多有益的意见与讨论。

## 参 考 文 献

- [1] Tung, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1966, 10, 375.
- [2] 陈一泓, 高分子通讯, 1980, (4), 219.
- [3] Tung, L. H., *Separ. Sci.*, 1970, 5(3), 339.
- [4] Ishige, T. and Hamielec, A. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, 15, 1607.
- [5] Tung, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, 13, 775.
- [6] 陈一泓、李玄、叶美玲, 高分子通讯, 1982, (2), 130.

## ON THE PEAK SPREADING CORRECTION IN GPC

## IV. The Effect of Experimental Precision and Calculating Conditions on the Result of Peak Spreading Correction

Chen Yihong, Ye Meiling and Li Xuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

## ABSTRACT

The effect of computational interval  $\Delta V$ , effective figure of experimental data on accuracy and precision of peak spreading correction is examined by model function in this paper. Stable solution ranges corresponding difference  $\Delta V$  have been found which provide the base for selecting optimum calculating condition.