

半正态分布及其在凝胶渗透 色谱中的应用*

何福城 刘鲁滨

(成都科学技术大学)

摘 要

本文将正态分布推广为含有三个参数的概率密度函数,称为半正态分布。由半正态分布引出的对数半正态分布,是一个适应范围较广的分子量分布函数。此分布函数在 W. E. Gloor 建立的分子量分布的连续统中所占的区域,包括从 Schulz 分布到对数正态分布之间的曲边三角形地带,所以它的适应范围比较宽广。此外,由于半正态分布保留了正态分布的某些性质,故可用它来处理凝胶渗透色谱数据,特别是对于不对称的谱图,其优越性更能显示出来。本文还给出了若干计算公式和图表,应用这些计算公式和图表,可以极简便地算出各种平均分子量,也可以从三种平均分子量反过来计算分布参数。

凝胶渗透色谱(GPC)出现以前,实验测定分子量分布主要采用沉淀或溶解分级法。这种方法的实验操作和数据处理都比较烦琐。1964年出现的 GPC 方法^[1],已使测定分子量分布的实验操作变得相当简单和省事,但是 GPC 的数据处理却不是很简单。目前,已有多种处理 GPC 数据的方法^[2,3]。在这些方法中若能采用函数适应法,则可很快得到分子量分布的解析表示式以及各种平均分子量,但需要有适应范围广而又便于确定其参数的分子量分布函数。正态分布的参数可以从 GPC 谱图直接确定,但它至少要求实验的 GPC 谱图接近于对称的峰形,这就使它的应用大受限制。实际的 GPC 谱图往往具有不对称的峰形(如图1),由此而得到的以分子量的对数 $\ln M$ 为变量的微分重量分布曲线,也具有不对称的峰形(如图2)。Rodriguez 注意到这一点,曾建议用不等边三角形来近

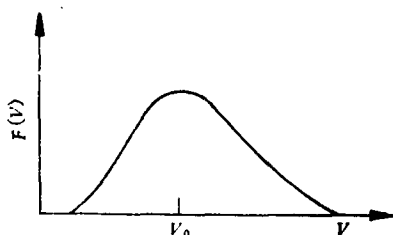


图1 GPC示意图
 V 为流出体积, F 为比例于浓度的量。

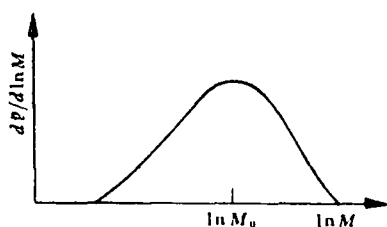


图2 以 $\ln M$ 为变量的微分重量分布曲线
 M 为分子量, P 为累积重量。

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读,本刊于 1978 年 5 月 31 日收到。

似地表示这类曲线^[4],但是由于他所采用的以直线代替曲线的办法过分简单,故结果仍不能令人满意。本文将不对称峰形的 GPC 谱图看成是某种“误差分布”,并称之为半正态分布。半正态分布实际上是正态分布的推广,它和正态分布一样,仍然可以从实验的 GPC 谱图直接确定它的参数,但它的适应范围却远比正态分布宽广,因为正态分布只是半正态分布的特例。

分布模型及分布函数

设将图 1 所示的曲线看成是某种误差分布,在 V 的取值范围内先任取一值 V_0 ,同时考虑一组观测值 V_i 与 V_0 的偏差 $x_i = V_i - V_0 (i = 1, 2, \dots, N)$ 。设 $f(x_i)\Delta x$ 为 x 出现在 $x_i - x_i + \Delta x$ 之间的概率,则

$$P = (\Delta x)^N \prod_{i=1}^N f(x_i)$$

就是一组偏差出现在 $x_1 - x_1 + \Delta x, x_2 - x_2 + \Delta x, \dots, x_N - x_N + \Delta x$ 之间的概率。上式取对数后,得

$$\ln P = \sum_i \ln f(x_i) + N \ln \Delta x$$

我们选择 V_0 使 P 为极大,这就有

$$\frac{d \ln P}{d V_0} = \sum_i \frac{f'(x_i)}{f(x_i)} \frac{d x_i}{d V_0} + N \frac{d \ln \Delta x}{d V_0} = 0$$

由于 $d x_i / d V_0 = -1, d \ln \Delta x / d V_0 = 0$ (Δx 与 V_0 无关),故得

$$\sum_i \frac{f'(x_i)}{f(x_i)} = 0 \quad (1)$$

满足(1)式的概率密度函数是很多的,事实上,当 N 很大时,只要对各个 $x_i (i = 1, 2, \dots, N)$ 之间给出一个附加的关系式,则可用 Lagrange 乘子法使各个含 x_i 的项分别等于零,由此即可求出一个概率密度函数。现在的问题是怎样选择各 x_i 之间的附加关系式。

首先,若 GPC 谱图 $F(V)$ 具有对称的峰形,因 $F(V)$ 与聚合物浓度成比例,故表明在峰位 V_0 前后所淋出的聚合物重量相等。但将 $F(V)$ 视为误差分布曲线时,即表示绝对值相同的负偏差和正偏差出现的概率相等,因而当 N 很大时,正、负偏差的和相互抵消,即

$$\sum_{x_i < 0} x_i + \sum_{x_i > 0} x_i = 0$$

这就是导出正态分布的附加关系式。其次,若 GPC 谱图 $F(V)$ 具有不对称的峰形,则在峰位 V_0 前后所淋出的聚合物重量不相等。如果将 $F(V)$ 看成是误差分布曲线,则表示

$$\left| \sum_{x_i < 0} x_i \right| \text{ 和 } \sum_{x_i > 0} x_i \text{ 不相等。不难看出, } \left| \sum_{x_i < 0} x_i \right| < \sum_{x_i > 0} x_i \text{ 对应于绝对值相同的正负偏差}$$

中,将出现正偏差概率较大的情况,即曲线的后半峰较宽(如图 1 所示),这时峰位 V_0 以后淋出的聚合物重量大于在 V_0 以前淋出的聚合物重量;反之, $\left| \sum_{x_i < 0} x_i \right| > \sum_{x_i > 0} x_i$ 则出现负

偏差概率较大的情况,即分布曲线的前半峰较宽,这时峰位 V_0 以前淋出的聚合物重量大

于在 V_0 以后淋出的聚合物重量。所以,为了得到具有不对称峰形的分布曲线,可令

$$\sum_{x_i < 0} x_i + k \sum_{x_i > 0} x_i = 0 \quad (2)$$

其中 k 为正数。 $k < 1$ 和 $k > 1$ 分别对应于上述的两种情况, $k = 1$ 则对应于正态分布。

(2)式就是我们所需要的附加关系式。

应用 Lagrange 乘子法,以不定乘子 λ 乘(2)式后再与(1)式相加,即得

$$\sum_{x_i < 0} \left(\frac{1}{x_i f(x_i)} \frac{df(x_i)}{dx_i} + \lambda \right) x_i + \sum_{x_i > 0} \left(\frac{1}{x_i f(x_i)} \frac{df(x_i)}{dx_i} + \lambda k \right) x_i = 0$$

以后即将看到 $f'(0) = 0$, 故上式中不出现 $x_i = 0$ 的项。上式中所有的 x_i 和 x_j , 由于(2)式的存在,故有一个不是独立的,其系数部分由于不定乘子 λ 的引入而使之等于零。其余的 x_i 和 x_j 既是独立变量,则它们的系数部分都应该等于零才能使上式成立。所以有

$$\frac{df(x_i)}{dx_i} = -\lambda x_i f(x_i) \quad (x_i < 0)$$

$$\frac{df(x_j)}{dx_j} = -\lambda k x_j f(x_j) \quad (x_j > 0)$$

解这两个微分方程并去掉变量的下角号,则得

$$f(x) = \begin{cases} c e^{-\frac{\lambda x^2}{2}} & (x < 0) \\ c e^{-\frac{\lambda k x^2}{2}} & (x > 0) \end{cases} \quad (3)$$

这里为了保证 $f(x)$ 在 $x = 0$ 的连续性,上式中的常数 c 应取同一数值 $f(0)$ 。因为 $k > 0$, 所以 λ 应是一个正数才能使 $f(x)$ 归一化。故可令

$$\lambda = \frac{1}{\sigma_{1V}^2} \quad \lambda k = \frac{1}{\sigma_{2V}^2} \quad (4)$$

由归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = c \left(\int_{-\infty}^0 e^{-\frac{x^2}{2\sigma_{1V}^2}} dx + \int_0^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_{2V}^2}} dx \right) = 1$$

求得

$$c = \frac{2}{\sqrt{2\pi}(\sigma_{1V} + \sigma_{2V})} \quad (5)$$

将(4)、(5)代入(3)式并将 x 换为 $V - V_0$, 则得

$$F(V) = f(V - V_0) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}(\sigma_{1V} + \sigma_{2V})} \exp \left[-\frac{(V - V_0)^2}{2\sigma_{1V}^2 H(V_0 - V) + 2\sigma_{2V}^2 H(V - V_0)} \right] \quad (6)$$

式中 $H(t)$ 是 Heaviside 单位函数,它的定义是^[5]

$$H(t) = \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ 1 & (t > 0) \end{cases} \quad (7)$$

$H(0)$ 的数值有人定义为 $1/2$, 这里因 $V = V_0$ 时指数因子为零,故 $F(V)$ 与 $H(0)$ 的取值无关。

(6)式所表示的概率密度函数在 $V = V_0$ 有极大值,因而 $f'(0) = 0$ 。从(4)式可知

$k = \frac{\sigma_{1V}^2}{\sigma_{2V}^2}$, 当 $k = 1$ 时, 因 σ_{1V} 和 σ_{2V} 都是正数, 故 $\sigma_{1V} = \sigma_{2V}$, 这时(6)式即还原为正态分布, 所以(6)式可以叫做半正态分布. 又因为

$$\int_{-\infty}^0 f(x)dx = \frac{\sigma_{1V}}{\sigma_{1V} + \sigma_{2V}}, \quad \int_0^{\infty} f(x)dx = \frac{\sigma_{2V}}{\sigma_{1V} + \sigma_{2V}}$$

所以半正态分布在峰位 V_0 以前和 V_0 以后所淋出的聚合物重量分数分别等于 $\frac{\sigma_{1V}}{\sigma_{1V} + \sigma_{2V}}$ 和 $\frac{\sigma_{2V}}{\sigma_{1V} + \sigma_{2V}}$. 图 1 所示的曲线即可看成是半正态分布, 但因一般的 GPC 谱图并未归一化, 故当将(6)式和实验的 GPC 谱图直接比较时, (6)式中的归一化因子则应换为峰高 $F(V_0)$.

我们知道, 在一般的 GPC 中, 流出体积 V 与分子量 M 的关系式为

$$V = A - K \ln M \quad (8)$$

根据 $V - V_0 = -K(\ln M - \ln M_0)$, $dV = -\frac{KdM}{M}$, 我们容易将(6)式转化为分子量的分布, 即

$$W(M) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}(\sigma_1 + \sigma_2)M} \exp \left[-\frac{(\ln M - \ln M_0)^2}{2\sigma_1^2 H\left(\ln \frac{M_0}{M}\right) + 2\sigma_2^2 H\left(\ln \frac{M}{M_0}\right)} \right] \quad (9)$$

根据 $H(x)$ 的定义可知 $H\left(\ln \frac{M_0}{M}\right) = H(M_0 - M)$, $H\left(\ln \frac{M}{M_0}\right) = H(M - M_0)$, 所以(9)式也可以写成

$$W(M) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}(\sigma_1 + \sigma_2)M} \exp \left[-\frac{(\ln M - \ln M_0)^2}{2\sigma_1^2 H(M_0 - M) + 2\sigma_2^2 H(M - M_0)} \right] \quad (9')$$

在(9)和(9')式中

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_{2V}}{K}, \quad \sigma_2 = \frac{\sigma_{1V}}{K} \quad (10)$$

注意, σ_1 应根据 σ_{2V} 来换算, σ_2 应根据 σ_{1V} 来换算, 这是因为低的分子量对应于大的流出体积, 高的分子量对应于小的流出体积. (9)式或(9')式所表示的分子量分布可称之为对数半正态分布, 而当 $\sigma_1 = \sigma_2$ 时, 它即还原为对数正态分布. 图 2 所示的曲线即可看成是对数半正态分布, 但在图 2 中以 $\ln M$ 为变量, 故(9)式应变为 $W^*(\ln M) = MW(M)$ 才能和它比较.

根据(8)式可得

$$x_i = V_i - V_0 = -K(\ln M_i - \ln M_0)$$

将上式代入(2)式并经简单的运算后, 即得

$$\prod_{M_i > M_0} \frac{M_i}{M_0} \cdot \prod_{M_j < M_0} \left(\frac{M_j}{M_0} \right)^k = 1$$

从(4)和(10)式可知 $k = \sigma_2^2/\sigma_1^2$, 故上式可化为

$$\prod_{M_i > M_0} \left(\frac{M_i}{M_0} \right)^{\sigma_1^2} \cdot \prod_{M_j < M_0} \left(\frac{M_j}{M_0} \right)^{\sigma_2^2} = 1 \quad (11)$$

这个式子可以看成是用分子量表示的对数半正态分布模型. 我们可以对这个模型作统计

的解释,即设想一个样品含有各种分子量的物质,从中每次任意抽取一个分子,在记下它的分子量之后仍放回原样品中,这样多次观测的结果,出现次数最多的分子量为 M_0 ,其它各次记录的分子量与 M_0 的比值若大于 1 则取 K_1 次方,若小于 1 则取 K_2 次方,然后再求这些数的连乘积。若有正数 K_1 和 K_2 使得这个连乘积等于 1,则分子量的分布就是对数半正态分布,而且 $K_1:K_2 = \sigma_1^2:\sigma_2^2$ 。对于对数正态分布,因 $\sigma_1 = \sigma_2$,故(11)式化为

$$\prod_i \frac{M_i}{M_0} = 1$$

各种平均分子量

根据(9)式及各种平均分子量的定义,可算出重均(w)、数均(n)、 z 均和粘均(v)分子量的表示式,它们分别是

$$\frac{M_w}{M_0} = \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} e^{\sigma_1^2/2} \operatorname{Erf}\left(\frac{\sigma_1}{\sqrt{2}}\right) + \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} e^{\sigma_2^2/2} \operatorname{Erf}\left(-\frac{\sigma_2}{\sqrt{2}}\right) \quad (12)$$

$$\frac{M_n}{M_0} = \frac{1}{\frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} e^{\sigma_1^2/2} \operatorname{Erf}\left(-\frac{\sigma_1}{\sqrt{2}}\right) + \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} e^{\sigma_2^2/2} \operatorname{Erf}\left(\frac{\sigma_2}{\sqrt{2}}\right)} \quad (13)$$

$$\frac{M_z}{M_0} = \frac{\sigma_1 e^{2\sigma_1^2} \operatorname{Erf}\left(\frac{2\sigma_1}{\sqrt{2}}\right) + \sigma_2 e^{2\sigma_2^2} \operatorname{Erf}\left(-\frac{2\sigma_2}{\sqrt{2}}\right)}{\sigma_1 e^{\sigma_1^2/2} \operatorname{Erf}\left(\frac{\sigma_1}{\sqrt{2}}\right) + \sigma_2 e^{\sigma_2^2/2} \operatorname{Erf}\left(-\frac{\sigma_2}{\sqrt{2}}\right)} \quad (14)$$

$$\frac{M_v^a}{M_0^a} = \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} e^{(\alpha\sigma_1)^2/2} \operatorname{Erf}\left(\frac{\alpha\sigma_1}{\sqrt{2}}\right) + \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} e^{(\alpha\sigma_2)^2/2} \operatorname{Erf}\left(-\frac{\alpha\sigma_2}{\sqrt{2}}\right) \quad (15)$$

以上各式中的 M_0 、 σ_1 和 σ_2 是(9)式中的三个参数, α 是 Mark-Houwink 方程中的指数*, $\operatorname{Erf}(x)$ 表示补误差函数(complementary error function)。根据 $\operatorname{Erf}(x)$ 与误差函数的关系,可得^[6]

$$\operatorname{Erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (16)$$

由此得知

$$\operatorname{Erf}\left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}}\right) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_\sigma^\infty e^{-z^2/2} dz \quad (17)$$

$$\operatorname{Erf}\left(-\frac{\sigma}{\sqrt{2}}\right) = 2 - \operatorname{Erf}\left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}}\right) \quad (18)$$

$\operatorname{Erf}\left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}}\right)$ 的数值当 σ 已知时,可以直接从正态分布表中查得^[7],再利用(18)式则可求出 $\operatorname{Erf}\left(-\frac{\sigma}{\sqrt{2}}\right)$ 的数值。所以,当参数 M_0 、 σ_1 、 σ_2 和 α 确定之后,只要利用正态分布表即可使用(12)—(15)式进行数值计算。当 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ 时,将(18)式代入(12)—(15)式中,则

* 即 $[\eta] = KM^\alpha$ 中的指数, $[\eta]$ 为特性粘度。

得

$$\left. \begin{aligned} M_w &= M_0 e^{\sigma^2/2}, \quad M_n = M_0 e^{-\sigma^2/2} \\ M_x &= M_0 e^{3\sigma^2/2}, \quad M_v^a = M_0^a e^{(a\sigma)^2/2} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

这恰好就是从对数正态分布所得的结果^[8]。

根据误差函数的展开式^[9]，我们得

$$\begin{aligned} \operatorname{Erf}\left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}}\right) &= 1 - \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \sigma^{2n+1}}{n! 2^n (2n+1)} \\ &= 1 - \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \left(\sigma - \frac{1}{6} \sigma^3 + \frac{1}{40} \sigma^5 - \dots \right) \end{aligned} \quad (20)$$

将(20)代入(12)式中，即得

$$\begin{aligned} \frac{M_w}{M_0} &= \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} e^{\sigma_1^2/2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \left(\sigma_1 - \frac{1}{6} \sigma_1^3 + \frac{1}{40} \sigma_1^5 - \dots \right) \right] \\ &\quad + \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} e^{\sigma_2^2/2} \left[1 + \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \left(\sigma_2 - \frac{1}{6} \sigma_2^3 + \frac{1}{40} \sigma_2^5 - \dots \right) \right] \end{aligned} \quad (21)$$

对其它几种平均分子量也可得到类似的结果。应用(20)式时，若 $\sigma \leq 0.9$ ，只取到 σ^3 项就足够准确了；若 $0.9 < \sigma \leq 1.3$ ，则应取到 σ^5 项。所以，若不用正态分布表，则可应用(21)及其它类似的式子进行计算。

(12)—(15)式以及(21)式等结果虽可用来计算各种平均分子量，但还不够简便。为了进一步简化实际计算，我们令

$$r_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2}, \quad r_2 = \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (22)$$

$$L(\sigma) = e^{\sigma^2/2} \operatorname{Erf}\left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}}\right) \quad (23)$$

$L(\sigma)$ 是一个特殊函数，它和 Whittaker 函数有关^[10]。有了以上的规定之后，(12)—(15)式则可改写为

$$\frac{M_w}{M_0} = r_1 L(\sigma_1) + r_2 L(-\sigma_2) \quad (24)$$

$$\frac{M_n}{M_0} = \frac{1}{r_1 L(-\sigma_1) + r_2 L(\sigma_2)} \quad (25)$$

$$\frac{M_x}{M_0} = \frac{r_1 L(2\sigma_1) + r_2 L(-2\sigma_2)}{r_1 L(\sigma_1) + r_2 L(-\sigma_2)} \quad (26)$$

$$\frac{M_v^a}{M_0^a} = r_1 L(a\sigma_1) + r_2 L(-a\sigma_2) \quad (27)$$

在常用的范围内，我们编制了 $L(\sigma)$ 的数值表(见表 1, 2)。有了这个函数的数值表，用以上四式计算各种平均分子量就变得非常简单了。

分布函数的适应范围

W. E. Gloor 曾提出在他所建立的分子量分布的连续统中，根据几种实测的平均分子量来考察分子量的分布^[11]，他的方法实际上也可用来考察一种分布函数的适应范围。

表 1 $L(\sigma) = e^{\sigma^2/2} \text{Erf} \left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}} \right)$

σ	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0	1	0.9925	0.9842	0.9765	0.9688	0.9614	0.9539	0.9466	0.9392	0.9320
0.1	0.9250	0.9180	0.9113	0.9042	0.8976	0.8907	0.8823	0.8776	0.8712	0.8649
0.2	0.8630	0.8522	0.8459	0.8399	0.8341	0.8280	0.8221	0.8148	0.8106	0.8050
0.3	0.7993	0.7938	0.7882	0.7828	0.7775	0.7722	0.7670	0.7618	0.7567	0.7562
0.4	0.7465	0.7415	0.7364	0.7318	0.7271	0.7224	0.7176	0.7130	0.7083	0.7038
0.5	0.6990	0.6950	0.6870	0.6861	0.6817	0.6787	0.6731	0.6689	0.6650	0.6602
0.6	0.6566	0.6525	0.6484	0.6446	0.6409	0.6369	0.6331	0.6294	0.6258	0.6223
0.7	0.6180	0.6148	0.6110	0.6075	0.6038	0.6004	0.5969	0.5934	0.5902	0.5865
0.8	0.5836	0.5803	0.5768	0.5738	0.5707	0.5674	0.5642	0.5611	0.5579	0.5552
0.9	0.5518	0.5489	0.5459	0.5430	0.5401	0.5362	0.5342	0.5312	0.5285	0.5259
1.0	0.5235	0.5205	0.5178	0.5148	0.5126	0.5098	0.5073	0.5045	0.5021	0.4996
1.1	0.4969	0.4944	0.4920	0.4893	0.4869	0.4847	0.4822	0.4803	0.4775	0.4750
1.2	0.4727	0.4703	0.4680	0.4658	0.4639	0.4613	0.4593	0.4570	0.4551	0.4527
1.3	0.4506	0.4486	0.4463	0.4445	0.4423	0.4403	0.4382	0.4361	0.4343	0.4325
1.4	0.4306	0.4286	0.4264	0.4248	0.4226	0.4212	0.4190	0.4171	0.4150	0.4133
1.5	0.4114	0.4098	0.4082	0.4060	0.4047	0.4029	0.4012	0.3992	0.3979	0.3957
1.6	0.3941	0.3925	0.3906	0.3897	0.3877	0.3862	0.3848	0.3831	0.3814	0.3795
1.7	0.3783	0.3762	0.3748	0.3734	0.3718	0.3708	0.3690	0.3678	0.3657	0.3643
1.8	0.3627	0.3612	0.3604	0.3586	0.3577	0.3559	0.3542	0.3528	0.3524	0.3508
1.9	0.3490	0.3476	0.3461	0.3452	0.3441	0.3427	0.3413	0.3397	0.3387	0.3375
2.0	0.3360	0.3347	0.3338	0.3328	0.3317	0.3303	0.3288	0.3272	0.3262	0.3251

表 2 $L(-\sigma) = e^{\sigma^2/2} \text{Erf} \left(-\frac{\sigma}{\sqrt{2}} \right)$

σ	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0	1	1.0085	1.0162	1.0245	1.0328	1.0412	1.0497	1.0584	1.0672	1.0762
0.1	1.0850	1.0942	1.1039	1.1128	1.1226	1.1317	1.1395	1.1516	1.1614	1.1715
0.2	1.1820	1.1924	1.2027	1.2137	1.2243	1.2354	1.2467	1.2554	1.2694	1.2810
0.3	1.2870	1.3046	1.3164	1.3290	1.3415	1.3517	1.3670	1.3798	1.3931	1.4150
0.4	1.4198	1.4337	1.4476	1.4618	1.4763	1.4908	1.5050	1.5206	1.5359	1.5512
0.5	1.5670	1.5838	1.5990	1.6155	1.6323	1.6519	1.6665	1.6839	1.7014	1.7180
0.6	1.7388	1.7563	1.7746	1.7944	1.8137	1.8335	1.8537	1.8740	1.8944	1.9165
0.7	1.9360	1.9586	1.9802	2.0031	2.0262	2.0492	2.0725	2.0966	2.1210	2.1439
0.8	2.1710	2.2100	2.2220	2.2486	2.2755	2.3028	2.3306	2.3581	2.3879	2.4186
0.9	2.4459	2.4769	2.5073	2.5390	2.5709	2.5978	2.6417	2.6688	2.7041	2.7387
1.0	2.7747	2.8119	2.8468	2.8830	2.9228	2.9606	3.0011	3.0407	3.0817	3.1230
1.1	3.1649	3.2088	3.2520	3.2979	3.3441	3.3895	3.4380	3.4891	3.5347	3.5850
1.2	3.6308	3.6883	3.7408	3.7958	3.8492	3.9069	3.9653	4.0230	4.0823	4.1433
1.3	4.2046	4.2684	4.3323	4.3973	4.4671	4.5343	4.6046	4.6759	4.7485	4.8227
1.4	4.8993	4.9756	5.0538	5.1356	5.2190	5.3010	5.3920	5.4743	5.5646	5.6557
1.5	5.7483	5.8437	5.9400	6.0380	6.1433	6.2453	6.3530	6.4602	6.5703	6.6839
1.6	6.8000	6.9169	7.0331	7.1612	7.2887	7.4156	7.5492	7.6825	7.8204	7.9617
1.7	8.1059	8.2530	8.4024	8.5588	8.7182	8.8768	9.0446	9.2116	9.3851	9.5621
1.8	9.5889	9.9286	10.1172	10.3138	10.5139	10.7153	10.9250	11.1386	11.3566	11.5810
1.9	11.8089	12.0463	12.2849	12.5348	12.7893	13.0453	13.3115	13.5841	13.8629	14.1487
2.0	14.4420	14.7427	15.0474	15.3650	15.6933	16.0217	16.3636	16.7136	17.0718	17.4395

这里,我们采用和 Gloor 稍有不同的方法来建立分子量分布的连续统,这就是令 $H_w = M_w/M_n$, $H_z = M_z/M_w$, 以 H_z/H_w 和 $\log H_w$ 作为纵、横的直角坐标轴,每一个确定的分子量分布,在此坐标系中有一个对应点。一般的二参数分布函数的 $\log H_w$ 和 H_z/H_w 共含一个参数,这个参数取不同的数值就得到这个坐标系中的若干点,这些点连起来就是一条曲线;三参数分布函数的 $\log H_w$ 和 H_z/H_w , 一般共含两个参数,当一个参数取某特定值时,就和前述情况一样,得到一条曲线,所以它在这个坐标系中画出来是曲线簇。曲线或曲线簇所表示的点集也就可以看成是该分布函数的适应范围了。表 3 列出了几种分布的 H_w 和 H_z 。

表 3 几种分布的 H_w 和 H_z

分 布	H_w	H_z
对数正态	e^{σ^2}	e^{σ^2}
Schulz*	$\frac{k+1}{k}$	$\frac{k+2}{k+1}$
对数半正态 (9)式	$[r_1 L(\sigma_1) + r_2 L(-\sigma_2)][r_1 L(-\sigma_1) + r_2 L(\sigma_2)]$	$\frac{r_1 L(2\sigma_1) + r_2 L(-2\sigma_2)}{[r_1 L(\sigma_1) + r_2 L(-\sigma_2)]^2}$

* Schulz 分布的 H_w 和 H_z 见文献[11]。

如图 3 所示,在 $\log H_w - H_z/H_w$ 坐标系中,对数正态分布为 $H_z/H_w = 1$ 的直线(图中的虚线),Schulz 分布在图中用 $\blacktriangle$ 符号表示,大致是一条下降的曲线(约位于 $\sigma_2 = 0.2 \sim 0.4$ 的曲线之间),对数半正态分布则为图中的曲线网。这个曲线网不仅包括了前两种分布之间的曲边三角形区,而且还包括了 $H_z/H_w = 1$ 以上的广大区域,所以对数半正态分布的适应范围是比较宽广的。

从图 3 还可以比较方便地由三种实测的平均分子量推算分子量分布的参数。例如根据 C. J. Stacy 等人对高密度聚乙烯 2 号(HDPE, No.2)的实测结果^[12], $M_w = 82000$,

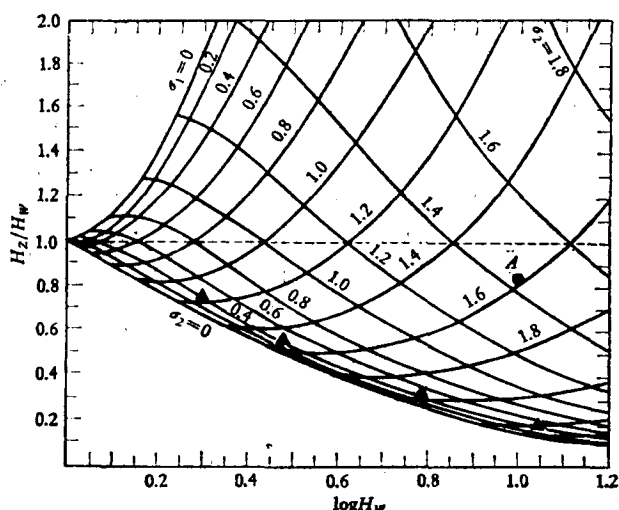


图 3 几种分布的图形

—— 对数正态分布, $\blacktriangle$ Schulz 分布, 曲线网为对数半正态分布。

$H_w = \frac{M_w}{M_n} = 10.1$, $H_z = M_z/M_w = 8.51$ (此值在文献[12]中近似地记为 9), 得 $\log H_w = 1.00$, $H_z/H_w = 0.84$. 在图 3 中找到点 $A(1.00, 0.84)$ 的位置后, 估计此点对应的 σ_1 和 σ_2 的数值分别为 1.59 和 1.44, 将此估计值代入 H_w 和 H_z 的表示式(见表 3)验算后, 得知应取 $\sigma_1 = 1.59$, $\sigma_2 = 1.45$. 将 $M_w = 82000$ 以及 σ_1, σ_2 的数值代入(24)式, 并利用表 1、2, 则可求得 $M_0 = 3.0 \times 10^4$.

应 用

我们用半正态分布来处理实际的 GPC. 图 4 是某高密度聚乙烯的 GPC^[13]. 流出体积 V 与分子量 M 的关系式为

$$V = 211 - 21 \log M \quad (28)$$

最高点对应的流出体积 $V_0 = 115$ 毫升, 峰高 $F(V_0) = 75$ 单位. 因为半正态分布(6)式在顶峰左右的两支曲线都具有正态分布曲线的性质, 所以可采用和正态分布基本相同的办法来确定(6)式中的参数 σ_{1V} 和 σ_{2V} . 这就是过左右两支曲线的拐点, 作两条切线与横轴相交于 F 和 E , 所得的半峰宽 V_0F 和 EV_0 各以 2 除之即得 σ_{1V} 和 σ_{2V} 的数值. 这样就得到

$$\sigma_{1V} = \frac{115 - 84}{2} = 15.5 \text{ 毫升}, \quad \sigma_{2V} = \frac{135 - 115}{2} = 10.0 \text{ 毫升}$$

这里顺便指出, 在过曲线上的拐点作切线时, 可能出现难以确定拐点的困难, 这时要注意到左支切线具有这样的性质, 即

$$\frac{\text{曲边梯形 } BCV_0F \text{ 的面积 } B_1}{\text{曲边三角形 } ABCV_0 \text{ 的面积 } A_1} \simeq 0.95 \quad (29)$$

这是因为对于正态分布曲线此值等于 0.954^[14]; 同样, 对于右支切线也应有上述的性质. 另外, 对于未经归一化的 $F(V)$, 我们还有

$$\sigma_{1V} = \frac{2A_1}{\sqrt{2\pi}F(V_0)} \quad (30)$$

对于 σ_{2V} 也有类似的结果. 参考(29)和(30)式, 我们则能克服拐点难以确定的困难, 从而较准确地求出 σ_{1V} 和 σ_{2V} . 因为图 4 所示的 GPC 谱图并未归一化, 所以(6)式中的归一化因子应换为峰高(75 单位)才能和实验结果进行比较. 即可用下式来表示图 4 的 GPC

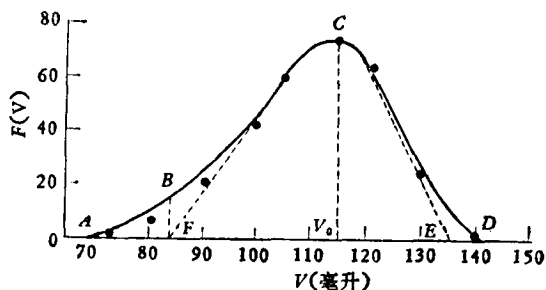


图 4 高密度聚乙烯的 GPC

谱图,即

$$F(V) = 75e^{-\frac{(V-115)^2}{2(15.5)^2 H(115-V) + 2(10.0)^2 H(V-115)}}$$

图 4 的圆点是上式的计算值,由此可见上式和实验曲线基本一致。

现在,我进一步求平均分子量,但为了便于和他人的结果比较,我们求重均和数均分子量的比 M_w/M_n , 根据(10)式及(28)式,得

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_{1V}}{K} = \frac{10.0 \times 2.303}{21} = 1.10$$

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_{2V}}{K} = \frac{15.5 \times 2.303}{21} = 1.70$$

因此

$$r_1 = \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} = 0.392, \quad r_2 = 1 - r_1 = 0.608$$

(24)和(25)式相除并从表 1、2 查出所需的 $L(\sigma)$ 值后,容易算得

$$\begin{aligned} \frac{M_w}{M_n} &= [0.392L(1.10) + 0.608L(-1.70)][0.392L(-1.10) \\ &\quad + 0.608L(1.70)] = 7.53 \end{aligned}$$

这和文献[13]中所记载的数值 7.56 非常接近。

从文献[13]中可以得到 $V = V_0$ 时的分辨因子 $h = 0.075 \left(\frac{1}{\text{ml}^2} \right)$, 因而可求得单分散系的标准偏差 σ_0 , 即

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{2h} = \frac{1}{2 \times 0.075} = 6.67$$

我们仍采用正态分布的柱加宽效应改正法,即

$$(\sigma_{1V})_{\text{改正}} = \sqrt{\sigma_{1V}^2 - \sigma_0^2} = \sqrt{(15.5)^2 - 6.67} = 15.3$$

$$(\sigma_{2V})_{\text{改正}} = \sqrt{\sigma_{2V}^2 - \sigma_0^2} = \sqrt{(10.0)^2 - 6.67} = 9.66$$

于是得

$$\sigma'_1 = (\sigma_1)_{\text{改正}} = \frac{(\sigma_{2V})_{\text{改正}}}{K} = \frac{9.66 \times 2.303}{21} = 1.06$$

$$\sigma'_2 = (\sigma_2)_{\text{改正}} = \frac{(\sigma_{1V})_{\text{改正}}}{K} = \frac{15.3 \times 2.303}{21} = 1.68$$

$$r'_1 = \frac{\sigma'_1}{\sigma'_1 + \sigma'_2} = 0.387, \quad r'_2 = 1 - r'_1 = 0.613.$$

应用这些数据求得改正后的重均和数均分子量的比值为

$$\left(\frac{M_w}{M_n} \right)_{\text{改正}} = 6.96$$

在文献[13]中采用了几种算法,柱加宽效应改正后的 M_w/M_n 数值在 7.00—7.16 之间。这说明将正态分布的柱加宽效应改正法用于半正态分布时,计算结果仍有所改进。

由 $V_0 = 115$ 毫升及(28)式可求得 $\ln M_0 = 10.516$, 将 σ'_1, σ'_2 以及 $\ln M_0$ 的数值代入(9)式,即得此聚乙烯的分子量分布的表示式为

$$W(M) = \frac{1}{1.37 \sqrt{2\pi}M} \times \exp \left[-\frac{(\ln M - 10.516)^2}{2(1.06)^2 H(10.516 - \ln M) + 2(1.68)^2 H(\ln M - 10.516)} \right]$$

讨 论

从半正态分布的导出及应用可以看出: 半正态分布是正态分布的自然推广, 它可以用来处理不对称峰形的 GPC, 而且也便于确定其参数。在求各种平均分子量时, 可以利用正态分布表进行计算, 但应用本文所给的特殊函数数值表, 计算尤其简捷。值得注意的是, 半正态分布进一步用于某些多峰的 GPC 也是可能的。

参 考 文 献

- [1] Moore, J. C., *J. Polym. Sci.*, A2, 835(1964).
- [2] Tung, L. H. (董履和), *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 375(1966).
- [3] 吉林应用化学研究所高分子溶液组, 石油化工, 6(5), 503, (1977).
- [4] Rodriguez, F., Clark, O. K., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 5, 118 (1966).
- [5] 梁昆森编, 数学物理方法, 人民教育出版社, 1960, 92页.
- [6] Rainville, E. D., "Special Functions", Macmillan Co. New York, 1960, p 44.
- [7] 中国科学院数学所统计组编, 常用数理统计方法, 科学出版社, 1973, 215 页, 表 1a. 这个表中所列数值的 2 倍即为 $\text{Erf} \left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}} \right)$ 的数值.
- [8] Chiang, R., *J. Polym. Sci.*, 36, 95(1959).
- [9] 王竹溪著, 统计物理学导论, 高教出版社, 1956, 第 326 页.
- [10] 王竹溪、郭敦仁, 特殊函数论, 科学出版社, 1965, 第 367—368 页.
- [11] Gloor, W. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 273(1975).
- [12] Stacy, C. J., Arnett, E., *J. Polym. Sci.*, A2, 167(1964).
- [13] Tung, L. H. (董履和), *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 1271(1966).
- [14] 同文献[7]9 页.

THE SEMI-NORMAL DISTRIBUTION FUNCTION AND ITS APPLICATION IN GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

Ho Fu-cheng and Liu Lu-pin

(Chengtu University of Science and Technology)

ABSTRACT

In this article, the normal distribution is generalized to be a three-parameter probability density function which is called the semi-normal distribution (SND). The log semi-normal distribution derived from SND is a molecular weight distribution function with a wide range of applications since the graph of this distribution function is represented by a network which covers a vast region containing the curved angular zone formed by Schulz distribution and log normal distribution in the continuum of molecular weight distributions set by W. E. Gloor. The SND has some good characteristics as the normal one thus it is adaptable to GPC results especially more advantageous for chromatogram with asymmetric peak.

Some useful equations, curves and tabulated values of the special function are given in this article. With the aid of them, the various average molecular weights can be easily figured out. It is also possible to calculate the parameters of a distribution from three molecular weight averages.