

凝胶色谱与毛细管粘度计联用作 分离和扩展效应的同时校准*

金春山 郑强 杨国钧 孙淑莲 程镕时**

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文讨论了凝胶色谱仪-毛细管粘度计联用时,实验数据的处理。连接管道死体积、虹吸管的残留体积等对特性粘数及其淋出体积的关系,并给出了改正方法和数学公式。通过窄分布的聚苯乙烯试样的实验数据,利用实测关系 $[\eta](V)$ 与单分散校准关系 $[\eta](V_R)$ 间的理论联系,对凝胶色谱柱组的分离和扩展效应同时作出了校准。

凝胶色谱仪与毛细管粘度计联用^[1-4],近年来普遍地受到重视。在原理上,联用后可以直接测定分子量分布或对分离效应作直接的校准^[1,2],还可以解决订定粘度方程参数^[2,8,18],量度支化高分子的支化程度^[5-7,16,17]等复杂问题。为实现上述任务,要求凝胶色谱柱-线型高聚物体系具有唯一的标准关系 $[\eta](V_R)$ 或 $M(V_R)$ 。但是实验结果却易出现异常性,实测的特性粘数与淋出体积间的关系 $[\eta](V)$ 中,各试样并不互相重合^[9-14]。其原因是存在仪器扩展效应^[12],也有人提出了一些改正方法,以求获得与试样无关的 $[\eta](V_R)$ 关系^[10,14,15]。本文将对凝胶色谱的扩展效应与分离效应作统一的理论分析^[19-22],并用于联用粘度计的实验数据处理,对凝胶色谱的分离与扩展效应进行同时校准。此外,从联用数据得到的加和特性粘数与试样的测定结果相比,常有较高的偏差^[7,10,12],故本文讨论了连结管道的死体积、虹吸管的残留体积等对实验准确度的影响,求得了相应的改正公式,和对实测关系 $[\eta](V)$ 作扩展效应改正的简单方法。

实 验 部 分

本工作使用 NJ-792 型凝胶色谱仪,以四氢呋喃为淋洗剂,常温下操作,流速为 1 毫升/分。色谱柱组用 4 根 $\phi 8 \times 1200\text{mm}$ 柱子串联,填料为不同孔径的多孔硅球,用苯测定,理论塔板数为 1200 块/米。虹吸管体积 V_s 为 3.71 毫升,残留体积分数 δ 为 0.05。六通阀的试样环体积 V_0 为 1.65 毫升。在 $30 \pm 0.005^\circ\text{C}$ 时逐个测量自虹吸管流入粘度计中的淋出液级分的通过时间,电子计时器的精度为 10^{-3} 秒。粘度计可以避免在计时过程中虹吸管的残留液滴入。

* 1983 年 4 月 30 日收到。

** 程镕时同志现在南京大学化学系;郑强同志在晨光化工研究院。

实验数据的处理

凝胶色谱与粘度计联用时,可以得到注入试样溶液的体积 V_0 及浓度 C_0 ,实验谱图 $F(V)$ 和淋出溶剂及溶液的流过时间 t_0 和 t 等数据。由于实验条件的制约和扩展效应的存在,欲得到单分散组分的特性粘数 $[\eta]$ 与保留体积 V_R 的关系,提供对实验结果作进一步分析的依据,需要对实验数据作细致的分析和处理。

1. 特性粘数的计算

特性粘数由于无法按定义 $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/C$ 外推求得,必须使用一点法计算。各种一点法公式都可简写成

$$[\eta] = f(\eta_r)/C \quad (1)$$

其中 $f(\eta_r)$ 是相对粘度 $\eta_r = t/t_0$ 的函数。淋出高分子溶液的浓度很低,相对粘度一般很小,前人常取 $f(\eta_r) = \eta_r - 1$ 。但是当谱图的峰位和分子量较大时, η_r 较高, η_{sp}/C 与 $[\eta]$ 的偏差可高达 1—3%。由于低浓度时,粘度斜率常数必然满足 $k' + \beta = 1/2$ 的关系,本工作取一点法公式^[23]

$$f(\eta_r) = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2} \quad (1a)$$

计算。当自记式毛细管粘度计测量的流过时间有较高的精确度时,则计算所得特性粘数的精确度主要取决于浓度的估定值是否符合实际。

2. 淋出液浓度的估定

淋出液的浓度需要从试样的注入量和实验谱图的响应值估定。淋出体积 V_{i-1} 至 V_i 区间内淋出高聚物的重量分数为

$$W_i = \int_{V_{i-1}}^{V_i} F(V) dV / \int_0^{\infty} F(V) dV \quad (2)$$

如虹吸管体积 $V_s = V_i - V_{i-1}$ 是定值,则聚合物切割级分 i 的浓度^[6]

$$C_i = C_0(V_0/V_s)W_i \quad (3)$$

显然 C_i 的准确度分别取决于试样溶液的浓度 C_0 , 试样与虹吸管体积的比值 V_0/V_s 以及 W_i 三个因素。需要指出,由于虹吸管与浓度检测器之间有一段体积为 ΔV 的联结管道,在谱图上标记的体积位置延后于实际的淋出体积位置。因此级分 i 中淋出聚合物的实际重量分数为

$$W_{i\text{实际}} = \int_{V_{i-1}-\Delta V}^{V_i-\Delta V} F(V) dV / \int_0^{\infty} F(V) dV \quad (4)$$

如淋出体积 V_{i-1} 和 V_i 处的谱图高度以 H_{i-1} 和 H_i 计算时,实际重量分数为:

$$\bar{W}_{i\text{实际}} = W_i + \left[(H_{i-1} - H_i) / \sum_i H_i \right] \Delta V \quad (5)$$

即实际浓度应为

$$C_{i\text{实际}} = C_0(V_0/V_s) \left\{ W_i + \left[(H_{i-1} - H_i) / \sum_i H_i \right] \Delta V \right\} \quad (6)$$

另一方面虹吸管中的残留液体将以下一级分的淋出液相混合,这一效应也需加以改正。如虹吸管残留液体的体积分数为 δ , 则改正后的浓度是

$$C_{i\text{校正}} = \sum_{j=1}^i \delta^{i-j}(1-\delta)C_j \quad (7)$$

实际计算时只考虑了前两个级分的影响,此时

$$C_{i\text{校正}} = C_0(V_0/V_s)[(1-\delta)W_{i\text{实际}} + \delta(1-\delta)W_{i-1\text{实际}} + \delta^2(1-\delta)W_{i-2\text{实际}}] \quad (7a)$$

3. 粘均淋出体积的计算

测得的 $[\eta]_i$ 是淋出体积 V_{i-1} 至 V_i 区间内的平均值。如特性粘数与淋出体积间依从

$$\ln [\eta] = \bar{A}_\eta - \bar{B}_\eta V \quad (8)$$

的关系,则与 $[\eta]$ 相应的体积 $V_{[\eta]}$ 应是^[20]

$$V_{[\eta]} = -(1/\bar{B}_\eta) \ln \left[\int_{V_{i-1}}^{V_i} F(V) e^{-\bar{B}_\eta V} dV / \int_{i-1}^i F(V) dV \right] \quad (9)$$

可从实验谱图用逼近法算得。Goednart 等人^[2]给出的计算公式是式 9 的一个近似。

4. 校准关系和扩展因子的同时订定

如以特性粘数计算的单分散校准关系 $[V](V_R)$ 与实测关系 $[\eta](V)$, 在试样的淋出体积范围内可分别表示为

$$[\eta](V_R) \quad \ln [\eta] = A_\eta - B_\eta V_R \quad (10)$$

$$[\bar{\eta}](V) \quad \ln [\bar{\eta}] = \bar{A}_\eta - \bar{B}_\eta V. \quad (11)$$

两者的系数间应有

$$\bar{A}_\eta = A_\eta - (1 - \xi^2) B_\eta \left(\bar{V} - \frac{1}{2} \xi^2 B_\eta \sigma_T^2 \right) \quad (12)$$

$$\bar{B}_\eta = \xi^2 B_\eta$$

的关系^[20], 其中 $\bar{V}$ 是实验谱图 $F(V)$ 的淋出体积平均值, ξ 是定义为

$$\xi^2 = (\sigma_T^2 - \sigma_0^2) / \sigma_T^2 \quad (13)$$

的一个参数, σ_T^2 是实验谱图 $F(V)$ 的方差, σ_0^2 是仪器扩展函数的方差, 即扩展因子。从式 8 和 10—12, 可得 $[\eta](V)$ 与 $[\eta](V_R)$ 交点的坐标 V_c 和 $[\eta_c]$

$$V_c = \bar{V} - (1/2) \bar{B}_\eta \sigma_T^2 \quad (14)$$

$$[\eta_c] = \exp \{ \bar{A}_\eta - \bar{B}_\eta V_c \} \quad (15)$$

各试样交点坐标的连线即凝胶色谱柱的单分散校准关系 $[\eta](V_R)$ 。 $[\eta](V_R)$ 并不一定是线性的, 可用多项式

$$\ln [\eta] = A + BV_R + CV_R^2 + DV_R^3 \quad (16)$$

表示, 式 10 则表示试样在 V_c 处的切线方程。参数 ξ^2 的数值可由 $[\eta](V_R)$ 和 $[\bar{\eta}](V)$ 线性短式的斜率和截距按

$$\xi^2 = 1 - (A_\eta - \bar{A}_\eta) / B_\eta V_c \quad (17)$$

$$\text{或} \quad \xi^2 = \bar{B}_\eta / B_\eta \quad (18)$$

求得, 从它的定义, 由 σ_T^2 即可计算得到 σ_0^2 。扩展因子的淋出体积依赖关系 $\sigma_0^2(V)$ 可由 $\sigma_0^2 - V_c$ 的实验结果, 按多项式

$$\sigma_0^2 = a + bV + cV^2 + dV^3 \quad (19)$$

作数据的拟合。

结 果 与 讨 论

本工作测定了六个窄分布聚苯乙烯标样 (ARL), 其标称重均分子量和采用 GPC-LALLS 联用方法^[21]测得的分布宽度见表 1. 采用乌氏粘度计测得特性粘数以及用联用数据按 $[\eta]_{\text{计算}} = \sum_i w_i [\eta_i]$ 的计算值也列于表 1 中.

表 1 聚苯乙烯试样的标称重均分子量、分布宽度指数及粘度值的比较

试 样	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	GPC-自动粘度计 [η] 计算值 (ml/g)		[η] 实验值
			实验 1	实验 2	
PS-1	286	1.16	405	411	415
PS-2	39	1.04	109	110	110
PS-3	11	1.05	45.0	44.4	42
PS-4	2.04	1.07		14.0	14.1
PS-5	1.0	1.07	9.45	9.47	10.6
PS-6	0.4	1.08	4.50	5.16	5.1

由表 1 可见, 联用法的重现性良好, 与外推法所得结果接近. 从式 1 和式 3, 加和特性粘数

$$[\eta]_{\text{计算}} = \sum_i w_{i\text{真}} \cdot f_i(\eta_r) / C_{i\text{真}} \\ = V_s / C_0 V_0 \cdot \sum_i f_i(\eta_r) \quad (20)$$

说明, 当 η_r 的测量值足够精确时, $[\eta]_{\text{计算}}$ 的准确度只取决于 C_0 和 V_0/V_s 两者的绝对误差. 与淋出体积标记的延后和虹吸管中液体的残留无关. 如试样未被吸附或产生裂解, 特性粘数的计算值应以实验值相等, 则从式 20 可得

$$V_0/V_s = \sum_i f_i(\eta_r) / C_0 [\eta]_{\text{实验}} \quad (21)$$

按此式本文各试样的平均值 V_0/V_s 为 0.446 ± 0.010 , 实验值为 0.445, 两者相等. 但是

体积标记的延后和虹吸管中液体的残留对实测关系 $[\eta](V)$ 却有很大影响. 对体积延后 ΔV 言, 改正前后的特性粘数间具有

$$[\eta]_{i\text{表观}} = \left\{ 1 + 2 \frac{H_{i-1} - H_i}{H_{i-1} - H_i} \Delta V \right\} [\eta]_{i\text{改正}} \quad (22)$$

的关系, 式中 ΔV 以级分序数单位计. 改正量与级分在谱图上所处位置有关, 愈接近尾端愈大. ΔV 的不同对计算所得 $[\eta](V)$ 关系影响很大, 一个例子如图 1. 因此准确测量连结管道的体积才能得到可靠的结果. 进一步考虑虹吸管残留液的影响时, 还需加入 δ 和 w_j ($j < i$) 项. 解析式的物理意义虽较明确, 但应用式 4 直接用数值积分方法更为简

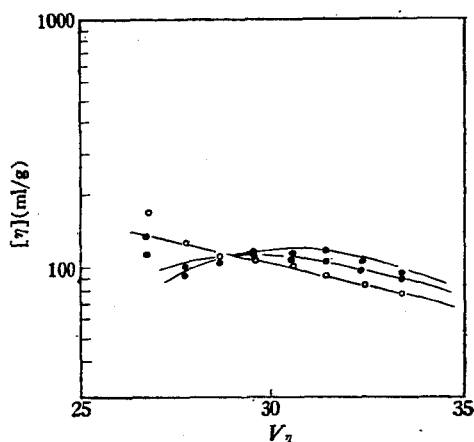


图 1 连接管体积 ΔV 对 $[\eta](V)$ 的影响
○ $\Delta V = 0.62$; ● $\Delta V = 0.2$; ● $\Delta V = 0$

便。本工作对谱图作细分割后,从谱图高度在程序计算器上直接运算,得到各试样的 $[\eta]$ (V) 实测关系如图 2。

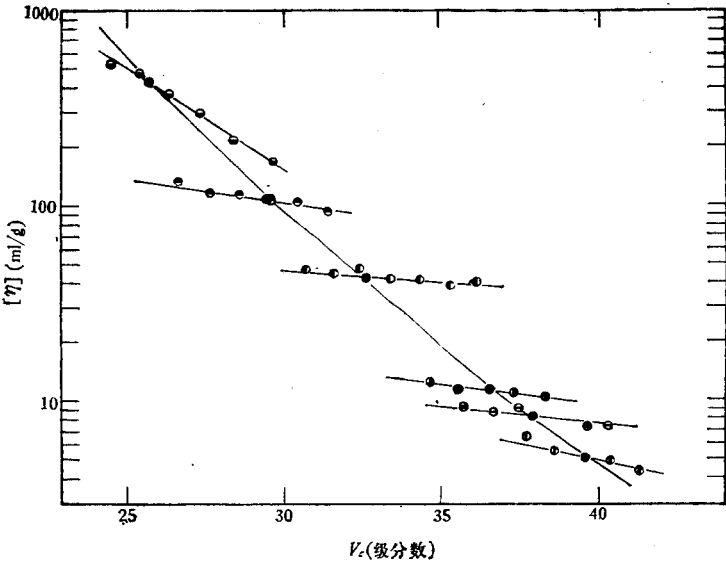


图 2 PS 试样的特性粘数与淋出体积之间的关系

● PS-1; ● PS-2; ○ PS-3; ● PS-4; ○ PS-5 ○ PS-6 ● $[\eta](V_R)$

表 2 PS 试样的凝胶色谱-粘度计联用参数

试 样	$\bar{A}_\eta$	$\bar{B}_\eta$	$\bar{V}$	σ^2_T	V_c	$[\eta_c]$
PS-1	12.156	0.238	25.79	4.48	25.257	466.32
PS-2	7.301	0.0874	29.466	1.50	29.394	113.51
PS-3	6.251	0.0735	32.66	1.15	32.618	47.16
PS-4	5.874	0.0888	38.69	1.11	36.641	13.74
PS-5	5.886	0.0843	37.92	1.10	37.874	8.96
PS-6	6.097	0.113	39.60	0.88	39.551	5.15

按式 8 用线性回归法得到的系数 $\bar{A}_\eta$ 和 $\bar{B}_\eta$ 的数值列于表 2,表 2 中同时列出了 $\bar{V}$ 和总方差 σ^2_T 以及 $[\eta](V)$ 和 $[\eta](V_R)$ 的交点坐标 V_c 和 $[\eta_c]$ 。从各试样的 V_c 和 $[\eta_c]$ 值,得到单分散校准关系 $[\eta](V_R)$ 为:

$$\ln [\eta] = 33.068 - 2.129V_R + 0.0569V_R^2 - 0.000585V_R^3 \tag{23}$$

另一方面从表 1 分子量表征数据按实效关系的原则和计算方法^[19,22] 得到单分散校准关系 $M(V_R)$ 为

$$\ln M = 64.634 - 4.119V_R + 0.1149V_R^2 - 0.001186V_R^3 \tag{24}$$

各试样在其 $\bar{V}$ 和 V_c 处的 $[\eta]$ 和 M 的数值满足

$$[\eta] = 0.0292M^{0.648} \quad (\text{THF}, 30^\circ\text{C}) \tag{25}$$

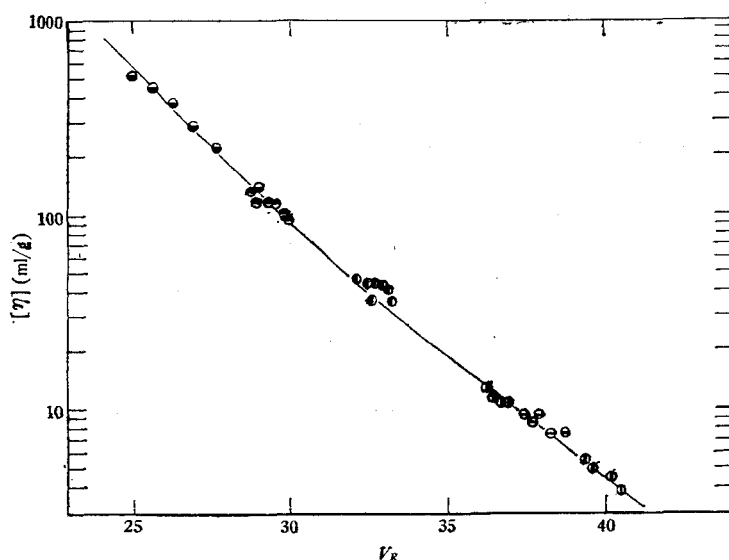
的关系。这一关系即为聚苯乙烯的单分散 Mark-Houwink 方程。

用多项式表示的校准关系 $[\eta](V_R)$ 在各试样 V_c 处的切线方程的截距和斜率分别是

表 3 凝胶色谱的扩展因子及参数

试 样	A_η	B_η	ξ^2		σ_0^2	
			I^* 计算	S 计算	I 计算	S 计算
PS-1	14.430	0.329	0.726	0.723	1.228	1.234
PS-2	14.254	0.322	0.266	0.271	1.102	1.093
PS-3	14.044	0.315	0.242	0.233	0.871	0.882
PS-4	13.849	0.308	0.294	0.288	0.784	0.791
PS-5	13.536	0.301	0.285	0.280	0.787	0.792
PS-6	13.325	0.296	0.382	0.382	0.541	0.541

I : 截距; S : 斜率

图 3 PS 试样的特性粘数与 V_R 之间的关系

● PS-1; ● PS-2; ● PS-3; ● PS-4; ⊖ PS-5; ⊕ PS-6

$$A_\eta = \ln[\eta_c] + B_\eta V_c \quad (26)$$

$$B_\eta = [(B + 2CV_c + 3DV_c^2)] \quad (27)$$

按此计算的结果列于表 3, 表中同时列出了从截距 I 和斜率 S 计算得到的参数 ξ^2 和 σ_0^2 。在实验的淋出体积范围内, 扩展因子 σ_0^2 随体积的减小而增大, 可用多项式表示

$$\sigma_0^2 = 16.091 - 1.311V + 0.0414V^2 - 0.000429V^3 \quad (28)$$

理论分析^[19,20]和图 2 的实验结果说明, 由于扩展效应的存在, $[\eta](V)$ 与 $[\eta](V_R)$ 并不相互重合。从式 8、10—12 和 14 容易导得在同一特性粘数值时, 淋出体积 V 与保留体积 V_R 间具有

$$V_R = V_c + \xi^2(V - V_c) \quad (29)$$

的简单关系, 可使 $[\eta](V)$ 转化为 $[\eta](V_R)$ 。按式 29, 将图 2 各试样的淋出体积 V 转化为 V_R 所得结果如图 3, 可以看出各试样的实验数据与校准关系重合。利用式 29 是一种对实测关系作扩展效应改正的简单方法。它具有多方面的用途, 例如从 $[\eta](V)$ 作扩展

改正所得 $[\eta](V_R)$ 关系与线型聚合物的 $[\eta](V_R)$ 的差异, 可以对支化高分子的支化度的定量量度给出直接的启示。这里需要注意, 对宽分布的多分散试样, 式 13 参数 ξ^2 定义中的扩展因子 σ_k^2 , 是指试样中各单分散组分扩展因子的平均值^[19], 可以从实验谱图和式 19 的 $\sigma_k^2(V_R)$ 计算得到。

参 考 文 献

- [1] Mayerhoff, G., *Makromol. Chem.*, 1968, 118, 265; *Sep. Sci.*, 1971, 6, 239.
- [2] Goedhart, D. and Opschoor, A., *J. Polym. Sci., A-2*, 1976, 8, 1227.
- [3] Ouano, A. C., *J. Polym. Sci., A-1*, 1972, 10, 2169; *ibid., Symp. C*, 1973, 43, 299.
- [4] Letot, L., Lesec, J. and Quivoron, C., *J. Liq. Chromatogr.*, 1982, 5, 217.
- [5] Williamson, G. R. and Cervenka, A., *Eur. Polym. J.*, 1972, 8, 1009.
- [6] Grubisic-Gallot, Z., Picot, M. and Gramain, Ph., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16, 2931.
- [7] Meunier, J. C. and Grubisic, Z., *Makromol. Chem.*, 1972, 156, 117.
- [8] Gallot, Z., Marais, L. and Benoit, H., *J. Chromatogr.*, 1973, 83, 363.
- [9] Bruessau, R. J., *Makromol. Chem.*, 1974, 175, 691.
- [10] Servotte, A. and Bruille, R. De, *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 203.
- [11] Park, W. S. and Graessley, W. W., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1977, 15, 71.
- [12] Janca, J. and Kolinsky, M., *J. Chromatogr.*, 1977, 132, 187.
- [13] Janca, J. and Pokorny, S., *J. Chromatogr.*, 1977, 134, 273.
- [14] Soeteman, A. A., Roels, J. P. M., Van Dijk, J. A. P. P. and Smit, J. A. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16, 2147.
- [15] Nakano, S. and Goto, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 3313.
- [16] Scheinert, W., *Angew. Makromol. Chem.*, 1977, 63, 117.
- [17] Constantin, D., *Eur. Polym. J.*, 1977, 13, 907.
- [18] 程叔耀、田炳寿、傅功成、韩可敏, 武汉大学学报(自然科学版), 1981, (3), 39; (4), 77.
- [19] 程镕时, 高分子通讯, 1981, (2), 123.
- [20] 程镕时, *J. Liq. Chromatogr.*, 即将发表.
- [21] 贺智端、张宜琪、程镕时, *J. Liq. Chromatogr.*, 1982, 5, 1209.
- [22] 程镕时、薄淑琴, 待发表工作.
- [23] 程镕时, 高分子通讯, 1980, 4, 159.

SIMULTANEOUS CALIBRATION OF SEPARATION AND COLUMN DISPERSION OF GPC BY COUPLING WITH CAPILLARY VISCOMETER

JIN Chunshan, ZHENG Qiang, YANG Guojun, SUN Shulian and CHENG Rongshi
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The procedure of treatment of data obtained by coupling GPC with capillary viscometer was discussed in detail. Methods and mathematical formulas for correcting the effect of the dead volume of the connecting tube and the residual volume of the syphon tube on the intrinsic viscosity and its correlation with elution volume were given. With the aid of the theoretical relationship between the experimental relation $[\eta](V)$ and the calibration function $[\eta](V_R)$ for the monodisperse species, the separation and the column dispersion of the GPC columns used were calibrated simultaneously with narrow MWD polystyrene samples by coupling technique.