

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 543.544

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ФРАКЦИЙ
ДЛЯ КАЛИБРОВКИ В ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ***Цветковский И. Б., Валуев В. И., Шляхтер Р. А.*

Описан метод калибровки в ГПХ с использованием полидисперсных фракций при условии, что их гель-хроматограммы близки по форме гауссовым кривым, а калибровочная зависимость в полулогарифмических координатах линейна. Для нахождения коэффициентов калибровочной зависимости необходимо знание одной из средних молекулярных масс фракций или их характеристической вязкости.

В настоящее время в ГПХ показана возможность калибровки колонок при условии линейной зависимости удерживаемого объема от логарифма молекулярной массы с использованием гель-хроматограмм полидисперсных образцов [1, 2]. Предложенные методы применимы независимо от характера ММР этих образцов, но вместе с тем связаны с весьма трудоемкими вычислениями, требующими использования ЭВМ, а также подразумевают предварительную коррекцию их гель-хроматограмм на приборное уширение.

Процедура нахождения коэффициентов калибровочной зависимости может быть существенно упрощена, если для калибровки использовать фракции исследуемого полимера, гель-хроматограммы которых могут быть аппроксимированы какой-либо известной функцией. Практика показывает, что в большинстве случаев наиболее удобной для этой цели оказывается функция нормального распределения. В этом случае гель-хроматограмма описывается уравнением

$$F(V) = A \sqrt{h/\pi} \exp \{-h(V-V_p)^2\}, \quad (1)$$

где A – коэффициент, зависящий от концентрации образца; V_p – объем удерживания, отвечающий максимуму хроматограммы; V – элюентный объем; h – параметр, характеризующий ширину хроматограммы, причем

$$h = 4 \ln 2 / (\Delta V)^2, \quad (2)$$

где ΔV – ширина хроматограммы на ее полувысоте.

Поскольку ширина хроматограммы определяется не только полидисперсностью образца, но и приборным уширением, то

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_r} + \frac{1}{h_d}, \quad (3)$$

где h_r и h_d – параметры, учитывающие приборное уширение и полидисперсность образца соответственно.

Средние молекулярные массы образца, гель-хроматограмма которого описывается уравнением (1), могут быть найдены из следующих соотношений:

$$\bar{M}_n = M_p \exp (-D_2^2 / 4h_d) \quad (4)$$

$$\bar{M}_w = M_p \exp (D_2^2 / 4h_d) \quad (4a)$$

$$\bar{M}_v = M_p \exp (aD_2^2 / 4h_d), \quad (4b)$$

где M_p – молекулярная масса, отвечающая максимуму хроматограммы; a – экспонента уравнения Марка – Куна; D_2 – коэффициент калибровочной зависимости, заданной в виде

$$M = D_1 \exp (-D_2 V) \quad (5)$$

Логарифмируя (4) и (4a) и учитывая выражение (3), получим

$$\ln (M_p / \bar{M}_h) = \frac{(3-2k) D_2^2}{4} \left(\frac{1}{h} - \frac{1}{h_r} \right), \quad (6)$$

где при $k=1$ $\bar{M}_k=\bar{M}_n$, а при $k=2$ $\bar{M}_k=\bar{M}_w$. Тогда для двух любых из n , взятых для калибровочной процедуры фракций,

$$V_k^{(i)} - V_p^{(i)} = \frac{(3-2k)D_2^{(i,j)}}{4} \left(\frac{1}{h^{(i)}} - \frac{1}{h_r^{(i)}} \right) \quad (7)$$

$$V_k^{(j)} - V_p^{(j)} = \frac{(3-2k)D_2^{(i,j)}}{4} \left(\frac{1}{h^{(j)}} - \frac{1}{h_r^{(j)}} \right), \quad (7a)$$

где V_k – удерживаемый объем, отвечающий величине \bar{M}_k . Для этих же двух фракций

$$V_k^{(i)} - V_k^{(j)} = \frac{1}{D_2^{(i,j)}} \ln(\bar{M}_k^{(j)}/\bar{M}_k^{(i)}) \quad (8)$$

Объединяя уравнения (7) и (7а) с учетом (8) и считая h_r независящим от удерживаемого объема, получим

$$\left(\frac{D_2^{(i,j)}}{2} \right)^2 (3-2k) \left(\frac{1}{h^{(i)}} - \frac{1}{h^{(j)}} \right) + D_2^{(i,j)} (V_p^{(i)} - V_p^{(j)}) - \ln\{\bar{M}_k^{(j)}/\bar{M}_k^{(i)}\} = 0 \quad (9)$$

Аналогично, исходя из уравнения (4б)

$$\left(\frac{D_2^{(i,j)}a}{2} \right)^2 \left(\frac{1}{h^{(i)}} - \frac{1}{h^{(j)}} \right) - D_2^{(i,j)}a (V_p^{(i)} - V_p^{(j)}) + \ln\{[\eta]^{(j)}/[\eta]^{(i)}\} = 0 \quad (9a)$$

Таким образом, имея хроматограммы фракций с известной одной из их молекулярных характеристик, решая уравнения (9) и (9а), можно найти величины $D_2^{(i,j)}$. Тогда коэффициент C_2 уравнения

$$V = C_1 - C_2 \ln M, \quad (10)$$

где $C_1 = \ln D_1/D_2$; $C_2 = 1/D_2$, обычно используемого для описания калибровочной зависимости, в случае n калибровочных фракций будет равен

$$C_2 = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{|V_p^{(i)} - V_p^{(j)}|}{D_2^{(i,j)} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n |V_p^{(i)} - V_p^{(j)}|}. \quad (11)$$

Значение коэффициента C_1 можно найти, используя найденное значение C_2 . Подставляя в уравнение (5) значение молекулярной массы, равное M_p i -й фракции, учитывая уравнения (4) и преобразовывая, получим

$$\ln D_1^{(i)} = V_p^{(i)} D_2 + \ln \bar{M}_k^{(i)} + \left(\frac{D_2}{2} \right)^2 (3-2k) \left(\frac{1}{h^{(i)}} - \frac{1}{h_r^{(i)}} \right) \quad (12)$$

$$\ln D_1^{(i)} = \frac{1}{a} \left\{ V_p^{(i)} a D_2 + \ln [\eta]^{(i)} - \ln K_\eta - \left(\frac{a D_2}{2} \right)^2 \left(\frac{1}{h^{(i)}} - \frac{1}{h_r^{(i)}} \right) \right\}, \quad (12a)$$

где K_η – коэффициент уравнения Марка – Куна.
Тогда

$$C_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_2 \ln D_1^{(i)} \quad (13)$$

Особо важным в практическом отношении случаем является калибровка по полидисперсным фракциям полимера с измеренной характеристической вязкостью, константы уравнения Марка – Куна для которого неизвестны. Выражая в уравнениях (9а) и (12а) константы a и K_η через коэффициенты B_1 и B_2 универсальной калибровочной зависимости Бенуа [3], записанной в форме уравнения (5), и через коэффициенты D_1 и D_2 по формулам

$$a = B_2/D_2 - 1 \quad (14)$$

$$\ln K_\eta = \ln B_1 - \frac{B_2}{D_2} \ln D_1, \quad (14a)$$

получим

$$\left(\frac{\Delta^{(i,j)}}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{h^{(i)}} - \frac{1}{h^{(j)}}\right) - \Delta^{(i,j)} (V_p^{(i)} - V_p^{(j)}) + \ln \{[\eta]^{(j)}/[\eta]^{(i)}\} = 0 \quad (96)$$

$$\ln D_1^{(i)} = \ln B_1 - \ln [\eta]^{(i)} - \Delta V_p^{(i)} + \left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{h^{(i)}} - \frac{1}{h_r}\right), \quad (126)$$

где $\Delta = B_2 - D_2$.

Следовательно, имея значения одной из средних молекулярных масс калибровочных фракций или величины их характеристической вязкости, можно вычислить значения коэффициентов C_1 и C_2 калибровочной зависимости (10). Как видно из уравнений (9)–(96) и (12)–(126), приборное уширение влияет лишь на величину коэффициента C_1 и тем в большей степени, чем ниже полидисперсность калибровочной фракции. Необходимая для вычисления этого коэффициента величина h_r может быть найдена одним из описанных в литературе [4].

Можно также полагать, что учет приборного уширения и полидисперсности калибровочных фракций позволяет с большей степенью надежности определять константы уравнения Марка – Куна из гель-хроматографических данных.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
24 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. S. T. Balke, A. E. Hamilec, B. P. LeClair, S. L. Pearce, Industr. and Engng Chem., Product. Res. Development, 8, 54, 1969.
2. Б. Г. Беленький, П. П. Нefедов, Высокомолек. соед., А14, 1658, 1972.
3. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., 5, A-1, 753, 1967.
4. Н. Г. Таганов, Сб. Гель-проникающая хроматография, Черноголовка, 1974, стр. 109.