ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Шиммель*, Методика электронной микроскопии, «Мир», 1972.
2. *Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук*, в кн. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 3.
3. *R. H. Hansen, I. V. Paskale, T. De Benedictis, P. M. Rentsepis*, J. Polymer Sci., *A3*, 2205, 1965.
4. *А. Е. Чалых, И. И. Петрова, Н. А. Щипачева, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович*, Ж. физ. химии, *46*, 1775, 1972.
5. *Л. И. Безрук*, Диссертация, 1967.

УДК 541.64 : 543.544

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ФАКТОРА ПРИБОРНОГО УШИРЕНИЯ В ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ ОЛИГОМЕРОВ ПО ЭТАЛОННЫМ ОБРАЗЦАМ

Романов А. К., Евреинов В. В., Энтелис С. Г.

Получены аналитические выражения, позволяющие определять параметр приборного уширения в ГПХ по ширине на полувысоте хроматограммы эталонного образца и его полидисперсности. Рассчитанные параметры сопоставлены с вычисленными на ЭВМ по методу, предложенному Хамилеком и Раем.

Для получения функций ММР из данных гель-проникающей хроматографии (ГПХ) необходимо знать функцию приборного уширения $G(V)$, размытие линии индивидуального вещества на выходе прибора и калибровочную зависимость элюентного объема растворителя V от молекулярной массы M индивидуальных веществ (гомологов), содержащихся в полимере.

Форма линии размытия индивидуального вещества зависит от геометрии колонок, упаковки геля, молекулярной диффузии полимерных молекул в подвижной фазе, условий ввода пробы и т. д. и в большинстве случаев хорошо аппроксимируется гауссовой функцией

$$G(V, V_0) = \sqrt{\frac{h}{\pi}} \exp\{-h(V-V_0)^2\} \tag{1}$$

Тангом [1] был предложен способ экспериментального определения параметра h, основным недостатком которого является сложность его технического осуществления. Более удобный метод определения был предложен Хамилеком и Раем [2]. Для линейной калибровочной зависимости $V=C_1-C_2 \ln M$ и гауссовой функции приборного уширения были получены уравнения, связывающие параметр h с истинными и полученными в предположении бесконечного разрешения средними молекулярными массами $\overline{M}_{n(\infty)}$, $\overline{M}_{w(\infty)}$.

На величину параметра h в этом случае сильно влияет ошибка в определении средних молекулярных масс, и при их вычислении в предположении бесконечного разрешения требуется точная запись гель-хроматограммы в цифровом коде и использование ЭВМ.

Нами предлагается аналитический метод расчета фактора h для олигомеров по эталонным образцам, позволяющий определять h без использования ЭВМ. Предположим, что весовая функция ММР эталона описывается распределением

$$W(M) = \frac{\rho(\rho M)^{\alpha+1} e^{-(\rho M)}}{\Gamma(\alpha+2)}, \tag{2}$$

где $\Gamma(\alpha+2)$ – гамма функция Эйлера. Если α – целое положительное число, – $\Gamma(\alpha+2)=(\alpha+1)!$, $M_w/M_n=(\alpha+1)/\alpha$. Для линейной зависимости $\ln M$ от V ($M=D_1 \cdot \exp\{-D_2 V\}$) после преобразования $W(M)$ к координатам V получим функцию $W(V)$, квадрат ширины которой на полувысоте с хорошей точностью описывается формулой

$$\Delta H_w^2 = \frac{18}{D_2^2}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{8}{9} \cdot \frac{\ln 2}{\alpha+2}}\right), \tag{3}$$

при $\alpha=1$ ошибка не превышает 1,6%, $\alpha=10$ – 0,5%.

Функция $W(V)$ близка к функции Гаусса, и с увеличением α их расхождение уменьшается. Поэтому в уравнении Танга

$$F(V)=\int_{-\infty}^{+\infty} W(y)\cdot G(V-y)\,dy \qquad (4)$$

$W(V)$ можно заменить функцией Гаусса $W^*(V)$, ширина которой на полувысоте равнялась бы ширине на полувысоте функции $W(V)$.

Предполагая, что функция приборного уширения – функция Гаусса с параметром h, не меняющимся в пределах ширины функции $W(V)$, из уравнения (4) получим

$$h=\frac{4\ln 2}{\Delta H_\infty{}^2-\Delta H_w{}^2}, \qquad (5)$$

где ΔH_∞ – ширина гель-хроматограммы эталонного образца на полувысоте, $\Delta H_w{}^2$ определяется из формулы (3).

Параметры приборного уширения, вычисленные различными методами по олигомерным эталонным образцам полистиролов $M=2000-35\,000$ *

M	V	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\frac{\overline{M}_w(\infty)}{\overline{M}_n(\infty)}$	h_1, *мл*$^{-2}$	h_2, *мл*$^{-2}$	h_∞, *мл*$^{-2}$	ΔH_w, *мл*	ΔH_∞, *мл*
2025	137,2	1950	1,077	1,281	0,0351	0,0472	0,031	5,54	9,46
4800	129	4600	1,087	1,245	0,045	0,0478	0,0301	5,84	9,6
9800	121,6	9600	1,042	1,194	0,0455	0,0457	0,0355	4,21	8,85
10 000	120	9700	1,062	1,198	0,050	0,0453	0,0321	5,03	9,3
19 750	115	19 650	1,010	1,191	0,0369	0,0362	0,0343	2,12	9,0
20 500	114,5	20 000	1,040	1,188	0,0457	0,0534	0,0403	4,12	8,3
34 500	108,3	33 000	1,090	1,238	0,0481	0,0642	0,0355	5,92	8,85

* M, V — молекулярная масса и элюентный объем в пике хроматограммы; h_1, h_2 — параметры приборного уширения, полученные по методу, предложенному в работе [2] и рассчитанные по формуле (5) соответственно.

Для проверки возможностей предложенного метода полистирольные эталоны фирмы «Waters» были пропущены через гель-хроматограф с набором колонок 100, 10^3, $3\cdot10^3$, 10^4 Å (стирогель, растворитель – тетрагидрофуран). Для выбранного набора колонок в диапазоне $\overline{M}_n=2000-30\,000$ была получена линейная зависимость $\ln M$ от V.

Результаты расчета параметра h на ЭВМ по методу, предложенному в работе [2] и по формуле (5), представлены в таблице. Видно, что в олигомерной области величина h, рассчитанная с учетом полидисперсности эталона, существенно отличается от h_∞, полученного без учета его полидисперсности, даже при малых значениях отношения $\overline{M}_w/\overline{M}_n\leqslant1{,}1$.

Если величины h и D_2 известны, уравнения (5) и (3) дают возможность определять полидисперсность унимодальных образцов.

С целью оценки точности полученных результатов средние значения $\bar{h}$ и среднеквадратичные отклонения для обоих методов были определены при многократном хроматографировании эталона с $\overline{M}_n=4600$ (таблица). По методу [2] $\bar{h}_1=0{,}0443\pm\pm0{,}0021$ *мл*$^{-2}$, по формуле (5) $\bar{h}_2=0{,}0486\pm0{,}0029$ *мл*$^{-2}$. Ошибка в расчете параметра h, обусловленная точностью характеристик ($\overline{M}_n$ и $\overline{M}_w$) эталонов, может быть оценена по формулам (3) и (5).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *L. H. Tung, J. C. Moore, G. W. Knight*, J. Appl. Polymer Sci., *10*, 1261, 1966.
2. *A. E. Hamelec, W. H. Ray*, J. Appl. Polymer Sci., *13*, 1319, 1969.