

УДК 541.64:543.544

ОБОБЩЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2002 г. А. А. Савицкий, И. И. Скороходов

Федеральное государственное унитарное предприятие
Государственный научный центр Российской Федерации "ГНИИХТЭОС"
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 06.03.2002 г.
Принята в печать 15.07.2002 г.

Предложена обобщенная хроматографическая функция распределения параметрического типа, которая при определенных целочисленных значениях критериального параметра сводится к пяти "опорным" функциям, в том числе к нормальному-логарифмическому распределению Крэмера-Лансинга и распределению Шульца. Использование предложенной функции распределения при анализе хроматограмм, полученных методом эксклюзационной хроматографии, позволяет устанавливать аналитические формы ММР исследуемых полимеров, которые наилучшим образом согласуются с хроматограммами, и по найденным значениям критериальных параметров судить о характере и степени отклонения ММР полимеров от "опорных" функций распределения. С помощью предложенной функции можно проводить разделение хроматограммы на отдельные пики с одновременным получением для выделенных пиков указанной выше информации.

Практика свидетельствует, что полимеры, ММР которых подчиняются теоретическим функциям распределения, встречаются не часто. Это обстоятельство снижает информативность данных, получаемых методом высокоэффективной эксклюзационной хроматографии. Исследователи обычно ограничиваются нахождением значений средних ММ полимера и качественными заключениями о характере ММР. Конкретная же функция распределения, адекватно описывающая ММР исследуемого полимера, остается неизвестной.

Возможность разработки методики анализа хроматограмм, восполняющей указанный пробел, была подсказана результатами работы [1], из которой следует, что, если ММР полимера подчиняется функции нормально-логарифмического распределения Крэмера-Лансинга [2], то значение пищевой молекулярной массы M_p , соответствующей максимуму экспериментальной хроматограммы полимера, должно быть близко к среднегеометрической величине из среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полимера $(M_n M_w)^{1/2}$, а если ММР полимера подчиняется

функции распределения Шульца [3], то значение пищевой M_p должно быть близким к M_w . Такие функции ММР, в основе которых лежат вполне определенные представления о механизме образования полимеров и для которых наблюдается совпадение значений пищевых M_p экспериментальных хроматограмм со значениями средних ММ полимеров или со значениями определенных комбинаций из этих величин, можно рассматривать в качестве "опорных" функций ММР, от которых по тем или иным причинам отклоняются ММР реальных полимеров.

Интересно выяснить, существуют ли другие функции распределения, обладающие свойствами "опорных". К решению поставленной задачи проще всего подойти на основе анализа функции распределения параметрического типа, которая при определенных значениях критериального параметра сводилась бы к конкретным "опорным" функциям распределения. Этому условию удовлетворяет, например, функция распределения вида

$$q_w = A M^{B-1} \exp(-CM^D), \quad (1)$$

где A – нормировочный множитель, B и C – коэффициенты, характеризующие конкретную форму

E-mail: Ida@eos.incotrade.ru (Скороходов Игорь Иванович),
alansav@inbox.ru (Савицкий Александр Андреевич).

ММР, D – критериальный параметр. Следует сразу отметить, что при $D = 1$ функция (1) сводится к функции распределения Шульца.

Анализу функции (1) и вытекающим из результатов анализа следствиям посвящена данная работа.

Для этого следует прежде всего перейти от функции (1) с аргументом M к хроматографической функции распределения $h(V)$, в которой аргументом служил бы объем элюирования V . Указанный переход легко выполнить для случая, когда соотношение между ММ полимера и V для высокоеффективной хроматографической системы линейно:

$$\ln M = d_1 - d_2 V \quad (2)$$

(d_1 и d_2 – постоянные коэффициенты).

В этом случае можно получить выражение

$$h = q_w M (d \ln M / dV), \quad (3)$$

где значение производной $d \ln M / dV = -d_2$ определяется качеством используемой хроматографической системы. После подстановки в уравнение (3) функции q_w из уравнения (1) получаем параметрическую функцию распределения

$$h = A M^B \exp(-C M^D) (d \ln M / dV),$$

которую можно преобразовать в хроматографическую параметрическую функцию распределения

$$\ln h = A^* + (B/D)x - e^x, \quad (4)$$

где $A^* = \ln(A d_2) - (B \ln C)/D$, а $x = \ln C + D \ln M = \ln C + D(d_1 - d_2 V)$ – является линейной функцией элюционного объема V .

Нетрудно видеть, что функция распределения (4) справедлива при любых значениях критериального параметра D , кроме области вблизи $D = 0$.

Функции распределения (4) можно придать более общую форму

$$h = h_p \exp \left[-\frac{d_2^2}{\beta^2} (V - V_p)^2 P(x - x_p) \right], \quad (5)$$

в которой h_p – максимальное значение ординаты хроматографической кривой, $x - x_p = D d_2 (V_p - V)$,

$$P(x - x_p) = \frac{2[e^{(x-x_p)} - 1 - (x - x_p)]}{(x - x_p)^2} \text{ и } \beta^2 = \frac{2}{BD}.$$

Функция $P(x - x_p)$ может быть разложена в ряд

$$P(x - x_p) = \\ = 1 + \frac{(x - x_p)}{3} + \frac{(x - x_p)^2}{12} + \dots + \frac{2(x - x_p)^{n-1}}{(n+1)!}$$

При $D = 0$, когда величина $(x - x_p)$ обращается в нуль, а функция $P(x - x_p)$ принимает значение, равное единице, функция распределения (5) становится тождественной функции нормально-логарифмического распределения Крэмера–Лансинга. Расчеты показывают, что реально тождественность функции (5) и функции нормально-логарифмического распределения достигается при $|D| < 0.01$.

Полученную функцию распределения (5), которая, в отличие от функции распределения (4), сохраняет физический смысл при всех возможных значениях критериального параметра D , можно, по-видимому, рассматривать в качестве обобщенной хроматографической функции распределения.

Из функции распределения (4), в частности, следует, что максимум хроматограммы полимера, ММР которого передается этой функцией с критериальным параметром D , должно соответствовать значение ММ, равное

$$M_p^D = B/(CD)$$

Значения средних молекулярных масс M_n , M_w и M_z можно найти по моментам функции распределения (4), используя известные соотношения

$$M_{n, w, z} = L_k / L_{k-1} \quad (6)$$

и полагая в них последовательно $k = 0, 1, 2$. Самые моменты L_k , фигурирующие в соотношении (6), выражаются через параметры функции распределения (4)

$$L_k = \int h M^k dV = \\ = (A/D) \exp(-f_k \ln C) \int \exp(f_k x - e^x) dx, \quad (7)$$

где $f_k = (B + k)/D$ (интегрирование проводится в пределах от $-\infty$ до $+\infty$).

Выражения для молекулярных характеристик полимера через параметры обобщенной функции распределения при различных значениях критериального параметра D

D	M_n	M_w	M_z	M_p	M_n
-1	$\frac{C}{ B }$	$\frac{C}{ B -1}$	$\frac{C}{ B -2}$	$\frac{C}{ B } = M_n$	$M_w \frac{ B -1}{ B }$
0	$M_p \exp\left(-\frac{\beta^2}{4}\right)$	$M_p \exp\left(\frac{\beta^2}{4}\right)$	$M_p \exp\left(\frac{3\beta^2}{4}\right)$	$M_p = \sqrt{M_n M_w}$	$M_n \frac{B-1}{B}$
1	$\frac{(B-1)}{C}$	$\frac{B}{C}$	$\frac{(B+1)}{C}$	$\frac{B}{C} = M_w$	$M_w \frac{B-1}{B}$
2	$\frac{1}{\sqrt{C}} \frac{\Gamma\left(\frac{B}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{B-1}{2}\right)}$	$\frac{1}{\sqrt{C}} \frac{\Gamma\left(\frac{B+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{B}{2}\right)}$	$\frac{1}{\sqrt{C}} \frac{\Gamma\left(\frac{B+2}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{B+1}{2}\right)}$	$\sqrt{\frac{B}{2C}} = \sqrt{M_w M_z}$	$M_z \frac{B-1}{B}$
3	$\frac{1}{\sqrt[3]{C}} \frac{\Gamma\left(\frac{B}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{B-1}{3}\right)}$	$\frac{1}{\sqrt[3]{C}} \frac{\Gamma\left(\frac{B+1}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{B}{3}\right)}$	$\frac{1}{\sqrt[3]{C}} \frac{\Gamma\left(\frac{B+2}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{B+1}{3}\right)}$	$\sqrt[3]{\frac{B}{3C}} = \sqrt[3]{M_w M_z M_{z+1}} *$	$M_{z+1} \frac{B-1}{B}$

$$* M_{z+1} = \frac{1}{\sqrt[3]{C}} \frac{\Gamma\left(\frac{B+3}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{B+2}{3}\right)}.$$

Учитывая, что интеграл в выражении (7) представляет собой гамма-функцию $\Gamma(f_k)$, соотношение (6) можно записать в виде

$$M_{n, w, z} = \exp(-\ln C/D)[\Gamma(f_k)/\Gamma(f_{k-1})]$$

Результаты вычислений, проведенных по изложенной выше схеме для целочисленных значений критериального параметра D , представлены в таблице. Видно, что при $D = 0$ и 1 , когда ММР полимера подчиняется соответственно нормальнологарифмической функции распределения Крэмера–Лансинга и функции распределения Шульца, значения M_p их хроматограмм соответственно совпадают с величиной среднегеометрического из M_n и M_w и со значением среднемассовой ММ полимера в полном согласии с работой [1]. Кроме этих двух известных “опорных” функций вычисления позволили выявить еще три функции со значениями параметров $D = -1$, $D = 2$ и $D = 3$, которые отвечают требованиям, сформулированным выше для “опорных” функций ММР. В первом случае, как

видно из представленных данных, значение пиковой M_p хроматограммы полимера, имеющего подобное ММР, должно совпадать со значением среднечисленной ММ полимера M_n , во втором случае – со среднегеометрической величиной из значении среднемассовой и z -средней ММ полимера и в третьем – значение пиковой ММ близко к значению z -средней ММ.

Следует также отметить, что несмотря на кажущееся усложнение общего вида функции распределения (1), после введения дополнительного параметра D , соотношения между молекулярными характеристиками, выводимые из зависимости (1), связаны довольно простыми закономерностями. В качестве примера в последнем столбце таблицы приведены выражения среднечисленной ММ для каждой из “опорных” функций.

На рис. 1 представлены расчетные хроматограммы полимеров, ММР которых подчиняются рассмотренным выше четырем из пяти “опорным” функциям. Значения коэффициентов асим-

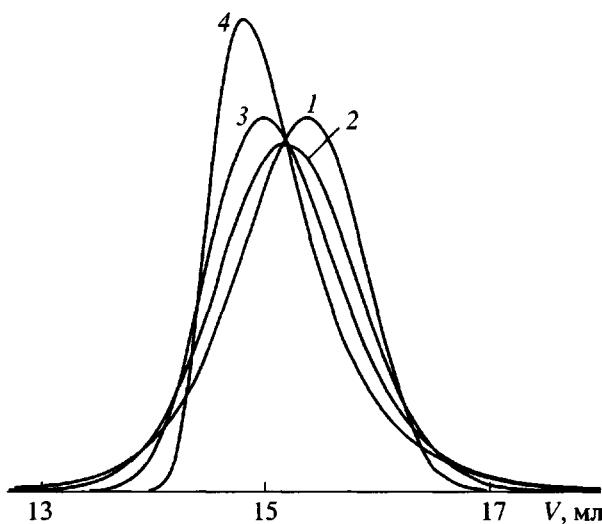


Рис. 1. Обобщенная хроматографическая функция распределения при значениях критериального параметра $D = -1$ (1), 0 (2), 1 (3) и 3 (4).

метрии хроматограмм вычисляли для условного полимера с $M_n = 2 \times 10^4$ и коэффициентом полидисперсности $M_w/M_n = 1.5$ по формуле

$$A_{ch} = \left[\sum h_i (V_i - V_n)^3 \right] / \sigma_v^3,$$

где $\sigma_v^2 = \sum h_i (V_i - V_n)^2$ и $V_n = \left[\sum h_i \right] / \left[\sum h_i / V_i \right]$.

Из этих данных следует, что хроматограмма полимера с нормально-логарифмическим ММР ($D = 0$), естественно, симметрична ($A_{ch} = 0$) (рис. 1, хроматограмма 2), а хроматограмма полимера, ММР которого подчиняется “опорной” функции распределения со значением критериального параметра $D = -1$, имеет достаточно хорошо выраженную отрицательную асимметрию ($A_{ch} = -0.63$) и “хвост” в высокомолекулярной области (рис. 1, хроматограмма 1). Хроматограмма полимера, ММР которого описывается функцией распределения Шульца ($D = 1$), имеет хорошо выраженную, но положительную асимметрию ($A_{ch} = 0.61$) (рис. 1, хроматограмма 3) и “хвост” в низкомолекулярной области, являясь как бы зеркальным отражением предыдущей хроматограммы. Положительная асимметрия хроматограмм существенно возрастает для полимеров, ММР которых подчиняются “опорным” функциям распределения со значением критериального параметра $D = 2$ и 3 ($A_{ch} = 1.37$), а “хвосты” в низкомолекулярной об-

ласти становятся более выраженными (рис. 1, хроматограмма 4).

Интересным представляется вопрос о возможности сведения к обобщенной функции распределения (5) известных функций ММР полимеров, которые, однако, не попали в число указанных “опорных” функций распределения, другими словами, выяснить, будут ли они сводиться к обобщенной функции распределения (5) при нецелочисленных значениях критериального параметра D .

Здесь ограничимся рассмотрением одного из возможных подходов к решению этой задачи на примере функции нормального распределения Гаусса [4]

$$q_n = 1/(2\pi\sigma_n^2)^{1/2} \exp[-(M - M_{max})^2/2\sigma_n^2], \quad (8)$$

где $M_n = M_{max}$ и $\sigma_n^2 = M_n(M_w - M_n)$.

После дифференцирования соотношения (3) по V и приравнивания полученной производной к нулю, с учетом того, что $q_w = (M/M_n)q_n$, найдем выражение для M_p

$$2 + M_p[d \ln q_n/dM]_{M_p} = 0,$$

из которого, в рассматриваемом случае распределения (8), вытекает квадратичное уравнение

$$M_p^2 - M_n M_p - 2\sigma_n^2 = 0$$

Для распределения Гаусса решением этого уравнения является соотношение

$$M_p = M_n[1 + (8p - 7)^{1/2}]/2 \quad (9)$$

($p = M_w/M_n$ – коэффициент полидисперсности полимера).

Выражение (9) позволяет проследить за поведением отношений значения M_p к значениям макромолекулярно-массовых характеристик распределения Гаусса или их произвольно выбранных комбинаций в зависимости от коэффициента полидисперсности полимера. Ряд подобных зависимостей в интервале значений коэффициента полидисперсности 1–2, приведен на рис. 2. Из представленных данных следует, что значение M_p для распределения Гаусса заведомо больше не только значения M_w , с которым M_p совпадает в случае полимера с ММР, подчиняющимся функции распределения Шульца (рис. 2, кривая 1), но и значения среднегеометри-

ческого $(M_w M_z)^{1/2}$, с которым M_p совпадает в случае полимера с ММР, подчиняющимся “опорной” функции с критериальным параметром $D = 2$ (рис. 2, кривая 2). С другой стороны, значение M_p для распределения Гаусса меньше значения z -средней ММ, которое близко к значению M_p для “опорной” функции распределения с $D = 3$ (рис. 2, кривая 3). Отсюда можно заключить, что значение критериального параметра обобщенной функции распределения (5), при котором она сводится к функции распределения Гаусса, должно находиться в пределах 2–3. В отличие от рассмотренных зависимостей, отношение зависимости (9) к выражению $M_x = M_z(M_w/M_z)^{p/6}$, найденному методом подбора, практически совпадает с единицей в рассмотренной области значений коэффициента полидисперсности (рис. 2, кривая 4).

Для уточнения значения критериального параметра обобщенной функции распределения (5), при котором она сводится к функции распределения Гаусса, можно, по-видимому, воспользоваться приближенным соотношением

$$D \sim 3 + 2 \lg(M_p/M_z)/\lg(M_z/M_w), \quad (10)$$

которое выполняется для “опорных” функций распределения с $D = 1, 2$ и 3 . После подстановки в соотношение (10) выражения $M_z(M_w/M_z)^{p/6}$ получается приближенное равенство $D \sim 3 - p/3$, из которого следует, что с увеличением коэффициента полидисперсности полимера значение критериального параметра для функции распределения Гаусса должно уменьшаться.

Обратимся теперь к рассмотрению возможных практических приложений обобщенной хроматографической функции распределения (5). Использование функции (5) позволяет установить аналитическую форму ММР любого унимодального полимера. Кроме того, оказывается возможным получить дополнительную характеристику ММР полимера в виде параметра D , по величине которого можно судить о степени отклонения ММР исследуемого полимера от той или иной из “опорных” функций ММР.

Последнее обстоятельство представляется весьма существенным, поскольку наблюдаемые отклонения ММР полимеров от теоретически ожидаемых должны вызываться какими-то факторами, которые не учитываются теоретическими представлениями.

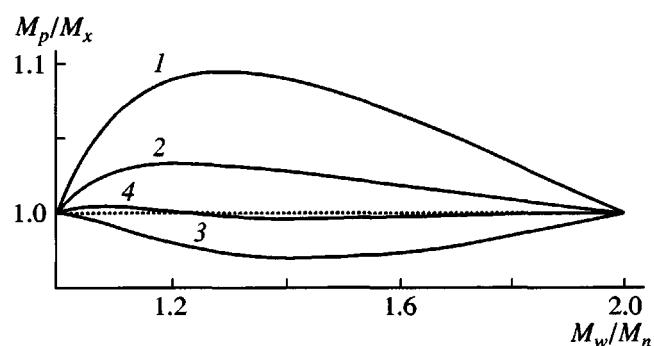


Рис. 2. Зависимости отношения M_p/M_x от коэффициента полидисперсности (выражения для M_x см. в тексте).

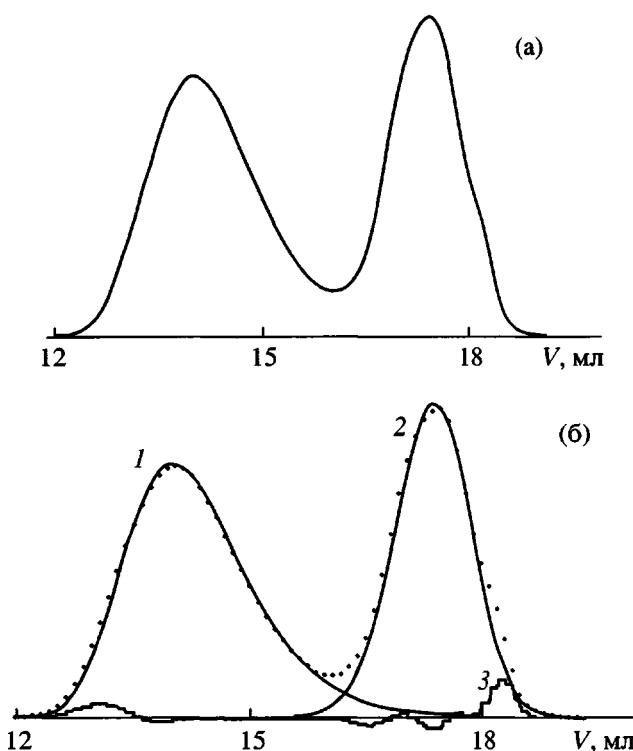


Рис. 3. Хроматограммы ПДМС: а – исходная хроматограмма образца отгона ПДМС-1000; б – разделенная хроматограмма образца отгона ПДМС-1000 с использованием обобщенной хроматографической функции распределения: 1 – полимерный пик, 2 – олигомерный пик и 3 – остаточная хроматограмма с выделенной циклической фракцией.

Возможность функции (5) передавать аналитические формы разнообразных ММР позволяет использовать ее при анализе сложных полимодальных хроматограмм с перекрывающимися пиками для вычленения из таких хроматограмм отдельных пиков с одновременным определением всех

характеристик ММР этих пиков. При наличии соответствующего программного обеспечения (различных алгоритмов математического разделения хроматограмм, электронных таблиц и т.п.) для проведения необходимых вычислений, анализ даже сложных хроматограмм с помощью функции (5) может проводиться практически в режиме реального времени.

В заключение проиллюстрируем возможности анализа хроматограмм полимеров с помощью функции (5) на примере образца отгона, полученного при вакуумной разгонке жидкости ПДМС-1000 с целью удаления из нее низкомолекулярных фракций. Экспериментальная хроматограмма образца приведена на рис. 3а. Видно, что хроматограмма включает в себя два частично перекрывающихся пика, причем на низкомолекулярной ветви низкомолекулярного пика угадывается небольшое плечо. Анализ показал, что высокомолекулярный пик описывается функцией распределения со значением параметра $D = 1.05$. Это указывает на то, что ММР полимера в составе высокомолекулярного пика близко к функции распределения Шульца, которое характерно для силоксановых полимеров. Поэтому можно предположить, что высокомолекулярный пик обусловлен частично отогнанной фракцией ПДМС. Низкомолекулярный пик описывается функцией распределения со значением критериального параметра $D = -0.21$, что указывает на близость ММР полимера, входящего в состав

этого пика, к нормальному-логарифмическому распределению Крамера–Лансинга и заставляет предположить, что он содержит не линейный ПДМС, а продукт иной природы, например, фракции олигомеров разветвленного строения. Результат разделения хроматограммы на отдельные пики показан на рис. 3б. Видно, что на протяжении всей хроматограммы разница между экспериментальной кривой и суммой кривых рассчитанных распределений невелика и вполне сопоставима с возможными погрешностями эксперимента и расчета. Исключение составляет лишь участок хроматограммы в области отмеченного ранее плеча. В этой области появляется небольшой, но четко обозначенный пик. Тогда наличие плеча на хроматограмме можно объяснить присутствием в исходной жидкости ПДМС-1000 диметилсилоксановых циклов, суммарное количество которых оценено в ~1.5%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berger H., Shultz A. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. P. 3643.
2. Lansing W.D., Kraemer E.O. // J. Am. Chem. Soc. 1935. V. 57. P. 369.
3. Schulz G.V. // Z. phys. chem. 1939. B. 43. P. 25.
4. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. С. 229.

A Universal Chromatographic Distribution Function and Its Use in High-Performance Size-Exclusion Chromatography

A. A. Savitskii and I. I. Skorokhodov

*State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia*

Abstract—A generalized chromatographic distribution function of the parametric type is proposed, which at certain integer values of the criterial parameter is reduced to five base functions, including the normal–logarithmic Kraemer–Lansing distribution and Schulz distribution functions. The use of the proposed function in the analysis of size-exclusion chromatograms makes it possible to determine the analytical forms of molecular-mass distributions of polymers of interest, which fit in the best fashion to the chromatograms, and to speculate on the character and extent of deviation of MMD of polymers from the base distribution functions in terms of the found values of criterial parameters. Using the function proposed, a chromatogram can be resolved into individual peaks with simultaneous obtaining the aforementioned information for the separated peaks.