

# 高效凝胶渗透色谱法测定填料的孔分布

张昌鸣 李爱英 沈曾民

(中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原)

填料的平均孔径(MPDs)和孔分布(PSDs)特性参数十分重要, 这些参数直接关系到色谱分析的物理化学过程。

通常用于测定孔径参数的压汞法和气体凝蒸法(1), 设备昂贵而且对键合型担体的适应性较差。利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定(2-6), 方法简便, 并可获悉分离过程的分子扩散特性。

本文选择了分子量(M)为800—50万的聚苯乙烯(PS)和M78—306的芳烃(AH)纯样为标样。利用标样的析出体积(Ve)和M值的关系曲线以及溶质的M和填料孔径( $\phi$ )的数学转换公式, 建立了可以测定10 Å—1000 Å孔径分布方法。并以此测定了HSG—20, HSG—15等五种液相色谱填料。

以强极性溶剂如四氢呋喃作GPC洗提液, PS作溶质时, 其M值和填料允许它通过的最小孔径( $\phi$ , Å单位)间有如下关系(5, 6)

$$\phi = 0.62M^{0.59} \quad (1)$$

M可通过 $\log M - V_e$ 图得到。

溶质通过填料的孔占总孔的体积百分数, R可按下式计算:

$$R = (V - V_{ex}) / (V_{ia} - V_{ex}) \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $V_{ex}$ 为GPC中柱填料的全排出体积,  $V_{ia}$ 为全渗透体积,  $V_R$ 为对应于R值的溶质析出体积。

R=50%时的 $\phi(\phi_0)$ 为填料的平均孔径(MPDs)(5)。

## 实 验

仪器 岛津LC-3A高速液相色谱仪; UVD-2紫外检测器,  $\lambda$ 为254nm。

溶质标样 PS(M为50万, 30万, 10万, 5万, 1.75万, 9000, 4000, 2000, 800), AH(间三苯基苯M为306, 菲176, 萘144, 苯78)

所测填料 HSG-20, HSG-15, HSG-10, Zorbax-CN, Zorbax-NH(均由岛津公司制造), 各填料的柱尺寸及试验条件见表1。

## 结果与讨论

### (一) 测定方法的建立及评价

GPC法测定填料孔径的关键是通过孔径的溶质具有的M值(式1)因此, 必须建立一个能满足填料孔径范围的 $\log M - V_e$ 曲线。而作为GPC标样的PS, 其高分子区标样比较齐全, 低分子量区较短。如本实验的PS的最小M为800, 显然不能满足小孔径的测定要求。为此, 我们选用AH为低分子区的标样。所选AH和PS均有苯环基结构和相同的析出规律, 它们能共同组成合理、平滑的 $\log M - V_e$ 曲线, 典型曲线示于图1。

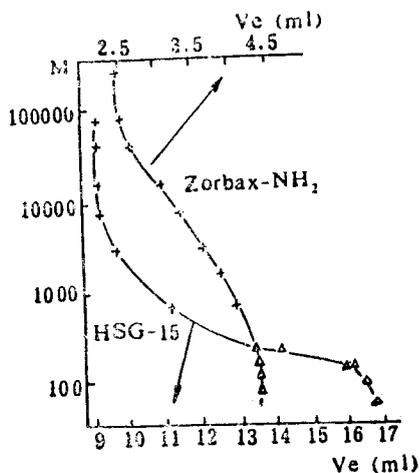


图1  $\log M - V_e$ 关系曲线  
×聚苯乙烯标样 Δ芳烃标样  
四氢呋喃(THF)流速: Zorbax-NH<sub>2</sub>,  
0.6ml/min; HSG-15, 1.0ml/min。

已有报道, 利用PS和AH的 $\log M - V_e$ 曲线, 在测定沥青缩聚物的分子量分布时, 可得到满意结果(7), 这在某种程度上, 从另一个侧面证实了此方法的合理性。

文献(5)中, 采用烷烃为标样, 考察烷烃与PS间的关系, 求出两个 $\log M \sim V_e$ 曲线关系系数, 再利用公式(1)计算孔径, 而本文是直接利用一个曲

表 1

液相色谱柱填料孔分布测定结果

填料型号	所用柱尺寸	填料直径 $\mu\text{m}$	键合相	THF 流量 mL/min	孔径分布( $\phi_R$ )结果( $\text{\AA}$ )									平均相对误差
					$\phi_{10}$	$\phi_{20}$	$\phi_{30}$	$\phi_{40}$	$\phi_{50}$	$\phi_{60}$	$\phi_{70}$	$\phi_{80}$	$\phi_{90}$	
HSG-10	0.79×50 (cm)	13.6	聚苯乙烯	1.5	40.9	30.6	22.5	31.4	18.3	16.6	15.7	14.3	13.5	1.429
				1.0	29.0	30.6	25.4	21.9	19.3	16.9	15.7	13.7	12.8	
HSG-15	0.79×50	9.2	聚苯乙烯	1.5	64.9	38.6	33.9	27.4	23.8	20.0	17.2	14.7	12.6	2.57
				1.0	64.1	40.6	31.5	25.4	21.6	19.0	16.8	15.1	13.3	
HSG-20	0.79×50	8.9	聚苯乙烯	1.7	198.1	133.7	86.8	58.0	40.7	29.8	23.4	18.5	15.3	2.09
				1.5	173.2	122.5	76.5	53.3	39.6	29.6	23.4	17.5	14.9	
Zorbax-CN	0.46×25	5	-CN	0.4	235.5	123.2	77.1	60.4	43.6	33.0	25.7	20.0	16.4	3.06
				0.6	194.9	117.2	76.5	61.2	42.2	31.1	23.7	18.5	15.8	
Zorbax-NH <sub>2</sub>	0.46×25	5	-NH <sub>2</sub>	0.4	262.8	252.4	190.9	156.6	120.7	82.7	58.9	36.1	21.0	2.23
				0.6	313.2	250.7	190.9	156.6	118.0	82.7	61.2	37.6	24.0	

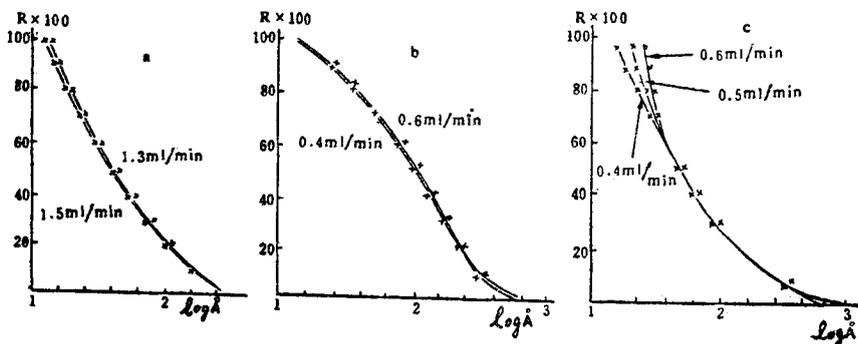


图 2 液相色谱柱填料R-log $\phi_R$ 关系曲线  
a. HSG-20, b. Zorbax-NH<sub>2</sub>, c. Zorbax-CN.

线, 较为简便。

(二) 填料的实测结果

以本方法, 对五种液相色谱填料作实测, 所得结果列于表 1。典型孔径分布图示于图 2。

测试结果: HSG-20, HSG-15, HSG-10, Zorbax-CN 和 Zorbax-NH<sub>2</sub> 的 MPDs 分别为 39.2 $\text{\AA}$ , 22.7 $\text{\AA}$ , 18.8 $\text{\AA}$ , 42.9 $\text{\AA}$ , 120.3 $\text{\AA}$ 。PSDs 的范围约为 12  $\text{\AA}$ —360  $\text{\AA}$ 。

实验中, GPC型填料(HSG), 其 PSDs 值基本不受流速影响, 重复性好(表 1, 图2-a); 键合型担体, 如 Zorbax-CN 的 PSDs 受流速影响较大, 特别是小孔径部分。这是由于残存吸附基的吸附效应以及分配效应所引起的, 即使采用强极性溶剂冲洗时, 也不能完全排除。因此, GPC 测定填料的孔径, 实质上是有效孔径的测定(5)。

本文关于检测方法的研究和提供的柱填料参数充实了资料数据, 为开展有关工作提供参考。

参 考 文 献

- (1) K.K.Unger, "Porous Silica", Elsevier, Amsterdam, p.15-36, p.214,1979.
- (2) R.Groh et al., Anal. Chem., 53(9), 1325 (1981).
- (3) T. Crispin et al., J. Chromatogr., 289, 351(1982).
- (4) S.Kuga, J. Chromatogr., 206(3), 449(1981).
- (5) F. Vincen Warren, Jr. et al., Anal. Chem., 56 950(1984).
- (6) T. Halasz et al., Chem., Int. Ed. Engl., 17, 901 (1978)
- (7) 张昌鸣, 李爱英, 第六次全国色谱学术报告会文集, 上海, 下册, p.452, 1987.

(收稿日期: 1987年12月17日)

Determination of Pore Distribution of Column Packings by High Performance Gel Permeation Chromatography Zhang Changming, Li Aiying and Shen Zengxin, Institute of Coal Chemistry

(下转 303 页)

表 2 工作曲线的回归方程及有关数据

直线段	回归方程	相关系数 $\gamma_{xy}$	x的相对标准偏差 ( $\sigma\%$ )	
L <sub>1</sub>	$y=0.90x-1.23$	0.9999	标样4 (7次实验)	标样8 (7次实验)
L <sub>2</sub>	$y=1.23x-24.40$	0.9999	1.8	1.1

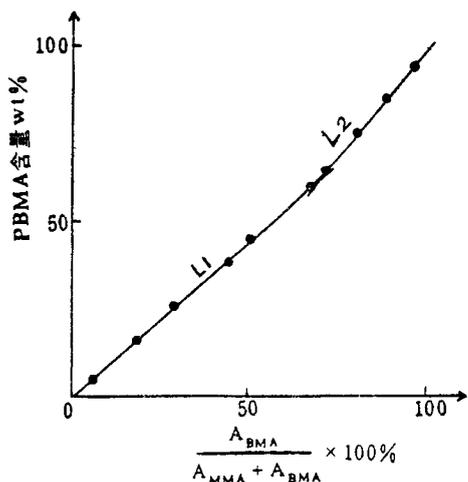


图 3 共混物的定量工作曲线

聚物) 进行定量测定时, 根据组分的含量即通过测出的定量参数值采用相应的直线段: 含量在 4~62wt% 范围内 (参数值在 5~70% 之间) 用 L<sub>1</sub>; 在 62~95wt% 范围内 (参数值在 70~97% 之间) 用 L<sub>2</sub>。

实验表明, 裂解温度在 570~610℃ 区内, 共混物和共聚物具有相同的裂解行为, 因此可以采用共混物的定量工作曲线对共聚物进行组分定量。表 3 列出了对 9 个共聚物的测定结果, 为了对照, 同时列出了核磁共振法的定量数据。从表中看出, 除个别数据外, 两种方法的定量结果符合较好。由于—OCH<sub>2</sub>

表 3 对共聚物样品的测定结果

样 品 (mol% 配料比)	裂解色谱法 (mol% 比)	核磁共振法 (mol% 比)
10/90	10.6/89.4	9.9/90.1
20/80	20.9/79.1	19.8/80.2
30/70	33.2/66.8	32.7/67.3
40/60	39.4/60.6	36.0/64.0
50/50	49.2/50.8	45.1/54.9
60/40	59.8/40.2	61.0/39.0
70/30	68.2/31.8	73.4/26.6
80/20	79.3/20.7	83.5/16.5
90/10	88.5/11.5	89.3/10.7

—OCH<sub>3</sub> 的质子共振峰紧靠在一起而往往造成峰的重叠, 以及谱峰基线的不太一致, 用核磁共振法定量容易产生较大的误差。

参 考 文 献

- (1) H. McCormick, J. Chromatogr., 40, 1(1969).
  - (2) J.K.Haken, T.R.Mckay, Anal. Chem., 47, 7, 1251(1973).
  - (3) S. C. Brooks, J.F.Bates, J.Mater. Sci., 20, 11, 3890(1985).
  - (4) 徐正炎, 分析化学, 12 (11), 467(1984).
  - (5) 徐正炎, 刘淑莹等, 色谱, 6(4), 205(1988).
- (收稿日期: 1988年5月28日)

Quantitative Analysis of Homopolymer Blends and Random Copolymers of Methyl Methacrylate with n-Butyl Methacrylate by Pyrolysis-Gas Chromatography Xu Zhengyan and Li Anding, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica

A method using the calibration curves for determination of homopolymer blends and random copolymers of methyl methacrylate with n-butyl methacrylate by pyrolysis-gas chromatography is presented. The calibration curves were established by using samples of homopolymer mixtures of known compositions. This method was simple and convenient. The precision was good, and the standard deviation was less than 2% in the range of 4-95wt% for n-butyl methacrylate. A technique to distinguish homopolymer blends from copolymers simply and exactly is also presented.

(上接316页)

Academia Sinica, Taiyuan

This paper deals with the determination of the median pore diameters (MPDs) and pore size distributions (PSDs) of packings by high performance gel permeation chromatography (GPC).

In the GPC experiments, the standards selected were the polystyrene (PS) with the molecular weight (M) ranged from 800 to 500000 and the aromatic hydrocarbon (AH) with the M ranged from 78 to 303. The measurement method of MPDs and PSDs was established by

the curve of logarithm of M vs. elution volumes of standards and a calculated formula to transform M of solute into pore diameter of packing.

The present method has been used to determine 5 packings of liquid phase chromatography. The results were that the MPDs of HSG-20, HSG-15, HSG-10, Zorbax-CN and Zorbax-NH<sub>2</sub> were 39.2Å, 22.7Å, 18.8Å, 42.9Å and 120.3Å respectively, and their PSDs ranges were about 12-360Å.