

参 考 文 献

- (1) 王琴孙、陈端美, 色谱, 5(3), 171(1987).
- (2) H.J. Issaq, G.M. Muschik, G.M. Janini, J. Liquid Chromatogr., 6, 259(1983).
- (3) R.J. Laub, J.H. Purnell, J. Chromatogr., 112, 71(1975).

(收稿日期: 1987年12月12日)

Computer-Assisted Optimum Separation of High Performance Thin-Layer Chromatography Wang Qinsun and Wang Hengyan, Institute of

Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin.

A computer-assisted "window diagram" analytical method of optimization is extended to high performance thin-layer chromatography, and is successfully applied to the separation of a mixture of 13 organic nitrogen pesticides. A mathematical model fitted to the data gives model parameters which provide the basis for a window diagram of the $\Delta R_f = R_{fi} - R_{fj}$ vs. mobile phase composition. The agreement of theory with experiment is shown to be excellent.

RI-UV双检测器GPC法测定SBS的分子量分布

凌万友

(巴陵石化公司岳阳石化总厂研究院)

SBS是一种新型的高分子材料,是苯乙烯-丁二烯的嵌段共聚物,它的聚苯乙烯(PS)段对紫外光有吸收,聚丁二烯(PB)段对紫外光无吸收。采用RI-UV(示差-紫外)双检测器 GPC 法同时测定此共聚物的分子量分布和组成分布,Runyon等⁽¹⁾在计算中假定: SBS分子的流体力学体积可看作相应组成的均聚物分子的流体力学体积之和,以及均聚物的校正曲线斜率相同,其SBS分子量的计算式为,

$$\log M_c = X \log M_{PS} + (1 - X) \log M_{PB}$$

式中 M_c , M_{PS} , M_{PB} 和 X 分别为 SBS, PS, PB 的分子量及 PS 的重量分数, Tung⁽²⁾ 指出,上述假定对嵌段共聚物来说,在某种近似程度上可能适用。Goldwasser 等⁽³⁾ 提出一种计算共聚物 Mark-Houwink (MH) 常数的方法。

本文提出的 SBS M_c 值和 K_c 值计算式是:

$$\begin{aligned} \log M_c &= (X - 1) \log D + \log M_{PS} \\ K_c &= K_{PS} D^{(1-X)(1+a)} \end{aligned}$$

校 正 原 理

(一) 据 Tung⁽²⁾ 的实验结果,对淋洗体积相同的 PS 级分和 PB 级分,其分子量比,

$$D = M_{PS} / M_{PB} = 1.75。$$

(二) 线型 SBS M_c 值计算式

$$\text{由 } D = M_{PS} / M_{PB}$$

$$\log M_c = X M_{PS} + (1 - X) \log M_{PB}$$

得

$$\log M_c = (X - 1) \log D + \log M_{PS} \quad (1)$$

(三) 线型 SBS K_c 值计算式

按普适校正曲线、对淋洗体积相同的 SBS 级分和 PS 级分,分子量间存在着如下关系:

$$\begin{aligned} \log M_c &= \frac{1}{1 + a_c} \log \frac{K_{PS}}{K_c} + \\ &\quad \log \frac{1 + a_{PS}}{1 + a_c} \log M_{PS} \end{aligned}$$

由 Runyon 假定有 $a_{PS} = a_c = a$

$$\log M_c = \frac{1}{1 + a} \log \frac{K_{PS}}{K_c} + \log M_{PS} \quad (2)$$

由式(1)和(2)得

$$K_c = K_{PS} D^{(1-X)(1+a)} \quad (3)$$

式中 K_{PB} 为 PB 的 MH 常数。

实 验 部 分

(一) 实验条件 用日立 635 型高速液

相色谱仪, GPC附件, RI检测器, UV检测器和Shodex A-806柱, 以无水硫酸钠脱过水的四氢呋喃 (THF) 作淋洗液, 在室温下进行GPC测定。

(二) 实验测定 将七种 PS 标样溶液经 GPC 柱淋洗后, 测出其GPC曲线上的峰位 V_i 值, 对 $\log M_i$ 与 V_i 值进行线性回归处理, 获得 PS 标样的校正方程。将完全溶解好的SBS样品溶液, 经专用过滤器过滤后, 取其滤液80 μ l, 进入GPC柱, 经柱淋洗后获得样品的 GPC 曲线。

结果与讨论

(一) PS标样的校正线和样品 GPC 曲线

按前述实验方法, 获得了图 1 和图 2 所示的PS标样的校正线和样品的 GPC 曲线。

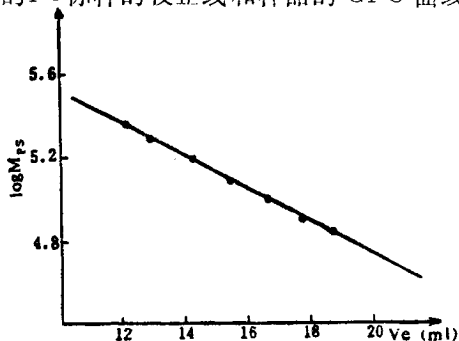


图 1 PS标样校正曲线

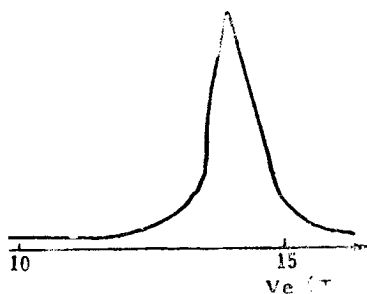


图 2 SBS的GPC曲线

(二) 样品的分子量分布

由样品的 GPC 曲线和它的校正方程, 计算SBS的重均分子量 \bar{M}_w , 数均分子量 \bar{M}_n 和分子量分布指数 d 。部分国内外样品的测定结果列入表 1, YH-792型SBS 样品的设

计分子量 (\bar{M}_n) 为10万左右, 与其GPC测定 \bar{M}_n 值接近。

表 1 SBS的GPC测定结果

No.	样品编号	S/B	\bar{M}_w	\bar{M}_n	d
1	YH-792-2	40/60	97343	85389	1.14
2	YH-792-4	40/60	106451	87255	1.22
3	YH-792-11	40/60	119611	98852	1.21
4	YH-792-20	40/60	110143	91027	1.24
5	YH-792-21	40/60	110854	89398	1.24
6	YH-792-23	40/60	100816	82636	1.22
7	YH-792-26	40/60	110151	92564	1.19
8	YH792-27	40/60	99097	81898	1.21
9	YH-792-28	40/60	108795	89176	1.22
10	Kraton1101	30/70	123983	99825	1.24

表 1 中S/B是苯乙烯与丁二烯之比。

(三) SBS的组成分布

图 3 所示的样品GPC曲线上, 除SBS主峰外, 还有SB(二嵌段)和PS(一嵌段)峰, 量出这三个峰的面积, 进行归一化处理, 计算出样品的组成分布数据, 其计算中忽略了SBS, SB和PS的折光指数及 d_a/d_c 值的差别。部分样品的计算结果列入表 2。

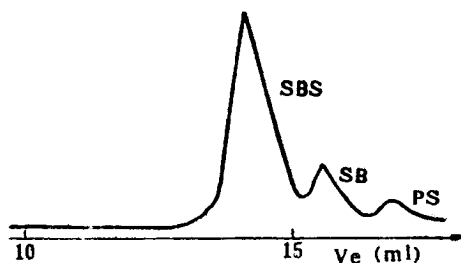


图 3 有SB、PS峰的样品图

表 2 样品的组成分布数据

	样品编号	\bar{M}_w	d	SBS %	SB%	PS%
1	YH-792-17	97084	1.63	67.4	22.8	9.8
2	YH-792-25	96318	1.19	87.0	6.9	6.1
3	YH-792-27	102550	1.16	87.1	7.2	5.7
4	YH-792-35	86346	1.21	66.9	21.4	7.4

(四) 样品 GPC 曲线上 SB 和 PS 峰的定性

在SBS的工业生产中, 因原料的杂质含

量差异和聚合条件的波动,使一些SBS产品中混有SB和PS段,其GPC曲线上会出SB和PS峰。要将聚合SBS的对应SB和PS段样品取来,与SBS样品在同一GPC柱系统中,在相同条件下淋洗,按其保留体积定性,见图4。

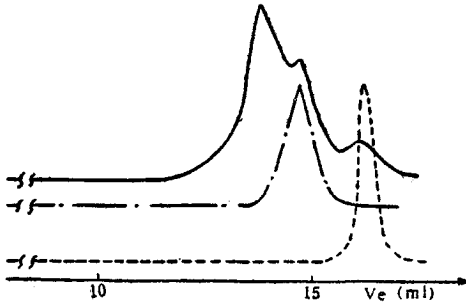


图4 SBS,SB和PS的GPC曲线
1. —SBS 2. - - -SB 3. ····PS

(五) 与光散射法测定结果对比

GPC法是一种相对测定方法,其测定结果要用绝对方法的测定结果加以验证。本文利用GPC-LS(小角激光检测器)联用仪对SBS样品的测定结果,以验证本文所述方法测定结果的可靠性,部分SBS样品的两种方法测定结果列入表3。由此表数据看出,两种方法的测定结果的相对误差在±9%以内。

表3 两种方法的测定结果

No.	样品编号	GPC, \bar{M}_w	GPC-LS, \bar{M}_w^*	相对误差 %
1	YH-792-14	119103	109709	+8.6
2	YH-792-15	109292	115772	-5.6
3	YH-792-19	106681	986316	+8.9
4	YH-792-23	91154	96500	-5.5

* GPC-LS, \bar{M}_w 数据由燕山石化研究院提供。

参 考 文 献

- (1) J.R.Runyon, D.E. Barnes, J.F.Rudd, L.H. Tung, J. Appl. Polym. Sci., 13, 2359(1969).
- (2) L.H.Tung, J. Appl. Polym. Sci., 24, 953 (1979).
- (3) J.M.Goldwasser, A. Rudin, J. Liq. Chromatogr., 6, 2433(1983).

(收稿日期:1988,年4月20日)

Determination of Molecular Weight Distribution by Gel Permeation Chromatography with RI-UV Double Detectors Lin Wanyou, Yueyang Institute of General Petrochemical Works, Baling Petrochemical Co., Hunan

Based on the assumption suggested by Runyon and the results obtained by Tung for SBS molecular weight distribution, the equations used for calculating the molecular weight and Mark-Huwink constants are presented in this paper. Using the equations to process the average molecular weight data of GPC with Shodex A-606 column and RI-UV double detectors satisfactory results are obtained.

电导法检测的过渡金属离子色谱

崔秀生 董凤云

(太原机械学院化工系)

1980年, James 提出了一种具有电导检测器的碱金属和碱土金属单柱阳离子色谱⁽¹⁾,这种色谱使用了一种特制的交换容量很小的阳离子交换树脂作固定相,很稀的硝酸或乙二胺溶液作流动相。由于巧妙地利用了淋洗离子的当量电导都远大于被淋洗的金属离子,因此在色谱图中,金属离子可以以

电导负峰的形式被检测。

本文利用单柱阳离子色谱的基本原理,以丙酮-水-HCl溶液为流动相,在普通阳离子交换柱上分离并电导检测了 Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 等五种离子,为使用电导检测器的过渡金属离子色谱提供了一种可行的方案。