

凝 胶 色 谱 法

施良和 编

科 学 出 版 社

1 9 8 0

内 容 简 介

本书是一本介绍新型色谱——凝胶色谱应用技术及其进展的实用书籍。全书共分七章，计为引论、分离和峰加宽的机理、仪器、凝胶、实验技术、数据处理、应用实例等。

每章分别由长期从事这方面科研工作的人员执笔，从理论和应用两方面进行简要叙述，文中并尽量吸收和反映国外最近研究成果和科研动向，以使取材新颖。

本书可供从事有机高分子等方面工作的科技人员、高等院校师生以及色谱工作者参考

凝 胶 色 谱 法

施良和 编

*

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980年11月第一版 开本：850×1168 1/32

1980年11月第一次印刷 印张：12 3/8

印数：0001—4,110 字数：328,000

统一书号：13031·1311

本社书号：1825·13—4

定价：2.30 元

目 录

第一章 引论	施良和 (1)
(一) 凝胶色谱的发展简史	(1)
(二) 凝胶色谱法的特征和应用范围	(2)
(三) 高聚物的分子量和分子量分布	(4)
(四) 凝胶色谱是分子量分布测定方法的一个突破	(7)
参考文献	(11)
第二章 分离和峰加宽的机理	高玉书 (12)
(一) 引言	(12)
(二) 分离机理	(12)
(三) 色谱峰变宽问题	(42)
(四) 分离效果问题——分离度	(72)
参考文献	(77)
第三章 仪器	叶美玲 (80)
(一) 仪器的基本结构及原理	(80)
(二) 仪器的技术指标	(108)
(三) 凝胶色谱仪的进展	(110)
参考文献	(120)
第四章 凝胶	柴志宽 (123)
(一) 各类凝胶	(123)
(二) 凝胶的结构参数和色谱指标	(138)
(三) 凝胶的物理结构与色谱性能	(145)
(四) 凝胶的化学结构与吸附	(161)
参考文献	(166)
第五章 实验技术	施良和 蒋文辉 (170)
(一) 实验仪器的选择和调试	(171)
(二) 凝胶的选择	(172)
(三) 装柱	(178)

(四) 色谱柱的维护	(184)
(五) 溶剂的选择	(186)
(六) 其它实验条件的选择	(192)
(七) 实验操作及谱图解析	(194)
参考文献	(203)
第六章 数据处理	陈一泓 (205)
(一) GPC 谱图改正的基本方程和标定曲线	(205)
(二) 条法计算分子量平均值及分子量分布	(211)
(三) 高聚物分子量分布函数和理论 GPC 谱图	(221)
(四) 峰加宽函数	(226)
(五) 改正分子量平均值	(237)
(六) 改正标定曲线参数法	(250)
(七) GPC 谱图改正的基本方程的解法	(256)
附录	
1. 标准差 σ 的计算	(305)
2. 双向 Laplace 变换及其褶积定理	(306)
参考文献	(308)
第七章 应用实例	应琦琮 (311)
(一) 在高聚物材料生产过程中的应用	(312)
(二) 在高聚物材料的加工及使用过程中的应用	(321)
(三) 作为分离和分析的工具	(335)
(四) 应用于小分子物质方面的分析	(375)
(五) 新的进展——微粒多孔凝胶的制成	(382)
参考文献	(385)

第一章 引 论

(一) 凝胶色谱的发展简史

凝胶色谱是十几年前才发展起来的一种新型液体色谱，是色谱中最新的分离技术之一。它的分离基础主要根据溶液中分子体积(流体力学体积)的大小。形象地来看，犹如对溶液中所有的组分按分子体积大小进行过筛，在很多情况下有独特的分离效果，因而在化学的许多领域中得到了广泛的应用。

利用多孔性物质来按分子体积大小进行分离，在五十年前就已有报道。McBain 用人造沸石成功地分离气体分子和低分子量的有机化合物。1953年 Wheaton 和 Bauman 用离子交换树脂按分子量大小分离了苷、多元醇和其它非离子物质。1959年 Porath 和 Flodin 用交联的缩聚葡糖制成凝胶来分离水溶液中不同分子量的试样。这类凝胶立即以商品名称“Sephadex”出售，在生物化学领域内得到非常广泛的应用，这是凝胶色谱技术在水溶性试样的分离中首次取得推广应用，成为生物化学中一项常用的分离手段。在生物化学领域内，这种分离技术被命名为凝胶过滤。

有机溶剂体系的凝胶色谱首先需要解决适用于有机溶剂的凝胶的制备问题。凝胶的制备花了几年功夫才获得成功。1964年，Moore 以苯乙烯和二乙烯苯在不同的稀释剂存在下制成一系列孔径不同的凝胶，这些凝胶可以在有机溶剂中分离分子量从几千到几百万的试样。翌年，Maly 以示差折光仪为浓度检测器、以体积指示器为分子量检测器制成凝胶色谱仪，这些凝胶和仪器立即被制成商品出售。这样，凝胶色谱技术很快就在高分子科学领域内被广泛应用，作为一种快速的分子量和分子量分布测定方法，取得很好结果，并被誉近年来这方面一项技术上的重要突破。十几

年来，凝胶色谱一直是一个非常活跃的研究课题，无论在凝胶制备、仪器技术性能、数据处理和理论研究上都取得较大进展。它的应用范围逐步从生物化学、高分子化学、无机化学向其它领域渗透，已经成为化学领域内一种重要的分离手段。

由于历史原因，凝胶色谱的理论发展、实验技术和应用开发主要在生物化学和高分子化学领域内。对这项新技术，不同的工作者采用了不同的命名，这就造成了文献中命名方面的混乱。文献中用过的名称有：凝胶过滤 (gel filtration)，分子筛过滤 (molecular sieve filtration)，分子筛色谱 (molecular sieve chromatography)，排除色谱 (exclusion chromatography)，分子排除色谱 (molecular exclusion chromatography)，凝胶排除色谱 (gel exclusion chromatography)，有限扩散色谱 (restricted diffusion chromatography)，凝胶扩散色谱 (gel diffusion chromatography)，体积色谱 (steric chromatography)，凝胶渗透色谱 (gel permeation chromatography)，液体排除色谱 (liquid exclusion chromatography)，凝胶色谱 (gel chromatography) 和体积排除色谱 (size exclusion chromatography)。一般来说，在生物化学界中常用的名称是凝胶过滤，在高分子化学界中常用的名称是凝胶渗透色谱 (简称 GPC)。在这二个命名中都试图把分离机理形象化地表达出来。但是由于凝胶色谱的分离机理还比较复杂，过滤和渗透的概念不一定确切。Determann 建议应用更一般化的**凝胶色谱**的名称。最近由于高效凝胶的研制成功，凝胶色谱已继吸附液体色谱、分配液体色谱、离子交换液体色谱之后成为新出现的第四种液体色谱——体积排除液体色谱。命名上的混乱还没有完全解决，为了照顾习惯的命名，在本书中我们采用**凝胶色谱**的命名。

(二) 凝胶色谱法的特征和应用范围

从分离的基础来看，凝胶色谱是一种新型的液体色谱。它是吸附、分配、离子交换和体积排除(凝胶色谱)四种基本液体色谱方

法中最新的一种。它的原理很容易懂，实验操作也比较简单。由于它的分离并不依赖于流动相和固定相间的相互作用力，所以没有必要去使用梯度淋洗装置。同时，在凝胶色谱中，试样在色谱柱中的保留时间(以保留体积来表示)不会超出色谱柱中溶剂的总体积，这就比其它液体色谱的保留时间要短得多。较短的保留时间意味着溶质峰相对窄，比较容易检测，不会出现在其它液体色谱中经常出现的由于色谱峰的弥散而引起的检测极限问题。在凝胶色谱柱中并没有象其它液体色谱中的专门的固定相，所以不发生其它色谱中所发生的由于固定相而产生的超载问题。凝胶色谱柱的容量通常是由流动相效应来控制的。所谓流动相效应是指进样的体积与色谱柱孔体积之比以及由于试样浓度所引起的溶剂粘度增加的效应。由于凝胶色谱柱中并没有活性点可以超载，同样大小的柱能接受试样的容量比通常的液体色谱大得多(大约十倍左右)。

由于凝胶色谱独特的分离机理，溶质的淋出体积不会超出色谱柱中溶剂的总量，因而溶质的保留时间是可以粗略预计的。这样，可以很有把握地每隔一定时间连续进样而不致造成前后试样间的混杂，提高了仪器使用效率。在凝胶色谱中溶质的保留时间反映了它们的某种分子体积，因而也就提供了一些分子结构的数据，有利于未知物的鉴定。分离中既然不涉及太多的分子间作用力，分离的条件就比较温和，溶质的回收率较高，也不容易发生其它副反应。色谱柱通常不积累被强烈吸附的分子，因而使用寿命较长。

凝胶色谱也有它自己的缺点。最主要的缺点是它的峰容量较小以及不能分离具有相同或非常相似大小的分子。当然这些缺点将随着高效填料的出现而逐渐得到一定程度的弥补。

凝胶色谱根据所用的填料不同可以适用于分离和分析油溶性和水溶性化合物。它特别适用于分离分子量大于二千的高分子物质，以得到试样的分子量分布。同样，对含有分子量差别比较大的混合物和低聚物的混合物的分离也是非常有效的。对于一般有机

化合物混合物也可以用它来作首选的分离以判明混合物的复杂程度,以便于进一步选用其它方法作更细致的分离。总之,凝胶色谱无论在高分子化合物和小分子化合物中都有它独特的用途,它的应用领域已经从生物化学和高分子化学逐渐向有机和无机化学扩展。

(三) 高聚物的分子量和分子量分布

凝胶色谱技术一出现就在高聚物的分子量和分子量分布测定方面得到了重要的应用。十几年来,无论在凝胶研制、仪器改进、数据处理、理论发展、应用开发上都和高分子科学息息相关。例如凝胶的一个重要指标“最大透过极限”就是以高聚物的分子量来表示的。数据处理方面如普适标定、平均分子量的计算、峰加宽效应的改正等都和高聚物分子量和分子量分布密切相联,因此在下面先对高聚物分子量和分子量分布作一简要叙述和回顾。

1. 高聚物的平均分子量

除天然聚合物外,合成聚合物都是以单体为原料经过聚合反应而制得的。每个聚合物分子都是由数目很大的单体分子加成或缩合而成,所以合成聚合物的分子量比起单体来要大千百倍甚至成万倍。另一方面,根据绝大多数的聚合反应机理预示,生成的聚合物的分子量是不均一的,也就是说每个聚合物分子可以由不同数目的单体分子聚合而成,所以各高分子的分子量是可以不相等的,这种现象叫做聚合物的分子量的不均一性或分散性。高聚物分子量的多分散性使分子量的表征比起小分子来要复杂一些。拿一块高聚物试样来说,由于试样内包含有许多多个高分子,这些高分子的分子量可以分布在相当大的范围内。例如,试样中可以包含尚未聚合的单体、含二个、三个、四个、...单体的低聚物以及聚合度不同的高分子。对这样一个多分散的体系来说,我们要表征它的分子量就需要用统计的方法,求出试样分子量的平均值

和分子量分布。由于应用统计方法的不同,即使对同一个试样,也可以有许多不同种类的平均分子量。例如,一个高聚物试样中含有 N_1 个分子量为 M_1 的分子, N_2 个分子量为 M_2 的分子, N_3 个分子量为 M_3 的分子,…… N_{i-1} 个分子量为 M_{i-1} 的分子以及 N_i 个分子量为 M_i 的分子,我们就可以根据定义算出它的各种平均分子量。下面是四种最常用的平均分子量定义

$$\text{数均分子量 } \bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}}$$

$$\text{重均分子量 } \bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum_i W_i M_i$$

$$\text{Z 均分子量 } \bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i}$$

$$\text{粘均分子量 } \bar{M}_\eta = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

式中 W_i 是分子量为 M_i 的组分的重量, α 是特性粘数-分子量方程中的常数。

很显然,同一个试样应用不同的统计方法所算出来的不同种类的平均分子量的数值是不同的⁽¹⁾。一般情况下,多分散样品的平均分子量有以下次序: $\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_\eta > \bar{M}_n$ 。

2. 高聚物的分子量分布

高聚物的分子量分布是指试样中各种分子量组分在总量中所占的各自的分量,它可以用一条分布曲线或一个分布函数来表示。例如,当我们知道高聚物试样中分子量为 $M_1, M_2, M_3, \dots, M_i$ 各组份在总重量中所占的重量分数分别为 $W_1, W_2, W_3, \dots, W_i$ 时,我们就可以用对应的 W 和 M 作图,得到分子量分布曲线。用重量分数(分子数分数也一样)对分子量作图的分布曲线,我们称它为归一化的分布曲线,因为曲线下面的面积总和等于 1。分子量分布曲线有二种画法:用重量分数 W 对 M 作图的曲线叫微分分布曲线;用累积重量分布对分子量作图的叫积分分布曲线。由于

高聚物的分子量一般在 10^4 — 10^7 范围内,这是一个很大的数目,而相邻组分间只差一个单体的分子量,所以可把分子量分布看作是一个连续变化的函数,用 $f(M)$ 来表示。这样,几种平均分子量的定义也可以写成如下形式

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\int \frac{f(M)}{M} dM}$$

$$\bar{M}_w = \int f(M) M dM$$

$$\bar{M}_z = \frac{\int f(M) M^2 dM}{\int f(M) M dM}$$

3. 分子量分布宽度

试样间分子量分布宽度的比较,最直接的方法是将实验所得到的分子量分布曲线作对比。从归一化的微分分布曲线或积分分布曲线都可以很方便地把定性和定量的差异检查出来。这种用分子量分布曲线对比的方法在工厂定型产品的对比中很实用^[2]。还有一种更一般化的定量方法,那就是定义一个多分散程度的参数如多分散指数来表示。在文献中曾经提出过不少表示多分散度的指数,其中最常用的是重均数均比, \bar{M}_w/\bar{M}_n 。这个比值随分子量分布宽度而变化。在单分散时, \bar{M}_w/\bar{M}_n 等于一,随着分子量分布变宽, \bar{M}_w/\bar{M}_n 值逐渐变大。目前实验能够合成的“单分散”试样 \bar{M}_w/\bar{M}_n 值在 1.02 到 1.1 之间,而一般多分散试样重均数均比值在 1.5—3.0 之间,而分子量分布比较宽的如聚乙烯, \bar{M}_w/\bar{M}_n 值可以高达 20—30 或甚至更高。用 \bar{M}_w/\bar{M}_n 值来表示多分散度是很方便的。从实验上来说既可以从两种实验方法测定两种平均分子量来得到,也可以从实验得到的分子量分布曲线分别计算 \bar{M}_w 和 \bar{M}_n 来得到。在某些情况下,当分子量分布中高分子量尾端或低分子量尾端对性能影响比较大时,也可以用累积分布曲线

中 90% 处的分子量与 50% 处的分子量比值 M_{90}/M_{50} , 或 50% 处的分子量与 10% 处的分子量的比值 M_{50}/M_{10} 来表示多分散度^[3]。前者对高分子量尾端较敏感, 而后者对低分子量尾端较敏感。选择何种指数来表示分布宽度可以根据具体情况来决定。

(四) 凝胶色谱是分子量分布测定方法的一个突破

1. 测定高聚物分子量分布的意义

大量数据证明任何材料的宏观性能都是和它的微观结构有着密切的联系。在高聚物中, 重要的结构主要有分子链结构和聚集态结构两种。前者是指在平衡态分子中原子的几何排列, 后者是指高聚物中分子间的几何排列。高聚物材料微观结构的多样性在常用的材料中是比较突出的。如果拿金属和陶瓷跟高聚物相比, 高聚物和金属一样有晶体结构、晶体缺陷, 和陶瓷一样有非晶态结构。但是, 高聚物中晶相和非晶相共存的结构在金属上是没的。在分子链结构方面, 高聚物比金属和陶瓷要复杂得多。这是因为金属和陶瓷的结构单元是由原子和简单的原子集团组成的, 而一个高分子却是由成千上万甚至几十万个原子组成一个长链分子。重复单元在长链分子中的排列可以有多种多样, 形成了许多几何异构体和立体结构异构体。除此以外, 高聚物分子链中还可以有支化、交联和链长的多分散性。所有这些结构特征对高聚物的加工性能和使用性能起着重要的影响, 是高聚物性能多样化的内在原因。结构参数的表征以及结构和性能间关系的研究是高分子物理学的重要研究内容。

高聚物的分子量分布是高聚物链结构中的一个重要的参数, 对高聚物的加工性能和使用性能有重要的影响, 很早就受到人们注意。但是由于影响性能的因素很多, 而且过去测定分子量分布的实验方法也不理想, 实验用试样的分子量分布宽度也不一致, 实验结果和结论存在着一定的混乱。一般来说, 高聚物的分子量分

布对加工性能中的熔体粘度、流动温度、反应活泼性和固化速度有影响。高聚物的许多机械性能，例如抗张强度、抗冲强度、弹性模量、硬度、摩擦系数、抗应力开裂性能、弹性、粘性和粘合强度等都与分子量分布有关。试样中的高分子量部分越多，机械强度越高，但是与此同时，试样的熔体粘度和加工温度也都变得很高。

高聚物总是通过加工成形来制得成品的，而目前常用的加工工艺如模压、吹塑、纺丝、混炼、塑炼等都需要将高聚物加热熔成能流动的熔体，高聚物的熔体粘度有两个特点：一个是熔体粘度的分子量依赖性非常大，在线形分子和窄分布的情况下，分子量高于某个临界分子量 M_c 时，零切变速度熔体粘度与重均分子量的 3.4 次方成正比。这就是说，分子量增加十倍，熔体粘度将增加二千倍；另一个特点是高聚物熔体粘度的非牛顿性，这就是说高聚物的熔体粘度将随实验条件下切变速度的变化而变化。高聚物熔体粘度的非牛顿性有分子量依赖性，分子量小时，熔体粘度的切变速度依赖性也大。

高聚物熔体在加工挤出时的挤出胀大和熔体破裂也是比较重要的因素。熔体挤出胀大是指高聚物从挤出机挤出时，挤出物的直径会胀大。这是由于高分子链在外力作用下会顺着力的方向取向，外力去掉后分子链又会卷曲起来，引起体积胀大。熔体的挤出胀大有分子量依赖性，分子量越大，熔体挤出胀大也越大。在相同分子量和实验条件下，分子量分布宽的，挤出胀大要大些。高聚物在高于临界切变应力下挤出时常会发生不稳定流动和熔体破裂，造成表面粗糙，严重的还会造成挤出物扭曲和变形。熔体的临界切变速度的大小依赖于分子量和分子量分布。一般情况下，分子量越大，分子量分布越宽，临界切变速度越小。

高聚物分子量分布除了直接影响加工和使用性能外，还影响聚集态结构中的结晶度和取向度。所以是一个重要的基本数据。

2. 经典分子量分布测定方法的弱点

上面已经提到，高聚物分子量的表征只有知道了试样的分子

量分布才比较完整，可以从分子量分布计算所有的平均分子量和分布宽度指数。要得到试样的分子量分布，实验上需要测定的是试样中各种不同分子量的相对含量。经典的测定方法可分为两类：一类是直接法，需要把试样先分离为不同分子量的级分，然后测定各级分的分子量和相对含量；另一类是间接法，例如超离心沉降速度法，是在离心力场下测定高分子溶液的沉降系数分布，然后从沉降系数与分子量的关系得到分子量分布。超离心沉降速度法由于仪器条件的限制，尚未获广泛应用。因此在1964年凝胶色谱出现以前，通常采用的方法还是分级法，用逐步沉淀或逐步溶解的方法对试样按分子量进行分级。由于不同聚合度的合成高分子的基本化学结构是相同的，高聚物试样实际上是一个基本化学结构相同而聚合度不同的分子混合物。这样一个分子混合物的分离问题是比较困难的。分级法的分离基础是基于不同分子量的高分子在不同温度下或在溶剂-沉淀剂体系中的溶解度不同。因此，分相过程是一个平衡过程，要求较长的平衡时间。整个分离过程就需要多次平衡，所以一般测定一个试样的分子量分布需时一个月左右。这样长的实验时间使这类方法在生产实际中无法真正应用。分子量分布测定上的困难大大阻碍了对分子量分布与聚合过程、加工性能和使用性能间关系的深入了解。1964年凝胶色谱的出现才改变了这种局面，在高聚物分子量和分子量分布的测定技术上有了一个突破。

3. 分子量分布测定的一个快速方法

凝胶色谱是一种用溶剂作流动相，多孔性填料或凝胶作分离介质的柱色谱。多孔性填料或凝胶的孔径在制备时已经加以控制。整个柱用溶剂淋洗。当多分散的高分子溶液注入柱内后，溶液流经多孔凝胶或填料时，试样被按分子尺寸大小分开（对均聚物来说，按分子尺寸也就是按分子量）。试样中分子尺寸最大的分子，由于它们比多孔填料中所有的孔都大，不能进入孔内，只能在填料颗粒间隙中流动，最先被淋出柱外。试样中分子尺寸再小一

些的分子，能扩散进入填料中那些比较大的孔，并重新扩散出来，因而被推迟一些时间淋出柱外。试样中分子尺寸最小的，由于可以出入于所有的孔，被推迟更多一些时间最后淋出。这样，试样中各组分的淋出体积决定于组分在溶液中的分子尺寸大小和填料孔径分布。可以设想，如果流动相、试样和固定相之间没有强烈的相互作用，因而分子间作用力不是分离的主要因素，那末在给定色谱柱中，一定大小的分子将在一定的淋出体积被淋出，凝胶色谱实验证实了这一点。一般情况下，试样在给定条件下的淋出体积的实验重演性非常好。试样在色谱柱中被按分子尺寸大小分离后，只要在柱的出口处安置一个检测器检测经分离后各组分的浓度，就可以得到试样的色谱峰图。如果需要测定高聚物的分子量分布，那末在色谱柱出口处应放置两个检测器，一个检测浓度，一个检测分子量。两个检测器的讯号同时输入记录仪可以得到反映分子量分布的色谱图。浓度检测器最常用的是示差折光检测器和紫外吸收检测器。但是分子量检测器由于要求有较高灵敏度、较大的检测范围以及瞬时的响应，还没有一个现成的手段可以应用。目前虽然正在尝试用激光小角度光散射仪来检测^[4]，但是仪器设备比较复杂和昂贵，还没有广泛应用。一个权宜和简易的解决办法是采用相对分子量检测器，例如淋出体积指示器或自动粘度计。采用淋出体积指示器来作分子量的相对检测是基于在给定色谱柱中，组分的淋出体积和它们的分子量有依赖关系，只要用已知分子量的标准试样来标定色谱柱的这类依赖关系后，就可以从淋出体积计算分子量。用相对分子量检测方法虽然达到了简易可行的目的，但是也有了一些实验上和数据处理上需要解决的问题。例如标定色谱柱用的高分子标样应该是窄分布的或者分子量分布是精确已知的，需要用特殊方法予以制备。既然这是一个相对检测方法，测定某种试样时原则上就需要使用同类标样来标定色谱柱，带来很多麻烦。现在已经找到一种用流体力学体积的普适标定方法，有相当大的普适性^[5]。从标定曲线把色谱图换算成分子量分布时，由于色谱柱的分离度不是无限的，还需要对数据进行峰加宽

效应的改正,以消除分子量分布以外所引起的峰加宽效应。从凝胶色谱测定高聚物的分子量分布和经典方法的结果相当一致,但是在速度上凝胶色谱法要快得多,因为它的实验所需时间决定于色谱柱的体积和溶剂的流速。色谱柱的体积可以通过提高填料的柱效而减小;溶剂的流速则可以通过利用高压输液泵而提高。用最新高效凝胶色谱仪来测定试样的分子量分布,二十分钟左右即可完成实验^[6]。如果联上电子计算机作数据处理,立即可以得到分子量分布数据。技术上的快速和高度自动化使凝胶色谱法成为近年来在分子溶液研究中一项较重要的技术上的突破,大大推动了高聚物分子量和分子量分布与性能间关系的研究。

参 考 文 献

- [1] 施良和, 化学通报, 186(1978).
- [2] B. Miller, *Plastics World*, 34(2), 44(1976).
- [3] 应琦琮, 高分子通讯, 17(1978).
- [4] A. C. Ouano, *J. Chromatogr.*, 118, 303(1976).
- [5] Z. Grubisic, P. Rempp and H. Benoit, *J. Polymer Sci.*, B5, 753 (1967).
- [6] W. A. Dark, R. J. Limpert and J. D. Carter, *Polymer Eng. Sci.*, 15(12), 831(1975).

第二章 分离和峰加宽的机理

(一) 引言

在这一章中简要地介绍两个问题：一是分离机理，主要弄清楚在凝胶色谱柱中分子为什么能够分开以及是怎样分开的；另一个是色谱峰的加宽问题，主要介绍一下在分离过程中哪些因素影响实验结果。

本章的主要目的在于介绍几种主要机理的物理图象，对于数学推导多做省略，只援引了一些必要的结果。对这方面感兴趣的读者可以直接参阅有关文献。

(二) 分离机理

凝胶色谱是液体色谱的一种，它是根据溶质分子尺寸的不同进行分离的。图 2-1 表示了简单的流程示意图。

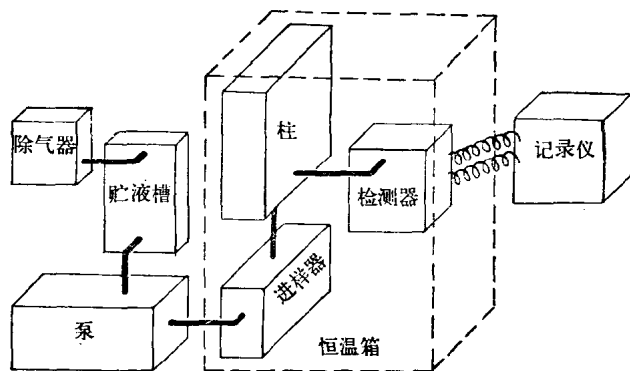


图 2-1 凝胶色谱流程示意图

高聚物的溶液流经色谱柱后,通过检测器(示差折光、紫外吸收或红外吸收等)测定淋出液中溶质的浓度,和体积指示器(虹吸器或计滴装置)测定淋出体积,最后得到一个色谱图。色谱图的横坐标是淋出体积(与分子尺寸有关),纵坐标是淋出液中高聚物的浓度。经过一定的计算即可得到高聚物的分子量分布,以及各种平均分子量的数值。

凝胶色谱的分离过程是在装有多孔物质(交联聚苯乙烯、多孔玻璃、多孔硅胶等)为填料的柱中进行的。柱的总体积为 V_A ,它包括了填料的骨架体积 V_{GM} ,填料的孔体积 V_i 以及填料颗粒之间的体积 V_0 。

$$V_A = V_i + V_0 + V_{GM} \quad (2-1)$$

$$V_i = V_i + V_0 \quad (2-2)$$

这里 V_i 是孔体积 V_i 与粒间体积 V_0 之和,构成柱内的空间。

孔体积 V_i 中的溶剂称为固定相,而在粒间体积 V_0 中的溶剂称为流动相。一个填料的颗粒含有许多不同尺寸的孔,这些孔对于溶剂分子来说是很大的,它们可以自由地扩散出入。如果溶质分子也足够小的话,则可以不同程度地往孔中扩散,大个的溶质分子只能占有比较少的孔,而小个的分子则除去能占有这些孔以外还能占有另外一些更小的孔。所以随着溶质分子尺寸的减小,可以占有的孔体积迅速增加。当具有一定分子量分布的高聚物溶液从柱中通过时,较小的分子在柱中停留的时间比大分子停留的时间要长。于是整个样品即按尺寸的顺序而分开,最先淋出的是最大的分子(图 2-2)。

定量地我们有

$$V_e = V_0 + V_{i,acc} \quad (2-3)$$

这里 V_e 是淋出体积, V_0 是粒间体积, $V_{i,acc}$ 是对某种尺寸的溶质分子来说可以渗透进去的那部分孔体积, $V_{i,acc}$ 是总的孔体积 V_i 的一部分,是溶质分子量的函数,它和 V_i 之比等于分配系数 K