

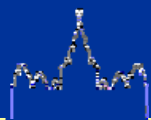


МФК МГУ - 2020

Занятие 7
Молекулярно-массовое
распределение полидисперсных
систем

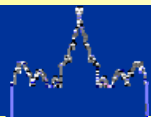
И.В. Перминова

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
01.04.2020



Содержание

- Понятие о молекулярной массе и молекулярно-массовом распределении
- Способы описания распределений
- Методы определения молекулярных масс
- Проблемы определения молекулярных масс гуминовых веществ



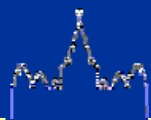
ПОНЯТИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Молекулярная масса – это сумма масс атомов, входящих в состав данной молекулы, выраженная в атомных единицах массы (а.е.м.), или дальтонах (D).

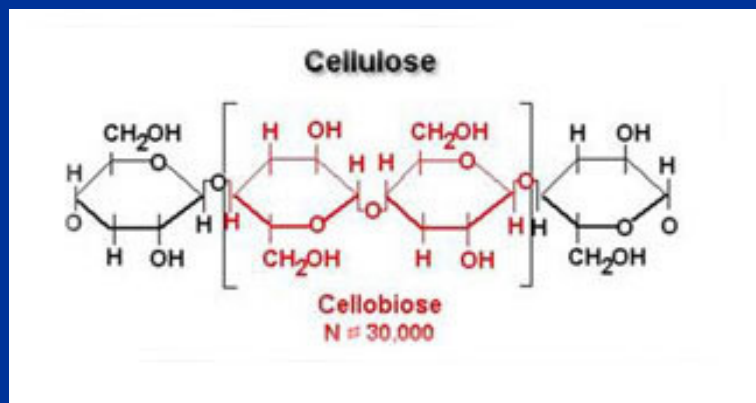
$$1 \text{ а.е.м.} = 1 \text{ D} = 1/12 \text{ массы атома } ^{12}\text{C} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Абсолютная масса молекулы H_2O (ед. СИ):

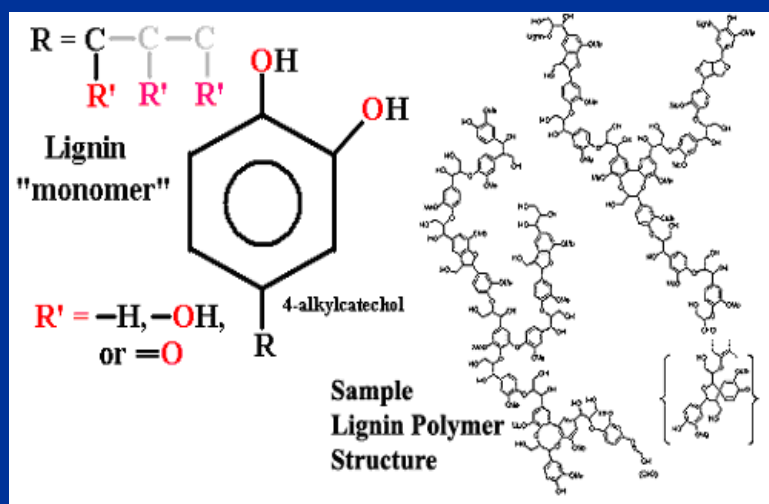
$$(1 \times 2 + 1 \times 16) \times 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 29,89026 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$



МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА МАКРОМОЛЕКУЛ



Понятие макромолекулы ввел
Герман Штаудингер в 1920 г. –
Лауреат Нобелевской премии
1953 г. за создание
макромолекулярной химии

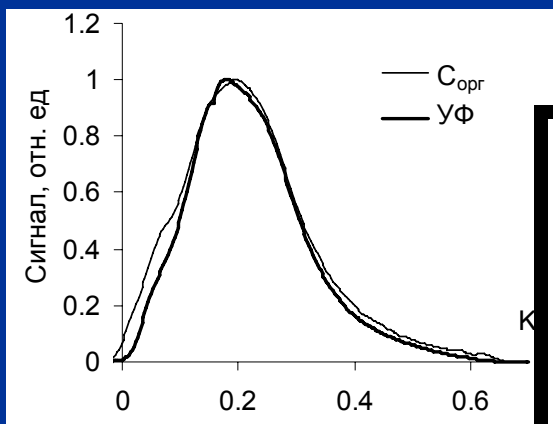


Все синтетические полимеры и
многие природные полимеры
(за исключением белков)
представляют собой смесь
молекул разного размера

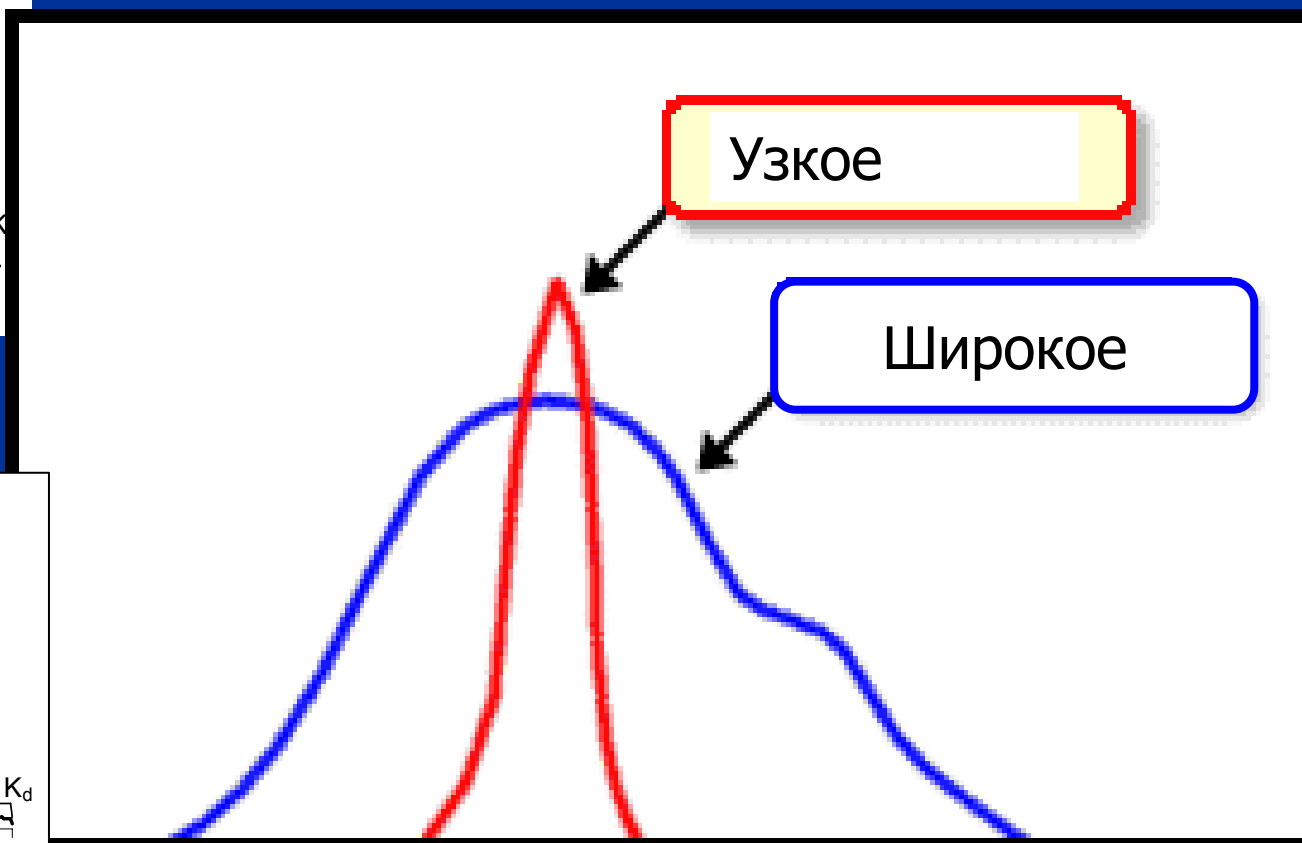
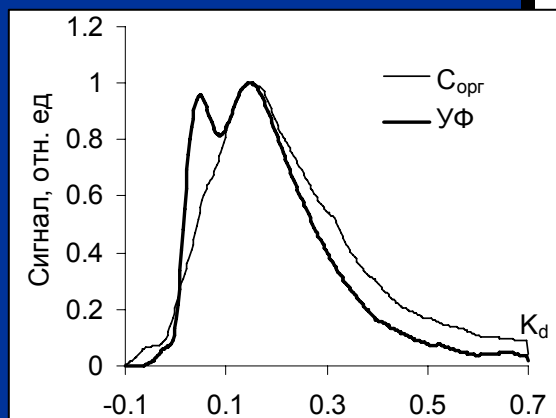
↓

Полимерам присуща
полидисперсность

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ (ММР) ПОЛИМЕРОВ



ГВ

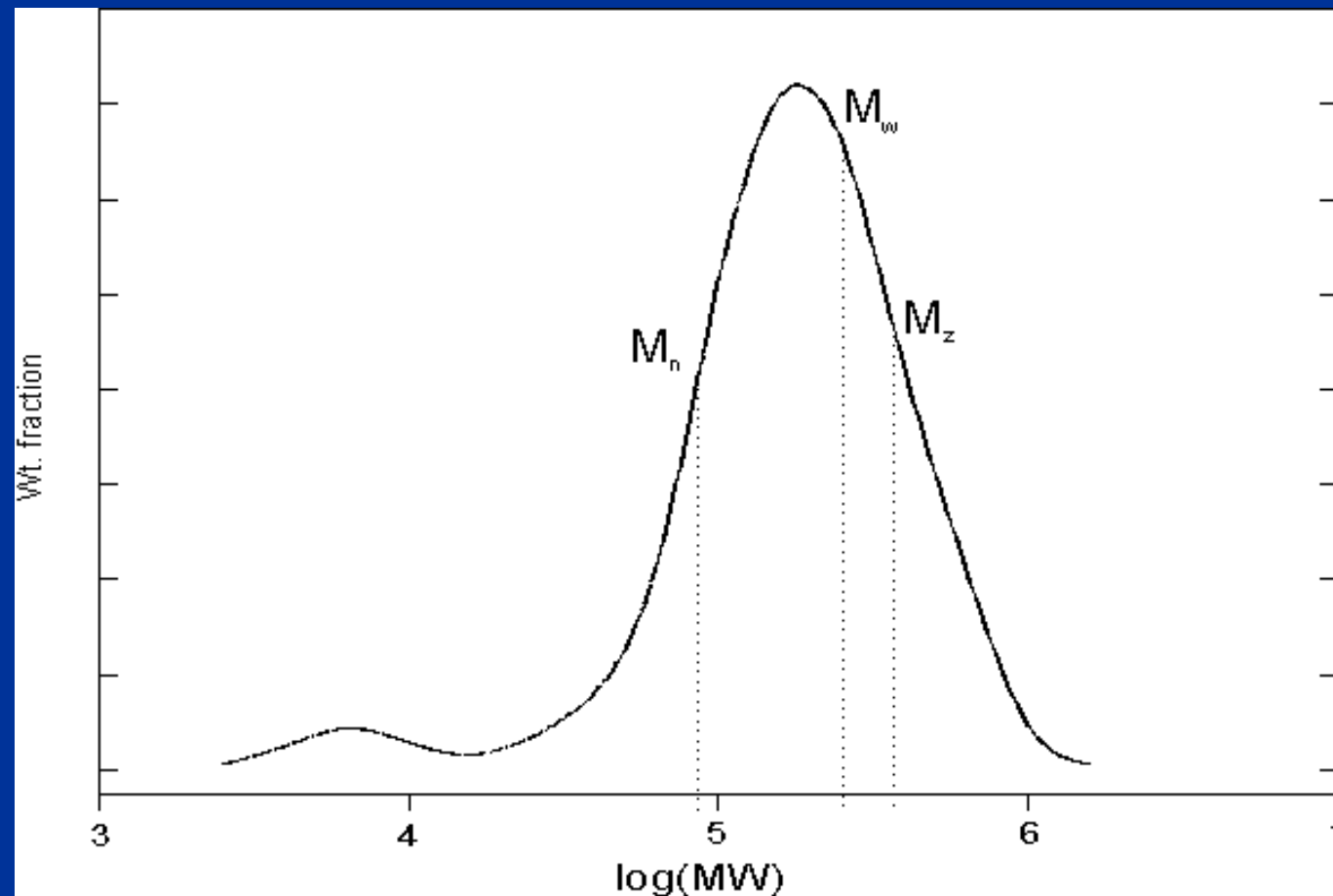


СРЕДНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ

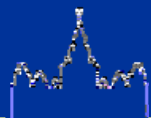
$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$



n_i – число i -тых молекул с массой M_i



ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА РАСПРЕДЕЛЕНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС



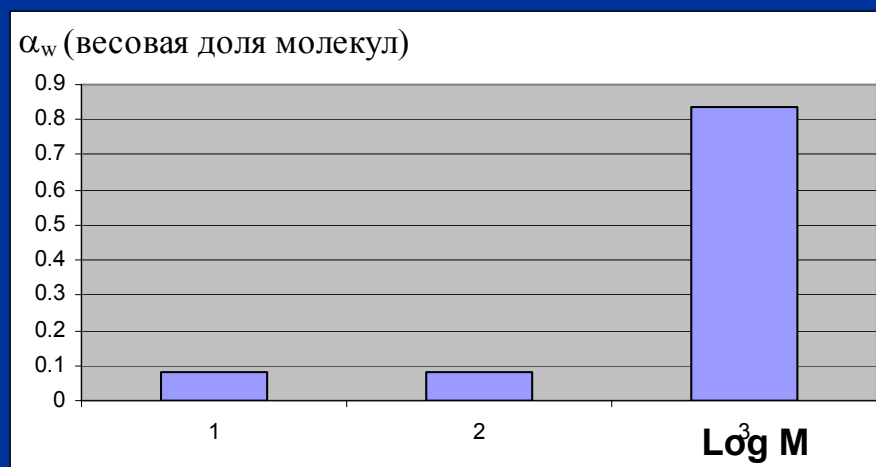
$$n_1 = 10; M_1 = 10$$



$$n_2 = 1; M_2 = 100$$



$$n_3 = 1; M_3 = 1000$$



ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА СРЕДНИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС



$$n_1 = 10; M_1 = 10$$



$$n_2 = 1; M_2 = 100$$



$$n_3 = 1; M_3 = 1000$$

Среднечисленная молекулярная масса (M_n):

$$\bar{M}_n = \frac{10 \times 10 + 1 \times 100 + 1 \times 1000}{10 + 1 + 1} = 100$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

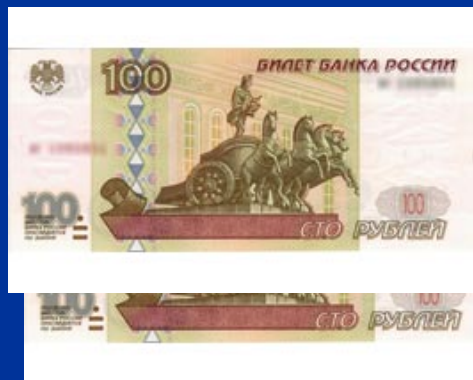
Средневесовая молекулярная масса (M_w):

$$M_w = \frac{10 \times 10^2 + 1 \times 100^2 + 1 \times 1000^2}{10 \times 10 + 1 \times 100 + 1 \times 1000} = 842.5$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$



ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА СРЕДНИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС



$$n_1 = 100; M_1 = 10$$

$$n_2 = 10; M_2 = 100$$

$$n_3 = 1; M_3 = 5000$$

Среднечисленная молекулярная масса (M_n):

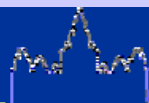
$$\bar{M}_n = \frac{10 \times 10 + 10 \times 100 + 1 \times 5000}{100 + 10 + 1} = 63$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

Средневесовая молекулярная масса (M_w):

$$M_w = \frac{100 \times 10^2 + 10 \times 100^2 + 1 \times 5000^2}{100 \times 10 + 10 \times 100 + 1 \times 5000} = 3587$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$



ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЧИСЛЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

M_n : зависит от общего числа молекул, а не от их размера =>
очень чувствительна к присутствию низкомолекулярных молекул

M_n : определяют путем измерения *КОЛЛИГАТИВНЫХ СВОЙСТВ*

Коллигативные свойства: http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/PCC/Solutions_2.htm

Зависят от количества частиц в растворе

Используются для определения M_n

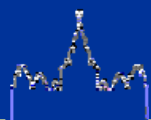
Методы, основанные на законах Рауля и Вант-Гоффа:

По давлению пара насыщенных растворов

По температуре замерзания (*Криоскопия*)

По температуре кипения (*Эбулиоскопия*)

По осмотическому давлению (*Осмометрия*)



ЭКСКЛЮЗИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Молекулярная масса вычисляется по гидродинамическому объему с использованием калибровочных веществ

Единственный метод определения, который позволяет получить полную кривую молекулярно-массового распределения и рассчитать все виды средних молекулярных масс

Наиболее часто используется для определения ММ гуминовых веществ и РОВ



ПРИНЦИП ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

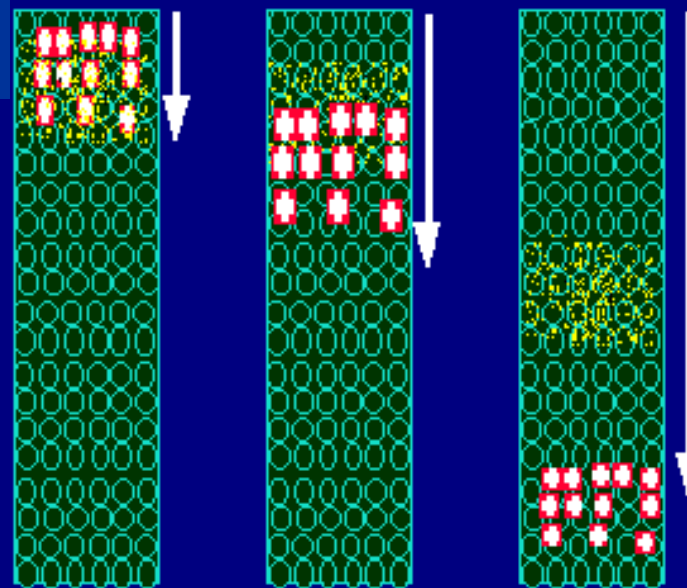
PRINCIPLE OF SEPARATION

Подвижная фаза - элюент

Стационарная фаза - гель

аналит

SEPARATION PROCESS:



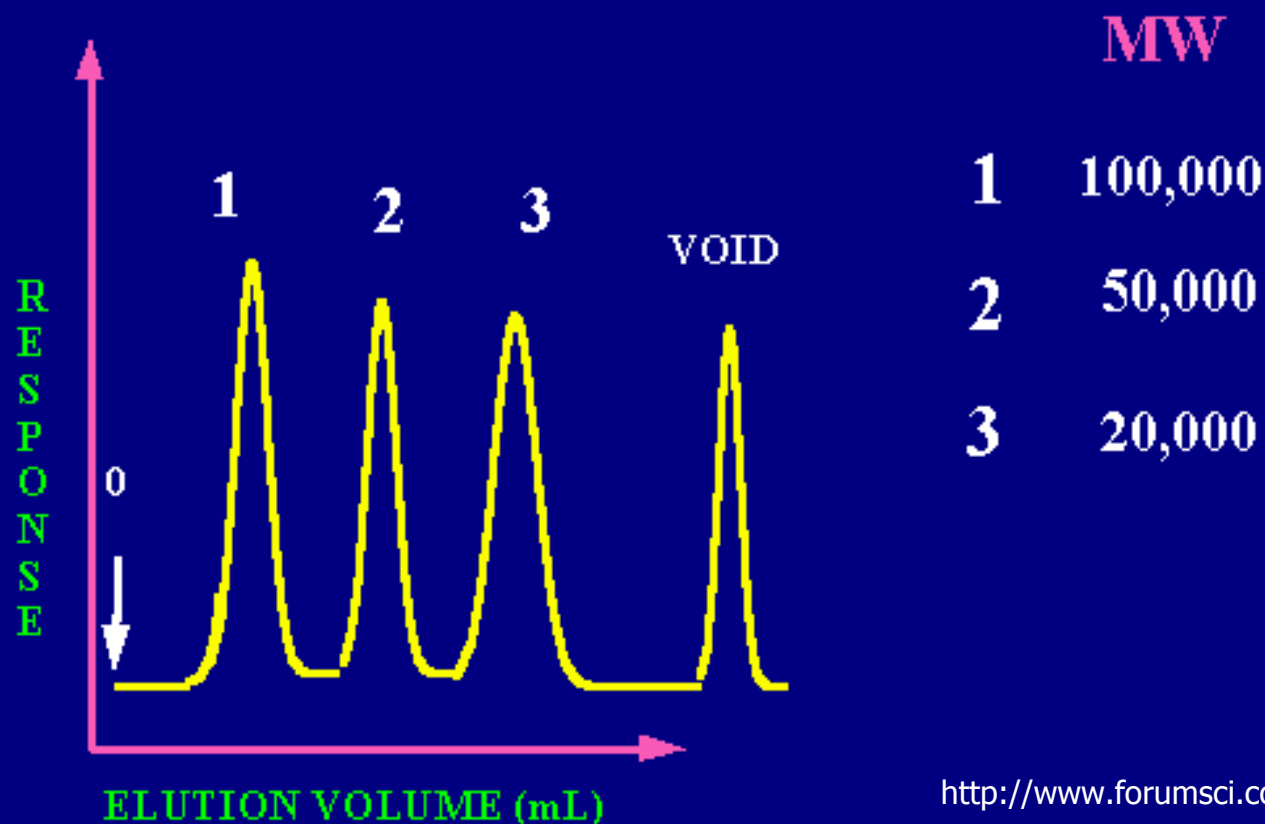
ELUTION ORDER:
LARGER ELUTE FIRST

ЭКСКЛЮЗИЯ ИЗ ПОРОВОГО ОБЪЕМА ПО РАЗМЕРАМ

ДЕЙСТВУЮЩАЯ СИЛА - ГРАВИТАЦИЯ

LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЮИРОВАНИЯ ФРАКЦИОНИРУЕМЫХ МОЛЕКУЛ

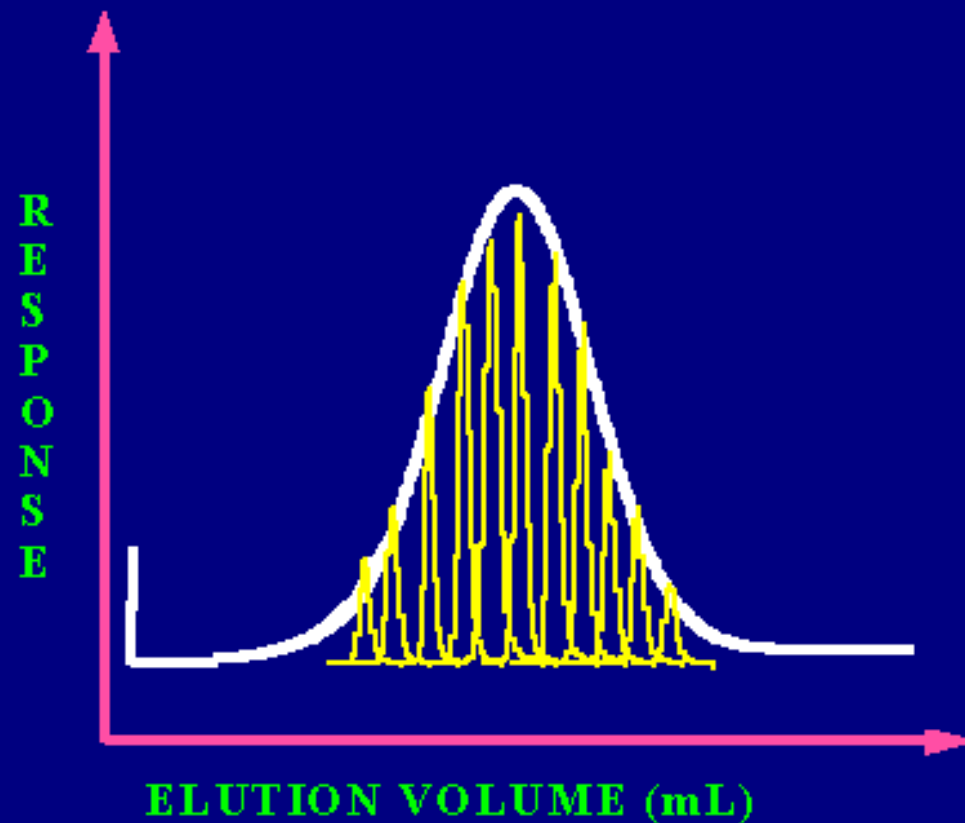


<http://www.forumsci.co.il/HPLC/gpc3.html>

Сначала выходят большие молекулы, затем – маленькие

Но: это справедливо только для **ЭКСКЛЮЗИОННЫХ УСЛОВИЙ**, когда отсутствуют взаимодействия между гелем и аналитом

КРИВАЯ ЭЛЮИРОВАНИЯ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ



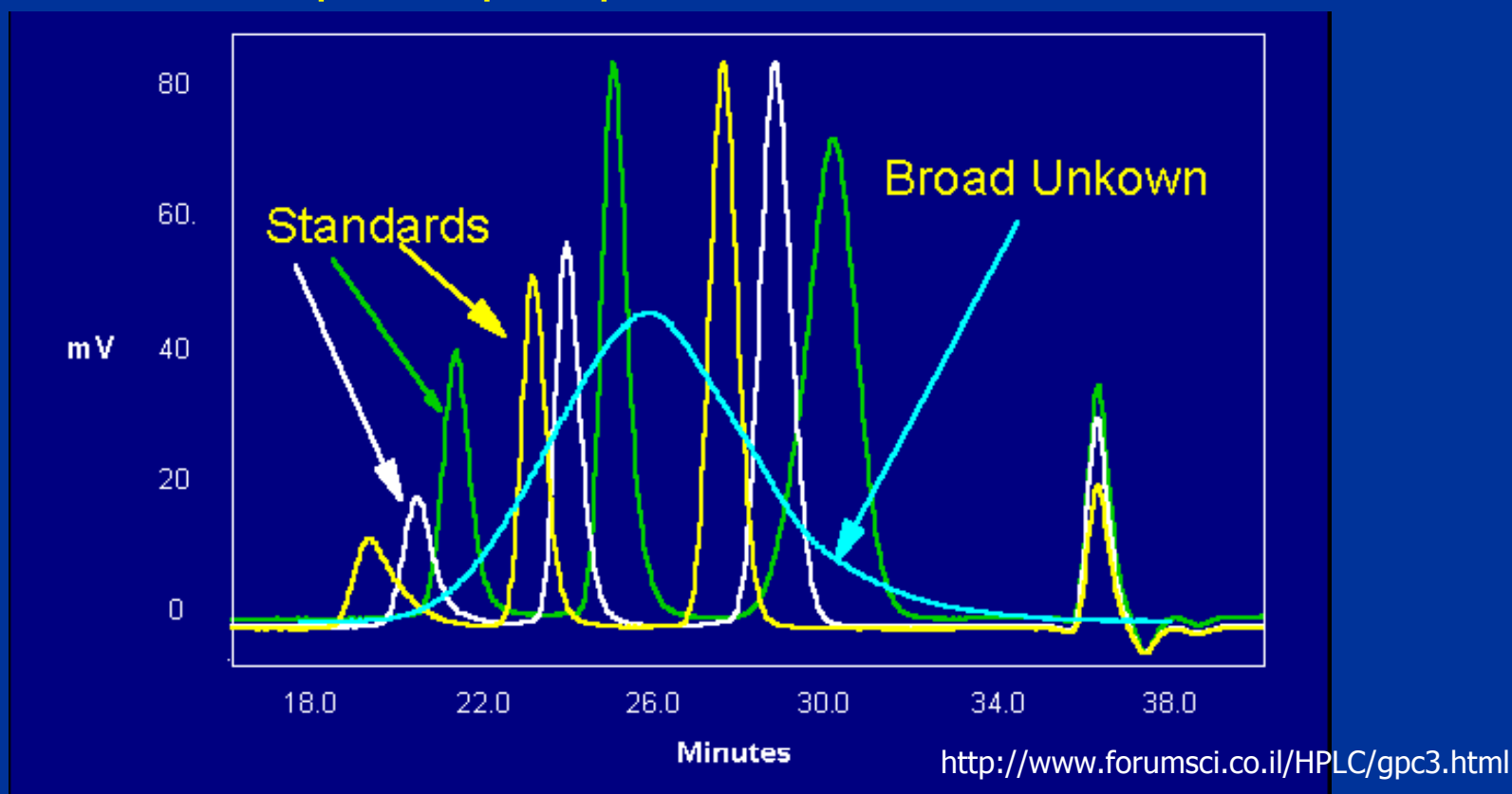
<http://www.forumsci.co.il/HPLC/gpc3.html>

Сложная смесь молекул дает перекрывающиеся пики
- образуется распределение



КАЛИБРОВКА КОЛОНКИ УЗКИМИ СТАНДАРТАМИ

Узкие распределения – стандарты,
широкое распределение – аналит

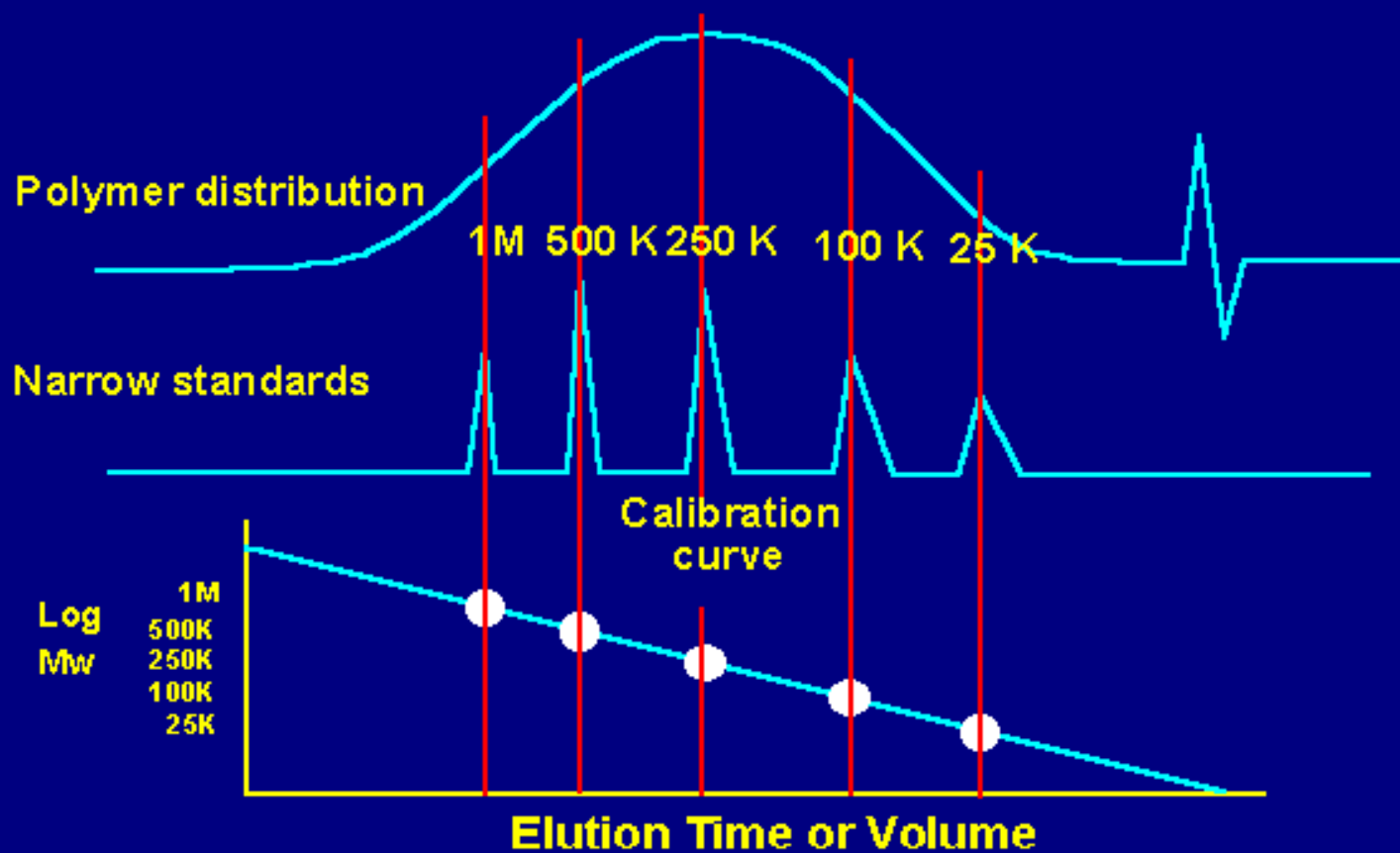


Пример: калибровка колонки полистиролами в диапазоне 2.8 млн - 2800 дальтон



ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОЙ КРИВОЙ

Creation of a Calibration Curve

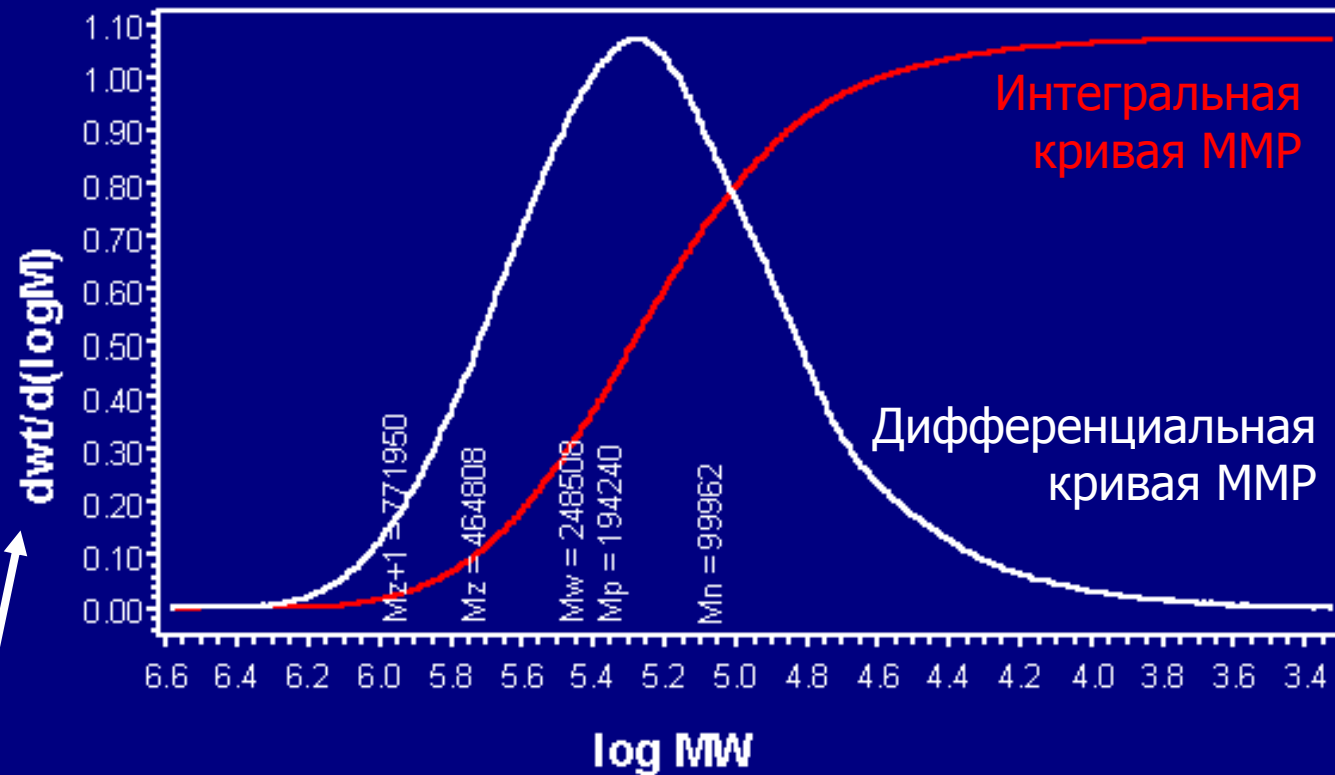


<http://www.forumsci.co.il/HPLC/gpc3.html>



ПОСТРОЕНИЕ КРИВОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ (ММР)

Molecular Weight Distribution



Доля фракции с MWi

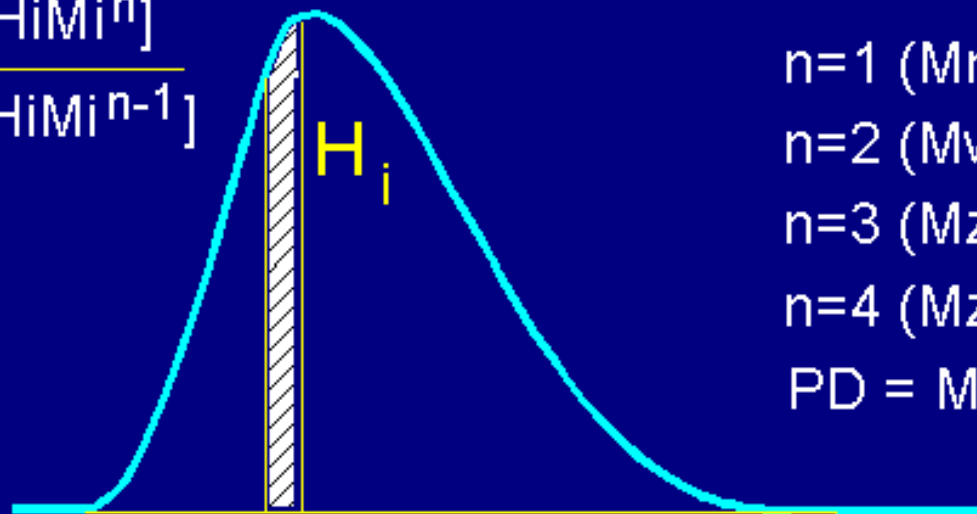
<http://www.forumsci.co.il/HPLC/gpc3.html>



ОБЩАЯ ФОРМУЛА РАСЧЕТА СРЕДНИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

Calculation of MW Averages

$$M_x = \frac{\sum [H_i M_i^n]}{\sum [H_i M_i^{n-1}]}$$



$n=1$ (M_n)

$n=2$ (M_w)

$n=3$ (M_z)

$n=4$ (M_{z+1})

$PD = M_w/M_n$

Retention Time (or Volume)

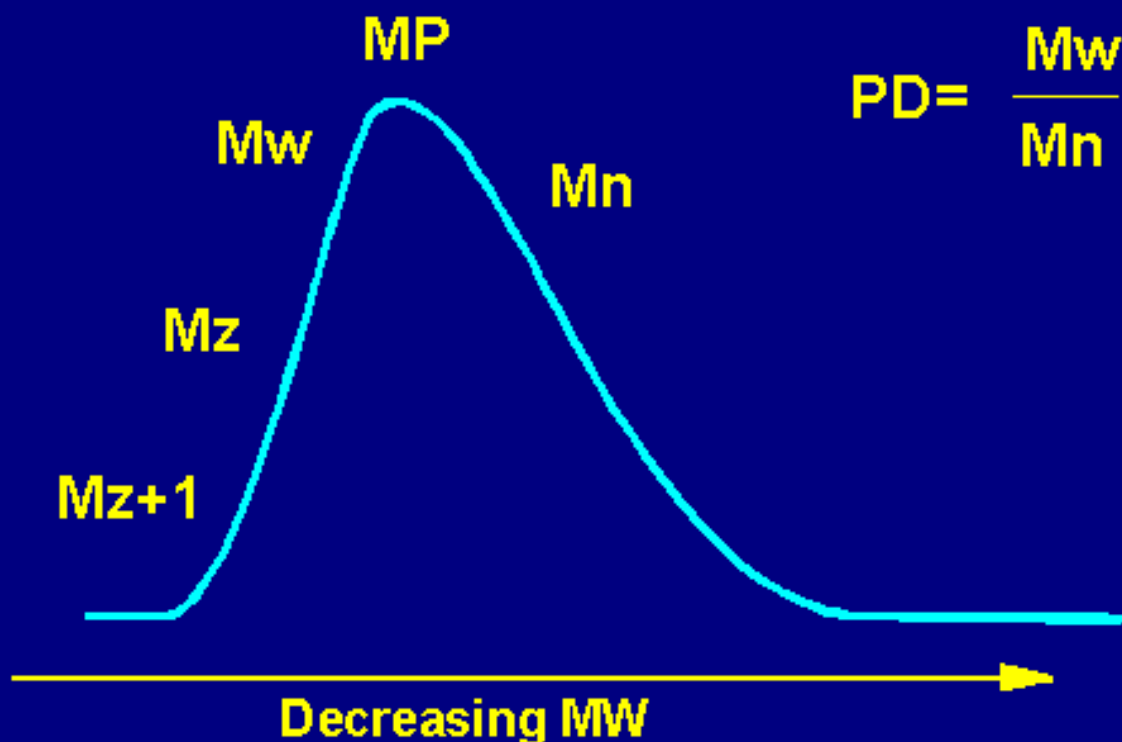
<http://www.forumsci.co.il/HPLC/gpc3.html>



LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY

ПОЛОЖЕНИЕ СРЕДНИХ НА КРИВОЙ ММР

Molecular Weight Distribution

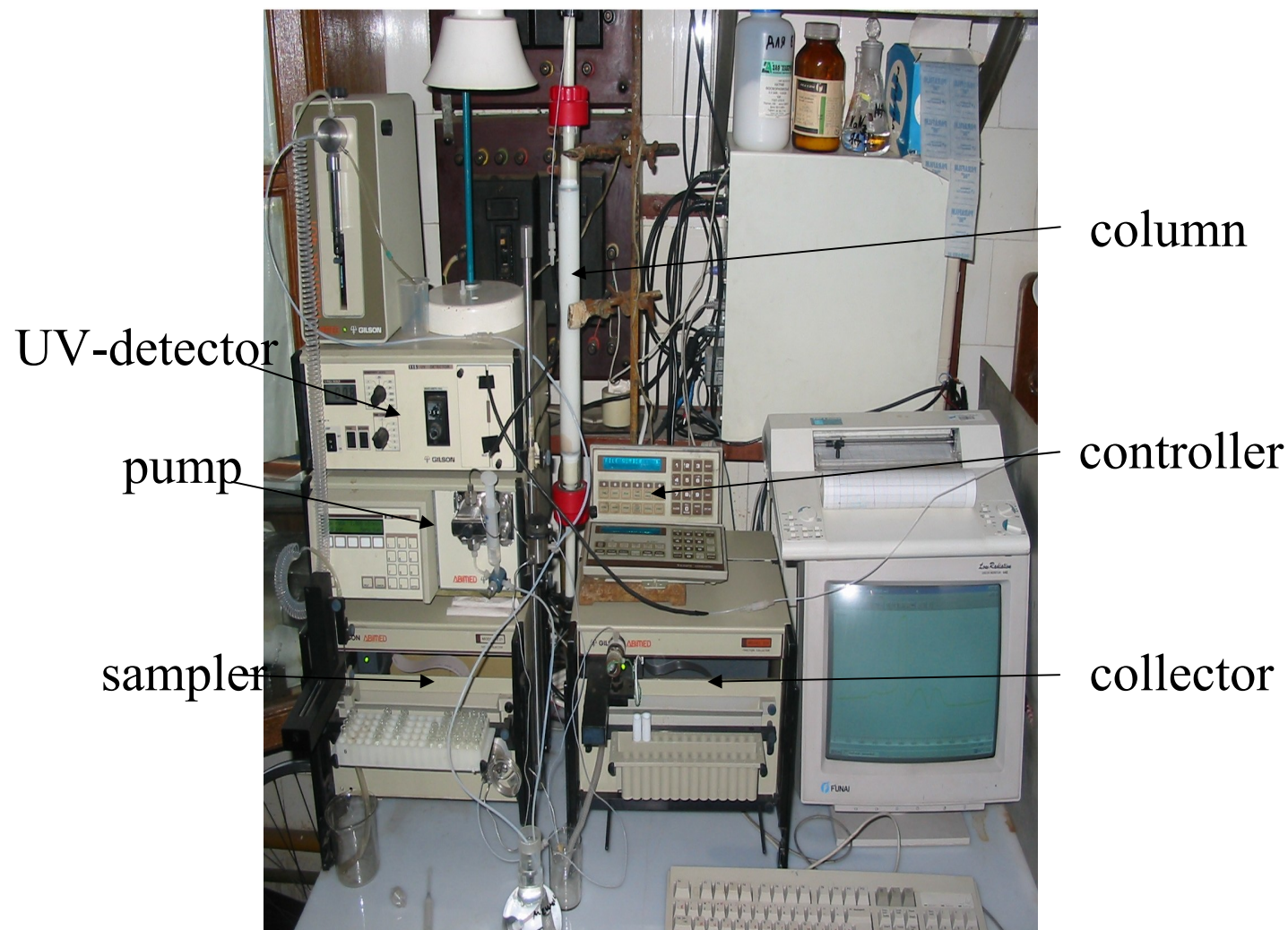


<http://www.forumsci.co.il/HPLC/gpc3.html>

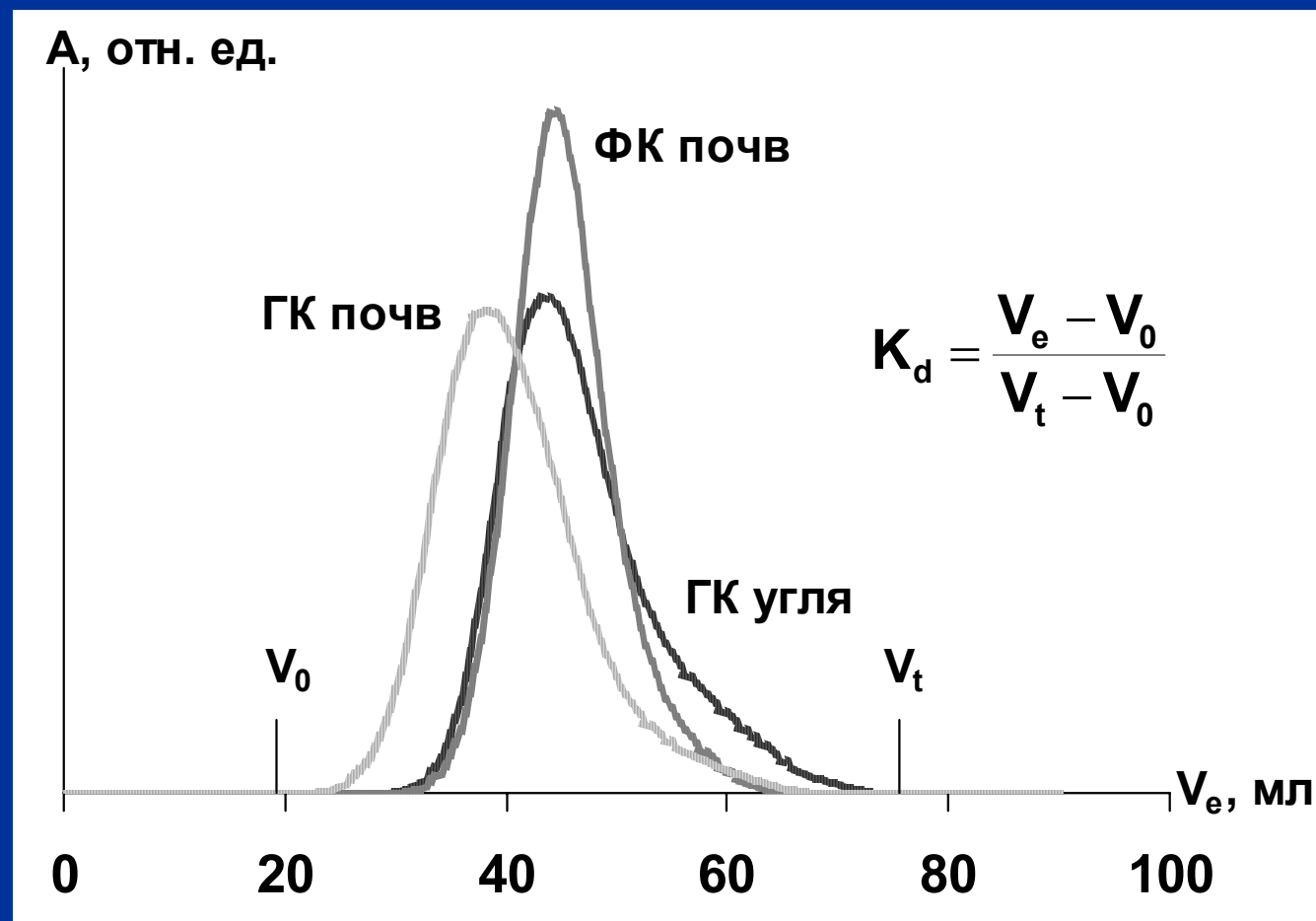


ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ММ МЕТОДОМ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ABIMED-HPLC-system



ЭКСКЛЮЗИОННЫЕ ХРОМАТОГРАММЫ ГВ



Гель: Toyopearl TSK HW-55S

Диапазон фракционирования: 1 – 200 КДа

Размеры колонки: Ø25 мм, L = 20 см

Скорость элюирования: 1 мл/мин

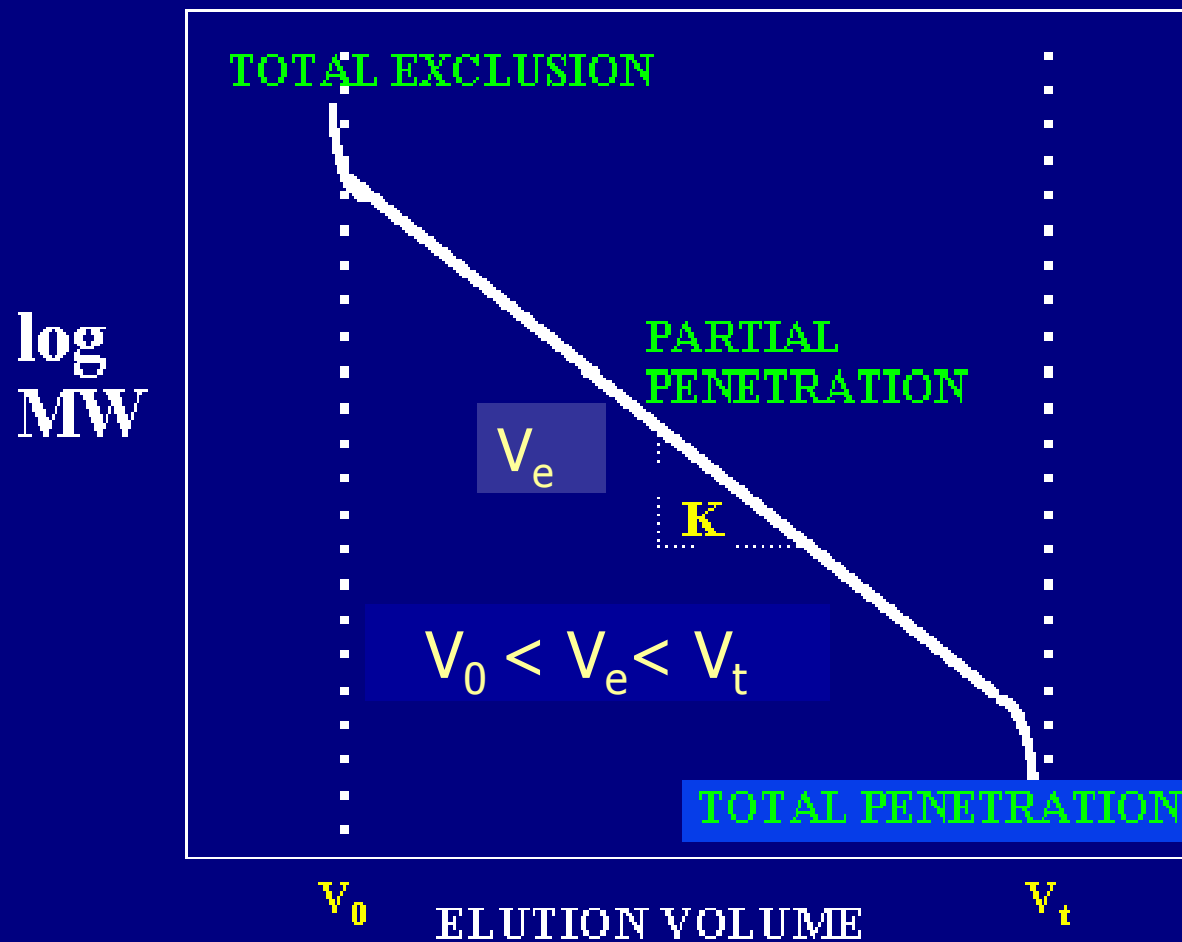
Элюент: фосф. буфер 0,01-0,16М

Объем пробы: 1 мл

Концентрация ГВ: 50 мг/л

$\lambda = 254$ нм

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ КРИВАЯ СТЕРИЧЕСКОЙ ЭКСКЛЮЗИИ: КОЭФФИЦИЕНТ ДОСТУПНОСТИ



$$\frac{V_e - V_0}{V_t - V_0} = K$$

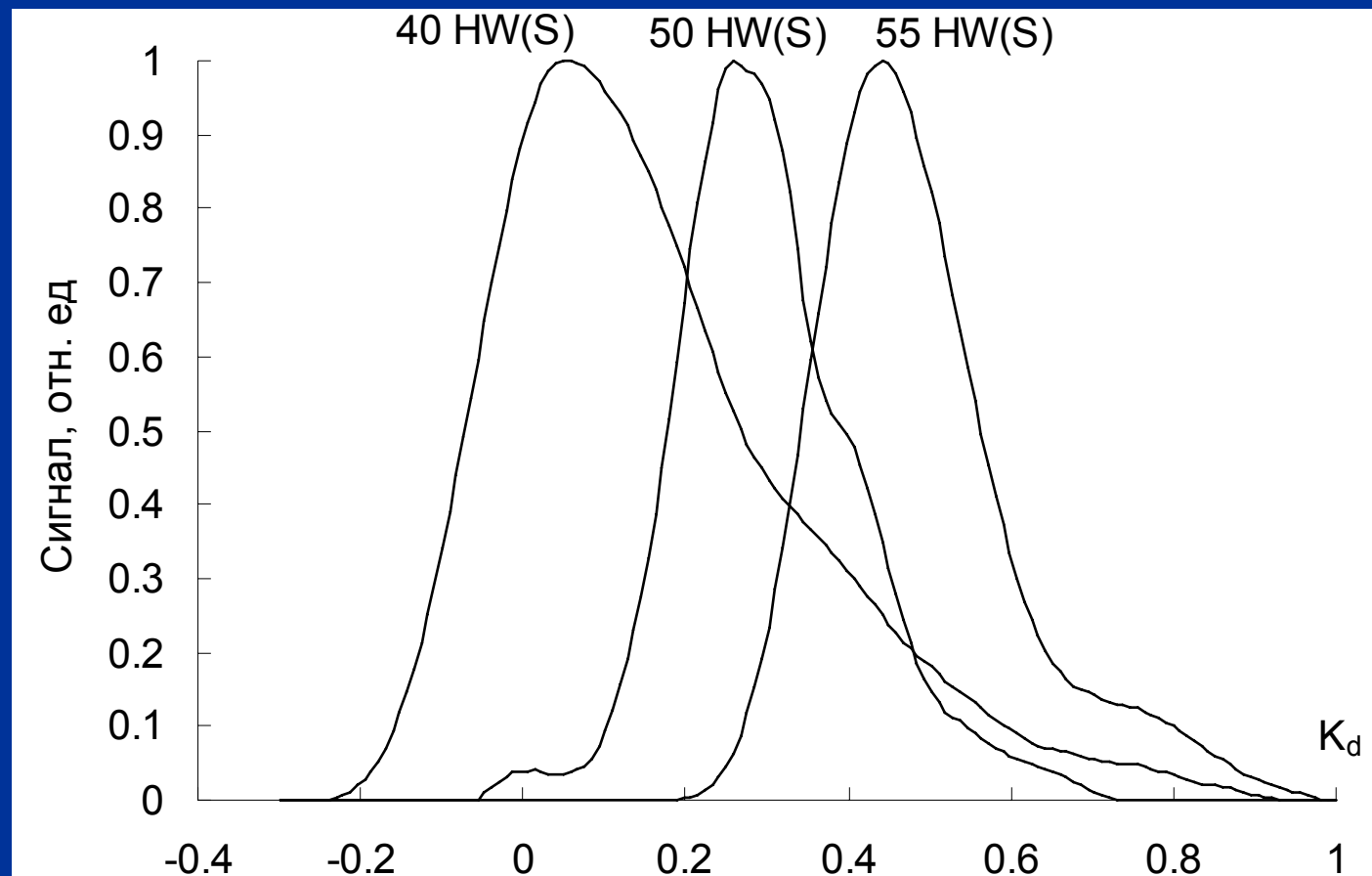
$$0 < K_d < 1$$

Если
 $K_d > 1$,
 или
 $K_d \rightarrow 0$?

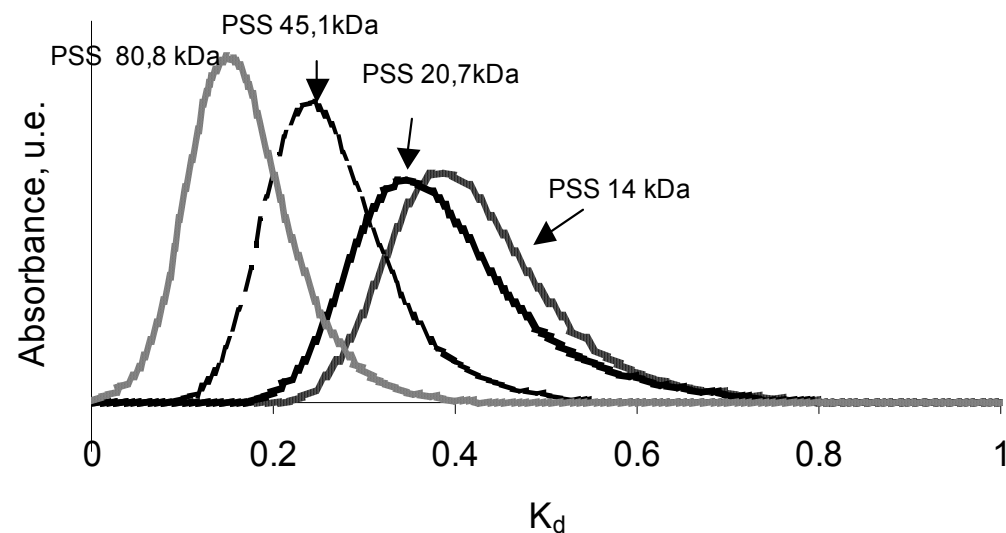
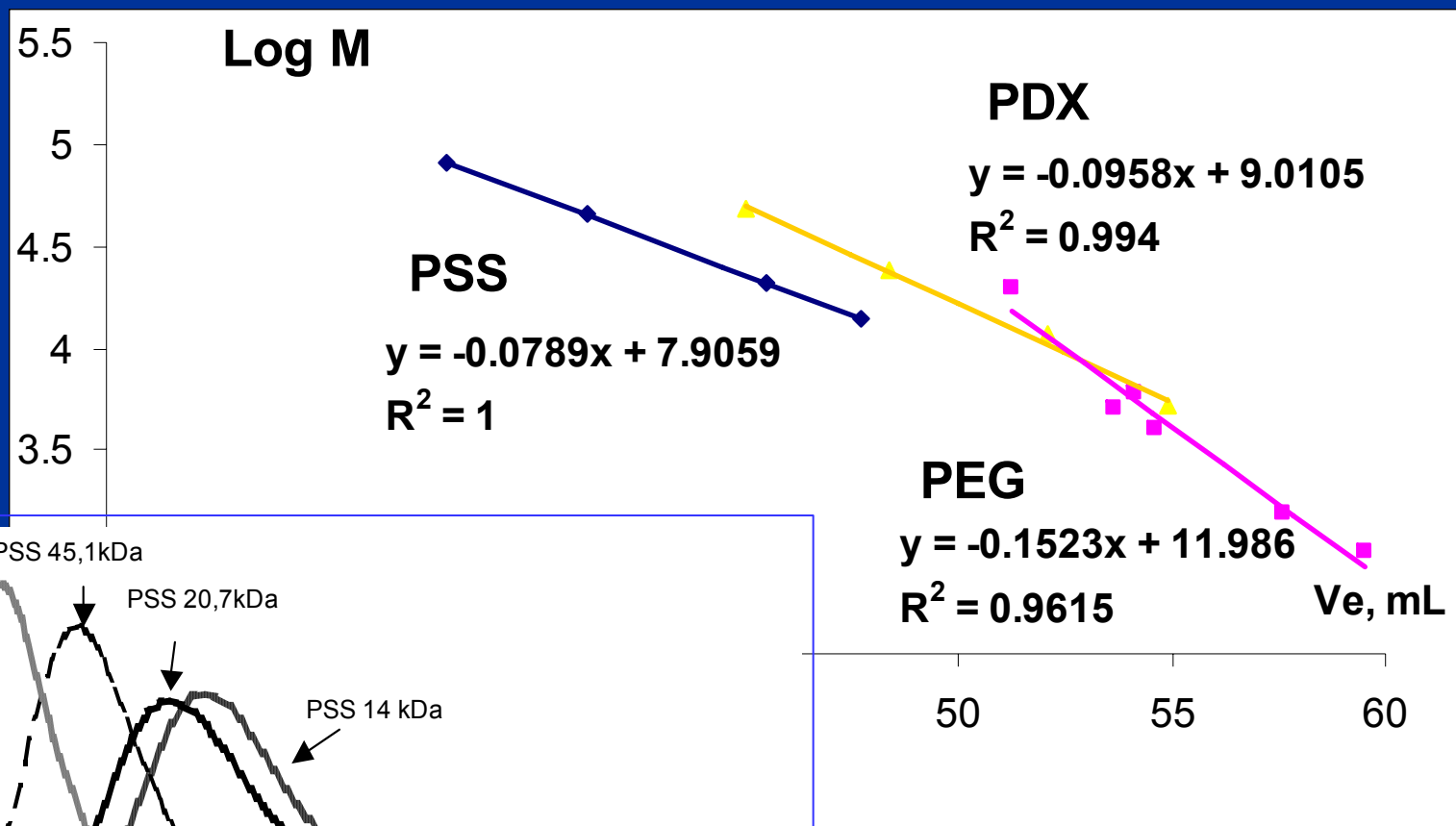
<http://www.forumsci.co.il/HPLC/gpc3.html>



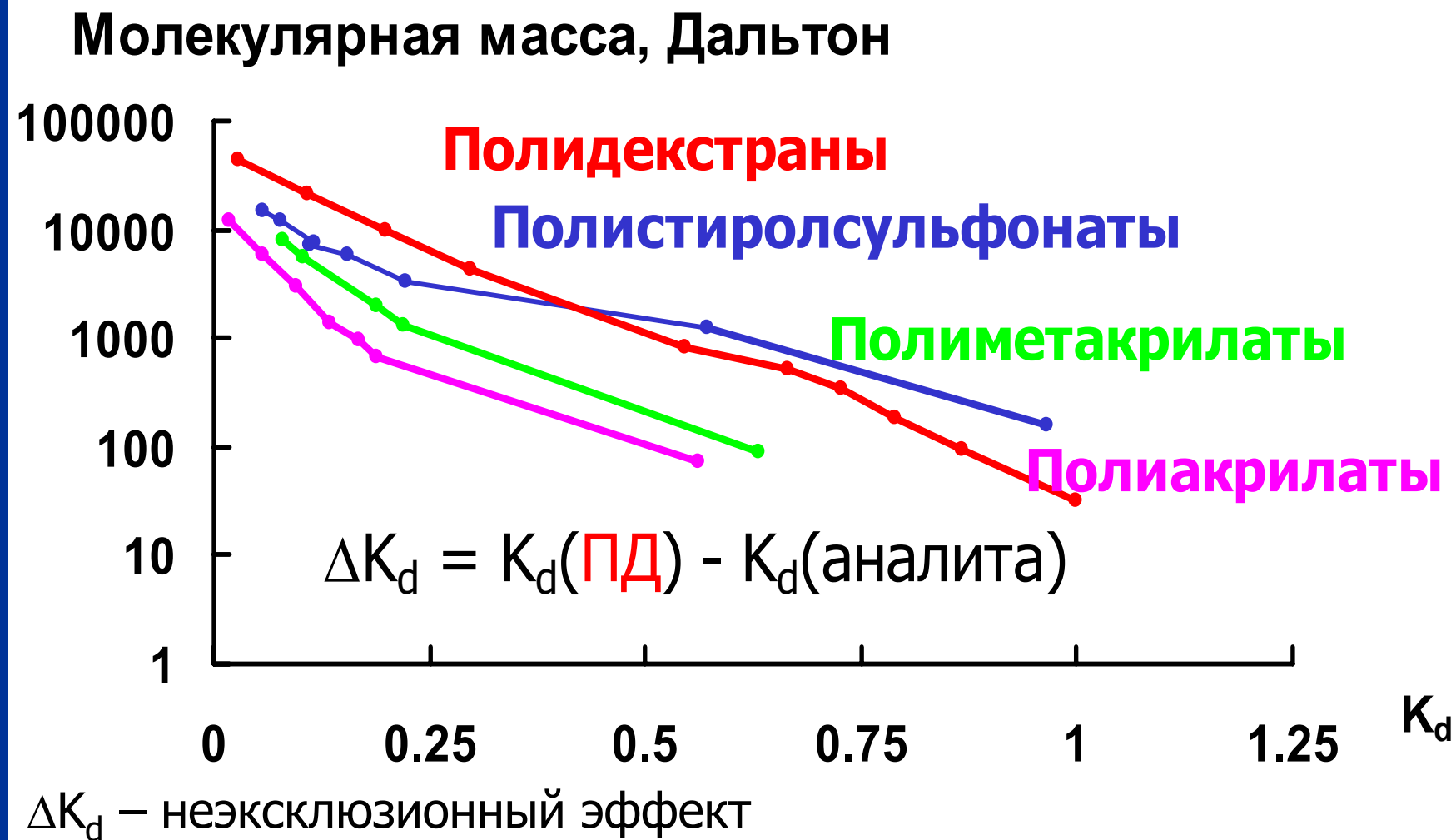
ВЫБОР ГЕЛЯ ДЛЯ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ГВ



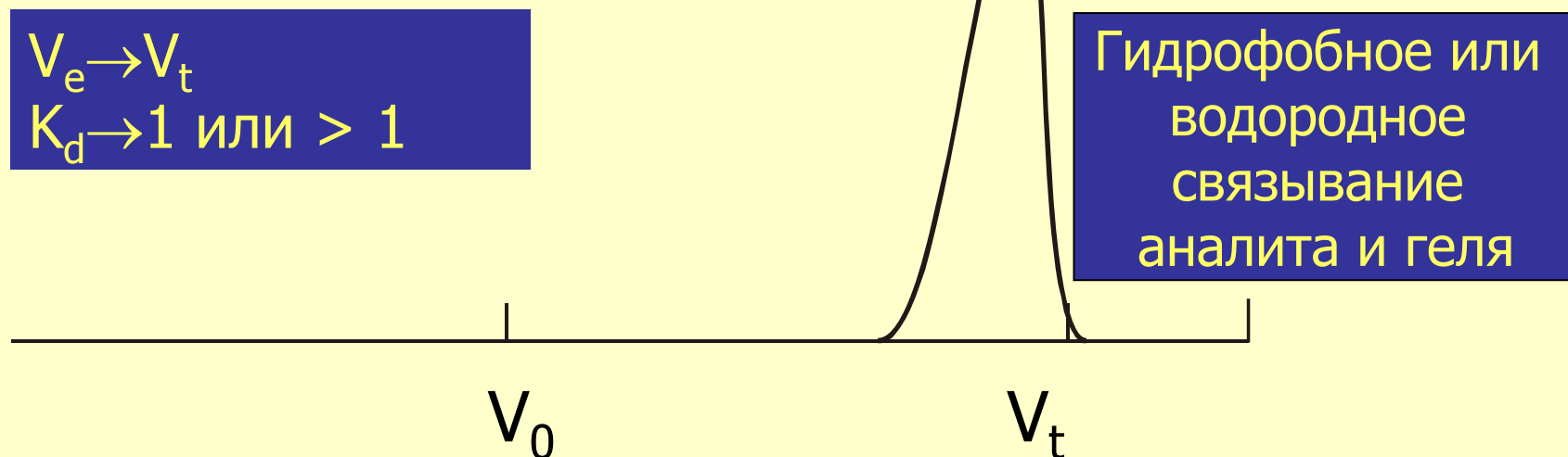
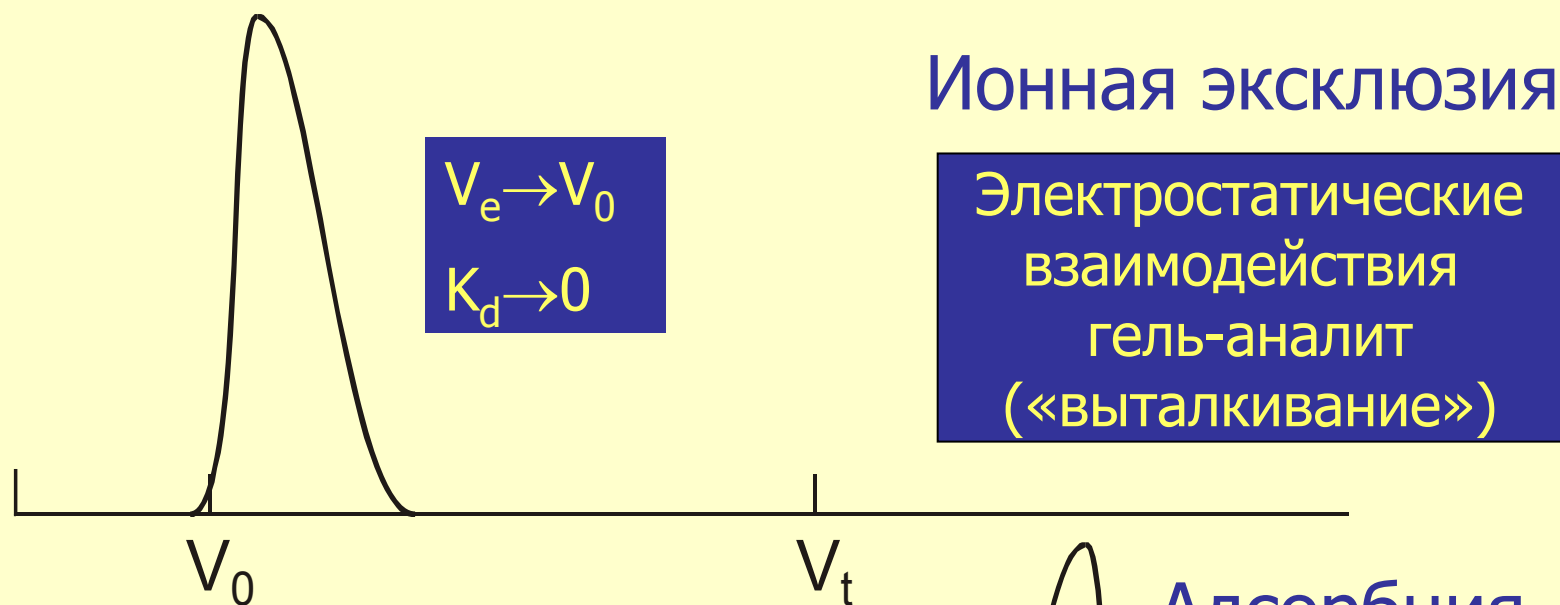
КАЛИБРОВКА ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ



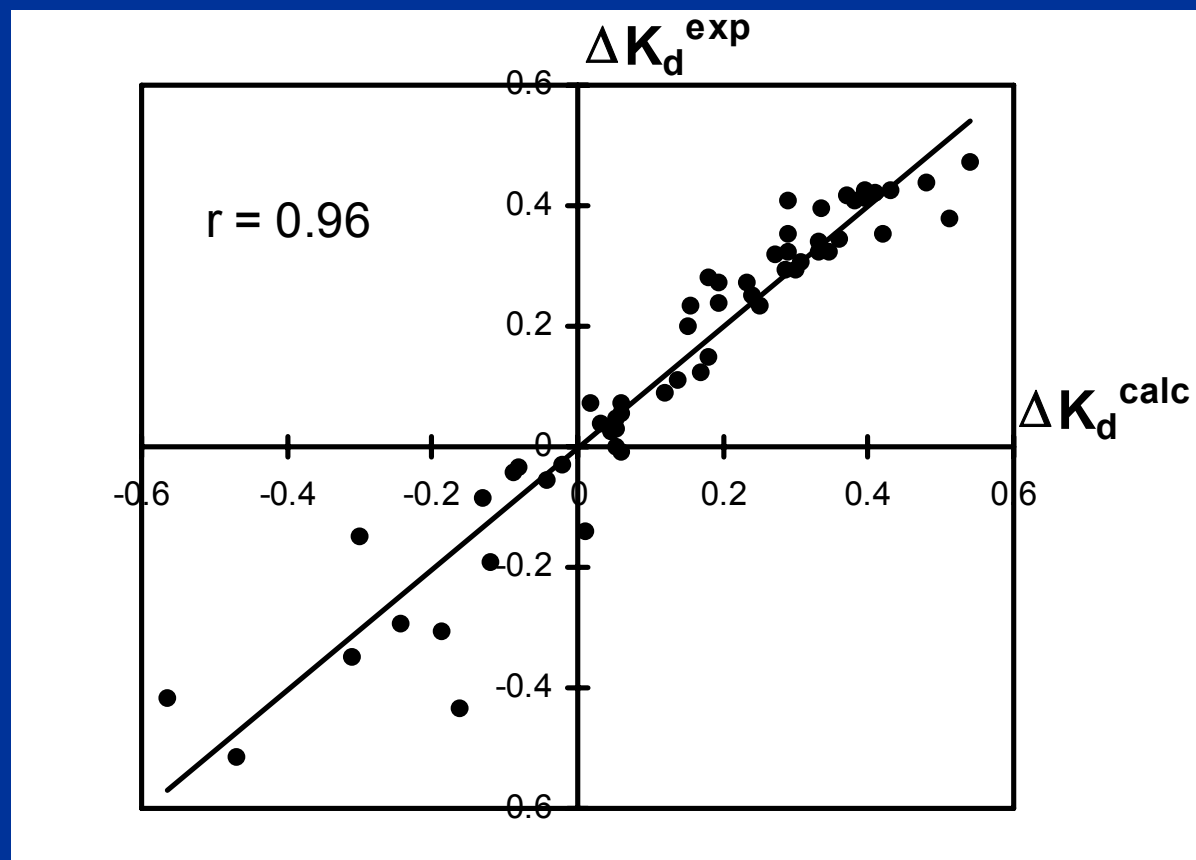
КАЛИБРОВОЧНЫЕ КРИВЫЕ ДЛЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ



НЕЭКСКЛЮЗИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ



ЗАВИСИМОСТЬ НЕЭКСКЛЮЗИОННОГО ЭФФЕКТА ОТ СТРУКТУРЫ АНАЛИТА

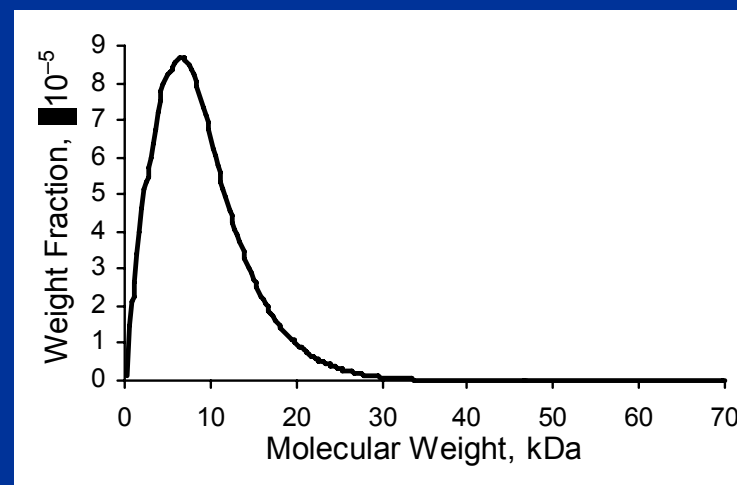
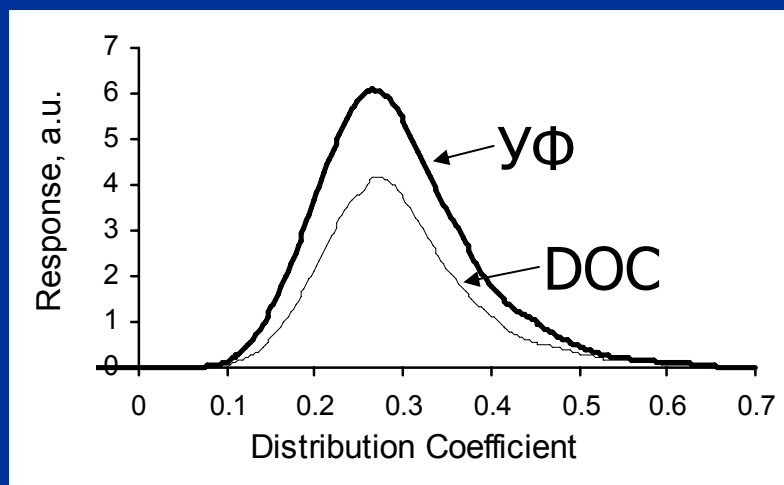


$$\Delta K_d = 0.21 - 1.24O_{\text{ArOH}}/O - 0.18C/O + 0.35O_{\text{COOH}}/O - 0.47(N+S)/C + 0.07C/H$$

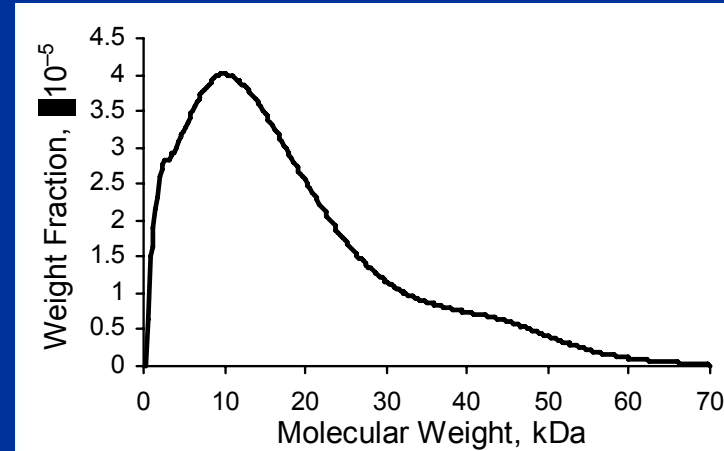
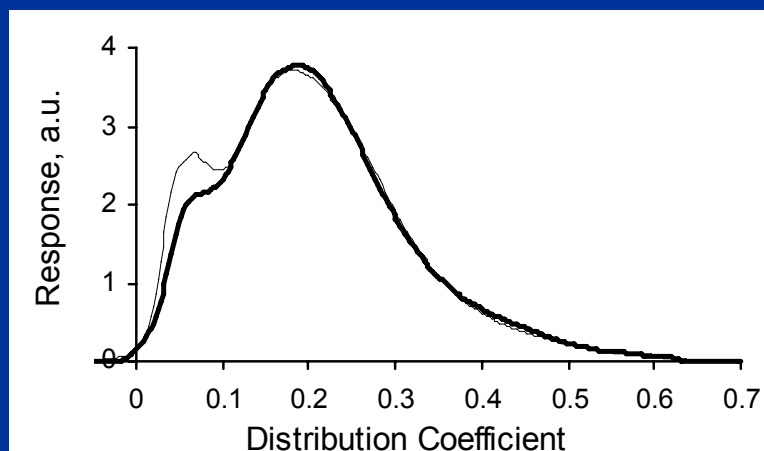


ТИПИЧНЫЕ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАММЫ И ММР ГВ ВОД И ТОРФА

Гель-хроматограммы (слева) и ММР (справа) речных ГВ

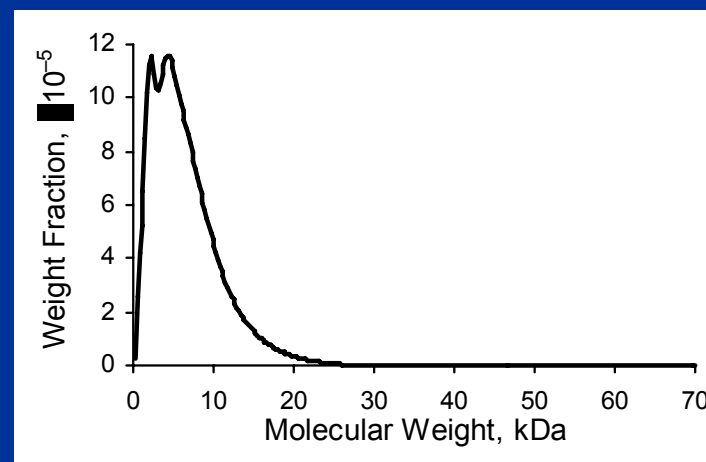
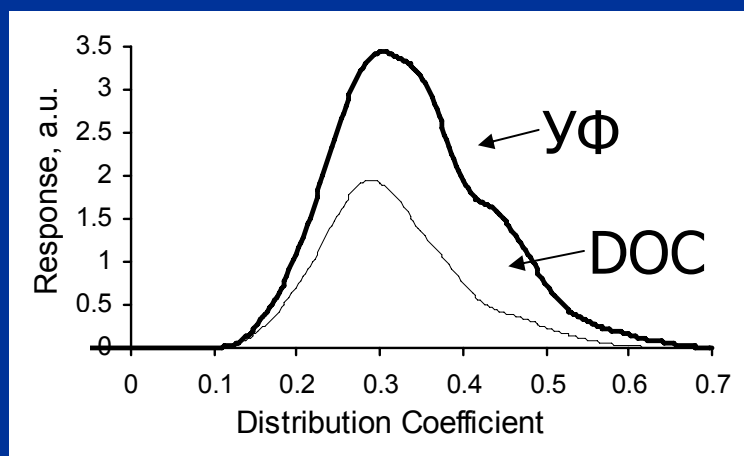


Гель-хроматограммы (слева) и ММР (справа) ГВ торфа

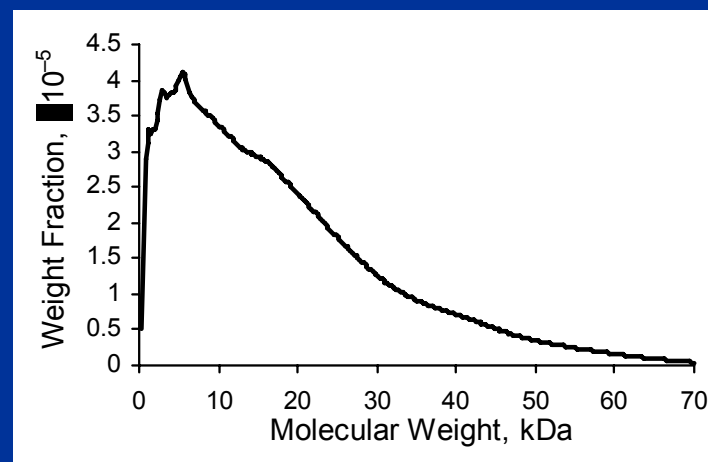
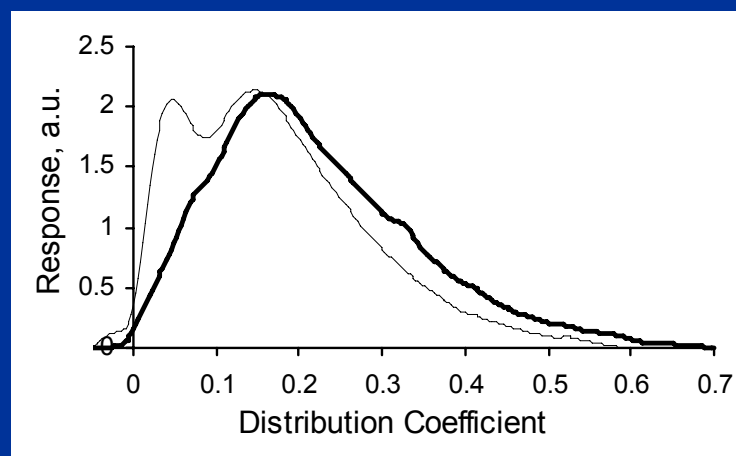


ТИПИЧНЫЕ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАММЫ И ММР ФК И ГК ПОЧВ

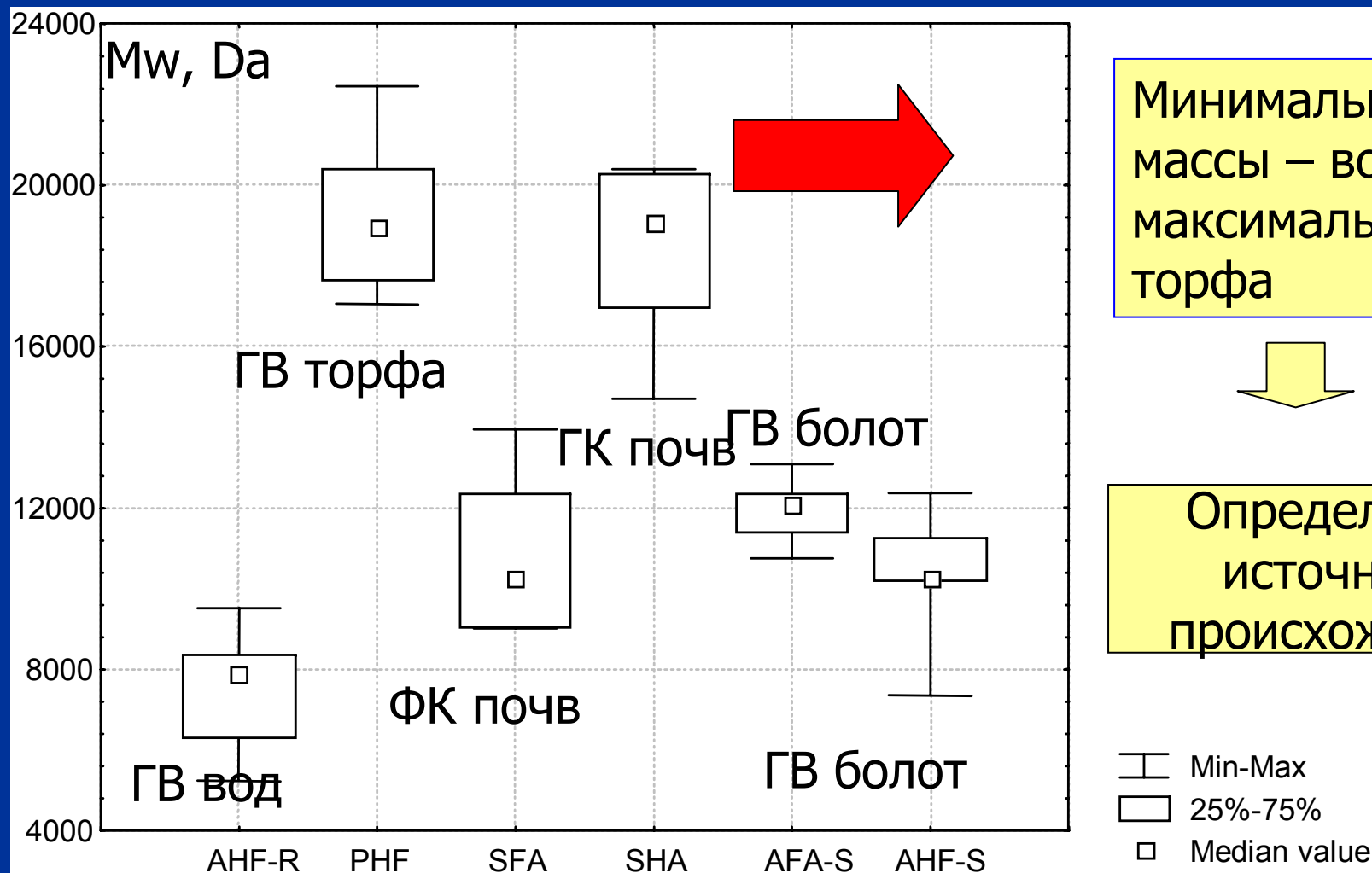
Гель-хроматограммы (слева) и ММР (справа) ФК почв



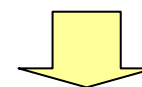
Гель-хроматограммы (слева) и ММР (справа) ГК почв



СРЕДНЕВЕСОВЫЕ ММ ГВ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ

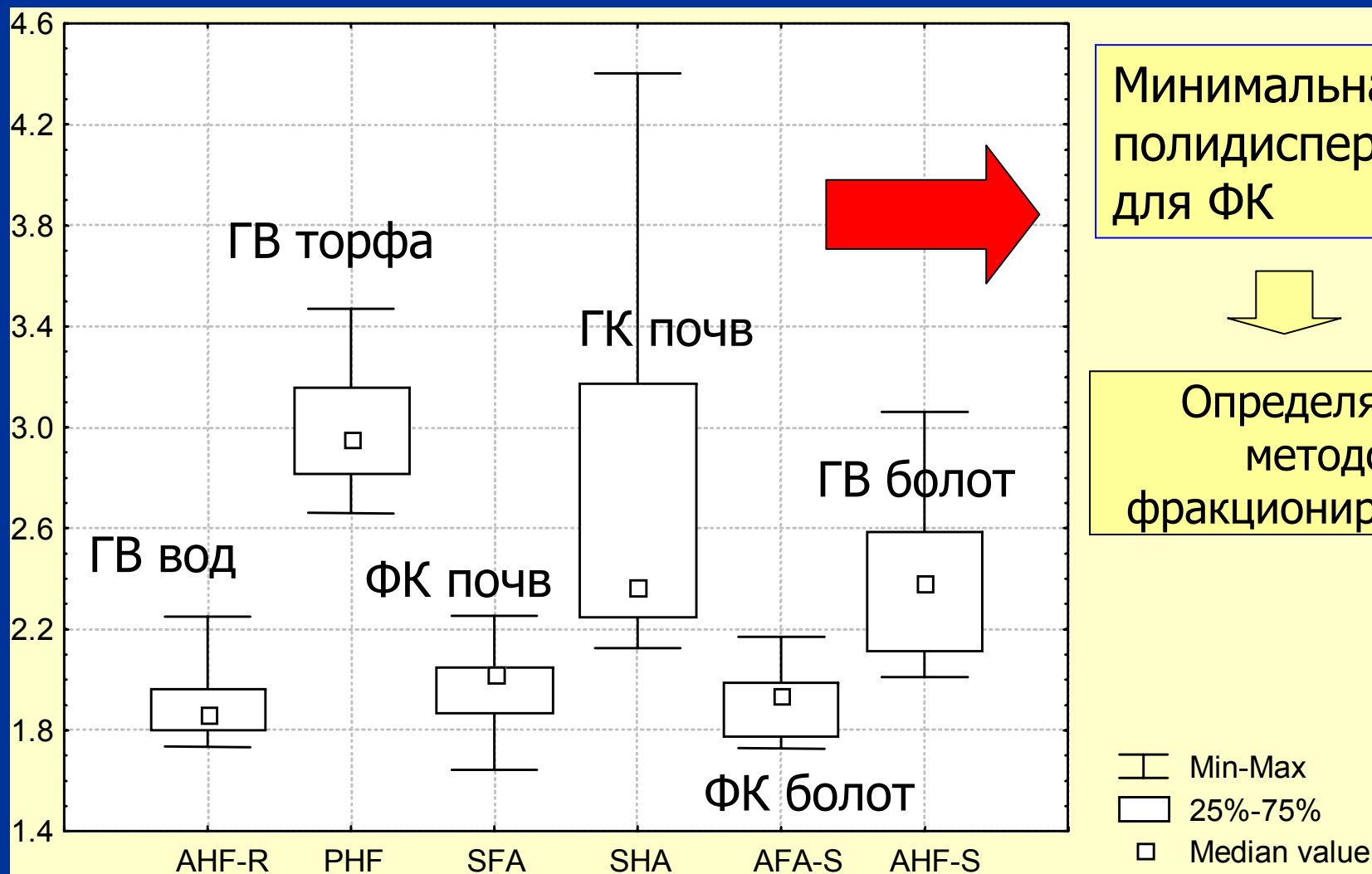


Минимальные
массы – воды,
максимальные –
торфа



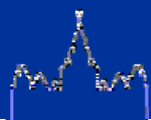
Определяется
источником
происхождения!

ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ ГВ

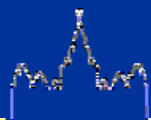


ВЫВОДЫ

1. Определение молекулярных масс гуминовых веществ представляет собой сложную, многоуровневую проблему.
2. Залогом получения правильной информации о молекулярной массе полимера является выбор адекватного экспериментального метода.
3. При интерпретации результатов по определению молекулярных масс особое внимание должно уделяться ограничениям и диапазонам применимости метода.
4. Определение молекулярных масс гуминовых веществ осложнено их высокой полидисперсностью и отсутствием адекватных стандартов.
5. Необходимо применение комплекса различных методов определения молекулярных масс.



СПАСИБО ВСЕМ!



LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY