



中华人民共和国国家标准

GB/T 27810—2011/ISO 13885-1:2008

色漆和清漆用漆基 凝胶渗透色谱法(GPC) 用四氢呋喃做洗脱剂

Binders for paints and varnishes—Gel permeation chromatography (GPC)—
Tetrahydrofuran(THF) as eluent

(ISO 13885-1:2008, Binders for paints and varnishes—Gel permeation
chromatography (GPC)—Part 1: Tetrahydrofuran (THF) as eluent, IDT)

2011-12-30 发布

2012-06-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	2
5 仪器	2
5.1 总则	2
5.2 洗脱剂的供给	2
5.3 泵	2
5.4 注射系统	2
5.5 色谱柱	3
5.6 柱温控制	4
5.7 检测器	4
5.8 数据采集	4
6 洗脱剂	4
7 仪器的校准	5
7.1 总则	5
7.2 标定用标准物质的规格	5
7.3 注射用标定溶液的制备	5
7.4 标定操作的条件	6
7.5 保留体积/时间的测定	6
7.6 绘制标定曲线	6
8 取样	6
9 试验的准备	7
9.1 注射溶液的制备	7
9.2 仪器的准备	7
10 分析条件	7
11 数据采集和分析	8
11.1 总则	8
11.2 由原始数据获得的净色谱图的计算	8
11.3 平均值的计算	8
11.4 分布曲线的计算	9
12 精密度	10
12.1 总则	10
12.2 重复性	10

12.3 再现性	10
13 试验报告	11
13.1 总则	11
13.2 仪器设备的基本数据	11
13.3 样品的特殊数据	12
附录 A (规范性附录) 不同尺寸色谱柱实验参数的换算	13
附录 B (资料性附录) 聚合物标准物质说明书的示例	14
附录 C (资料性附录) 进一步的说明	15
参考文献	19

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用国际标准 ISO 13885-1:2008《色漆和清漆用漆基 凝胶渗透色谱法(GPC) 第1部分:用四氢呋喃做洗脱剂》。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下:

——GB/T 3186—2006 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样(ISO 15528:2000, IDT)

——GB/T 6379.1—2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义(ISO 5725-1:1994, IDT)

——GB/T 20777—2006 色漆和清漆 试样的检查与制备(ISO 1513:1992, IDT)

本标准作了下列编辑性修改:

——改变了标准名称。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国涂料和颜料标准化技术委员会(SAC/TC 5)归口。

本标准起草单位:中海油常州涂料化工研究院、深圳广田装饰集团股份有限公司。

本标准主要起草人:黄宁、崔建法、胡基如。



色漆和清漆用漆基 凝胶渗透色谱法(GPC) 用四氢呋喃做洗脱剂

警示——本标准可能涉及危险的物质、操作及设备。本标准无意论及与其使用有关的(如果有的话)所有安全问题,因此本标准的使用者有责任制定合适的安全和健康措施并保证符合国家的任何法规的规定。具体的危害陈述见第6章。

1 范围

本标准规定了用凝胶渗透色谱法(GPC)¹⁾测定溶解于THF(四氢呋喃)中的聚合物的分子量分布、数均分子量 M_n 和重均分子量 M_w 的方法。

即使用本方法能获得良好的重复性,本方法也不能用于发生了特殊的相互作用的某些聚合物,例如在样品/洗脱剂/色谱柱体系间发生了吸附作用。

本方法不是一种绝对的测定方法,需要用市售的无支链聚苯乙烯标准物质进行标定,而这种标准物质已用绝对方法测得其分子量。因此除聚苯乙烯外,聚合物样品的测定结果仅用于相同类型样品组间的比较。

本标准规定的条件不适用于用GPC分析 M_w 数值大于 10^6 的聚合物样品(见附录C)。

本标准无修正方法,例如消除峰加宽。如果要得到绝对分子量数值,需要使用绝对方法测量,例如用膜渗透法测定 M_n 或光散射法测定 M_w 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 1513 色漆和清漆 试样的检查与制备(Paints and varnishes—Examination and preparation of samples for testing)

ISO 5725-1 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义(Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 1: General principles and definitions)

ISO 15528 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料 取样(Paints, varnishes and raw materials for paints and varnishes—Sampling)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

凝胶渗透色谱法 gel permeation chromatography

完全溶解在洗脱剂中的聚合物样品的分子被一种多孔的柱填料分级,依据分子的大小(或者更准确

1) 又称体积排阻色谱法(SEC)。

地说,是指在这种洗脱剂中形成的聚合物线团的大小)进行分离的一种色谱法。

注 1: 小分子比大分子更频繁地进入柱填物的孔穴内因而被滞留,这样大分子较早地被洗脱出来,随后是小分子。

在给定的测试条件下,保留体积仅随分子大小而变化。

注 2: 凝胶渗透色谱法是液相色谱法的一种特殊形式。

4 原理

样品中的聚合物含量确定后,用洗脱剂稀释样品至浓度小于 5 g/L,然后将稀释样品的等分试样注入 GPC 系统中。用浓度灵敏型检测器,通常是示差折光检测器,依据递减的分子线团大小测定从色谱柱中洗脱出的分子的浓度。借助已由该 GPC 系统测得的标定曲线从总的色谱图计算分子量分布, M_n 和 M_w 数值以及不均匀性或多分散性 M_w/M_n 。

5 仪器

5.1 总则

仪器应由图 1 所示部件组成,如下所述。

应保证与洗脱剂或样品溶液接触的所有部件由耐这些试剂或试样的材料制成,并且不存在任何形式的吸附作用和记忆效应。用 THF 作洗脱剂时,GPC 仪器的各个部件应该使用不锈钢或钛金属毛细管连接。

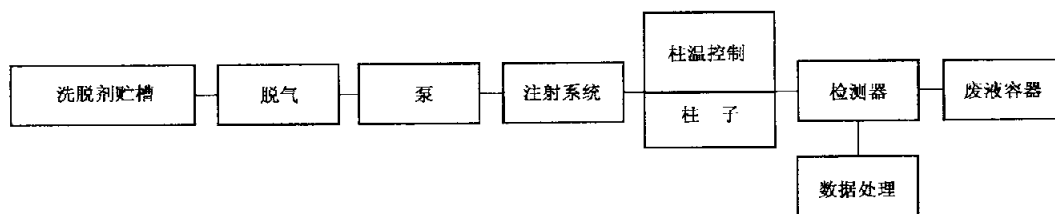


图 1 GPC 仪器的方框图

5.2 洗脱剂的供给

洗脱剂贮液罐应能防止洗脱剂受到外界的影响,例如接触空气或光线照射,必要时可在洗脱剂液面上方充惰性质体层。洗脱剂贮液罐应有足够的容积,以使洗脱剂与柱填物的表面保持平衡并能进行若干个分析。

洗脱剂应进行脱气处理。脱气可在放入贮液罐前进行或在贮液罐与泵系统之间用一个过滤装置进行脱气,以防止泵系统出现故障或在检测器上形成气泡。采用的脱气方法有多种,如气泡分离法,在线吹氮气法或真空脱气法,可以任意选择。

5.3 泵

泵应保证洗脱剂尽可能平稳和无脉动地流过色谱柱,流速应为 1 mL/min(见附录 A),流速的最大允许偏差为 0.1%。为满足这些要求,泵应以最佳效率在此流速下运行。

5.4 注射系统

注射系统能将预定的准确数量的样品溶液以快速而又平稳的方式注射到洗脱剂液流中。

用样品溶液注满样品环,随后将样品溶液注入洗脱剂液流中时,必须使用足够多的液体量以确保即发生层流效应,样品环仍完全浸没在样品溶液中并且随后被彻底冲洗。

通过合理的设计或充分的冲洗可避免注射系统中前一个样品溶液的记忆效应。

5.5 色谱柱

仪器应配备一根或多根按顺序串联的色谱柱,柱内填充有球形多孔填料,孔径与待测聚合物分子的大小相匹配。

填料通常是按特定的聚合工艺合成的苯乙烯/二乙烯基苯(S/DVB)共聚物,该填料在溶剂中仅有轻微的溶胀现象,因此在选择的流速所产生的压力下,通常不会变形。

除了多孔球形 S/DVB 颗粒外,其他有机单体合成的聚合物或二氧化硅(硅胶)也可用做填料。选用填料的准则是其表面与样品中的聚合物分子之间不会发生相互吸附作用。此外在色谱体系内,待测样品不应发生化学的或结构的变化。

某些聚合物会与填料表面发生相互作用,如吸附作用,并且其他的效应有时会干扰 GPC 的分离机理,这种效应的详情及适当的补救措施的注释在附录 C 中讨论。若不同实验室计划对这类聚合物的分析结果进行比对,实验室应商定本标准未规定的测试条件的细则。

本标准的目的之一是保证使用不同 GPC 仪器的实验室,分析同一个样品所获得的结果尽可能一致。为了达到这个目的,必须遵守下面规定的关于峰加宽(用若干块理论塔板来表示)和分离性能的最低要求。

a) 理论塔板数

所用仪器的理论塔板数 N 由半峰高处的峰宽测定(见图 2)。在与分析聚合物相同的条件下将 $20 \mu\text{L}$ 的乙苯溶液(浓度 1 g/L)注入色谱柱中(见附录 A),并由色谱图按式(1)计算理论塔板数:

$$N = 5.54 \times \left(\frac{V_e}{W_{\frac{1}{2}}} \right)^2 \times \frac{100}{L} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

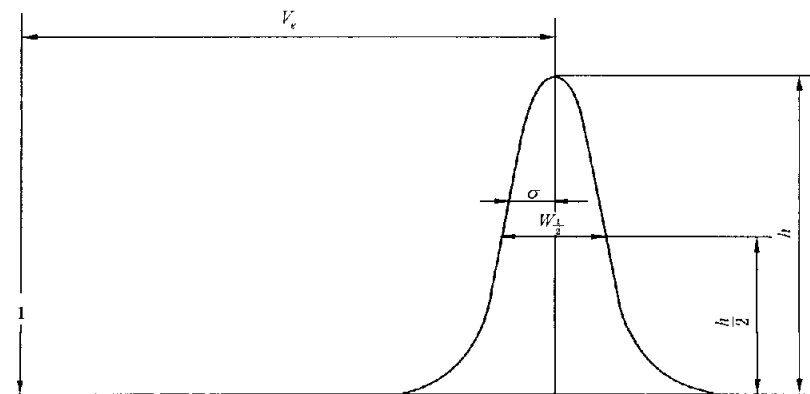
V_e ——峰最大值处的保留体积;

$W_{\frac{1}{2}}$ ——半峰高处的峰宽(见图 2)——与 V_e 和 W 的单位相同;

L ——柱/柱体系的长度,单位为厘米(cm)。

结果以单位柱长的理论塔板数表示。满足本标准要求的柱体系,理论塔板数至少为 20 000 块每米。

拖尾峰和前伸峰(不对称峰)计算塔板数的方法参阅附录 C。



$$N = \left\{ \frac{V_e}{\sigma} \right\}^2 = 5.54 \left\{ \frac{V_e}{W_{\frac{1}{2}}} \right\}^2 \times \frac{100}{L}$$

关键词:

1 注射

图 2 半峰高法测定理论塔板数 N

b) 分离性能

为确保足够的分辨率,所用柱体系的 $\lg M$ 与保留体积 V_r 的标定曲线应不超过规定的斜率。对待测聚合物而言,该参数的测定最好利用一对聚苯乙烯标准物质,洗脱至峰最大面积测得或从标定曲线上获得并按式(2)分析如下:

$$\frac{V_{r,M_x} - V_{r,(10 \times M_x)}}{A_c} > 6.0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V_{r,M_x} —— 分子量为 M_x 的聚苯乙烯的保留体积,单位为立方厘米(cm^3);

$V_{r,(10 \times M_x)}$ —— 分子量为 10 倍 M_x 的聚苯乙烯的保留体积,单位为立方厘米(cm^3);

A_c —— 色谱柱的横截面面积,单位为平方厘米(cm^2)。

选择 M_x 使待测聚合物样品的峰最大值出现在这两个保留体积之间的近似中点处。

5.6 柱温控制

在室温($15\text{ }^\circ\text{C} \sim 35\text{ }^\circ\text{C}$)或最高不超过 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下进行测试。分析期间柱温变化不应超过 $1\text{ }^\circ\text{C}$ (见附录 C)。

5.7 检测器

采用示差折光检测器,池体积不应超过 0.010 mL (见附录 A)。

注:只允许使用单一类型检测器的原因见附录 C。

如果被测样品是共聚物或聚合物的混合物,应确保所有的组分有相近的响应因子(检测器信号与洗脱液中分析物浓度的比值,对示差折光检测器而言,是比折光指数增量 ν ,通常用 dn/dc 表示),即数学表达见式(3):

$$0.2 \leq \frac{k_i}{k_j} \leq 5 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

k_i 和 k_j —— 分别是组分 i 和 j 的响应因子;

dn/dc —— 对应浓度 c 变化时的折射指数 n 的变化。

如果一组样品的分析结果的响应因子比值不在这个范围内,就要使用不同的检测器或组合式检测器。如果不同实验室计划要对这样一组样品的结果进行比对,应商定检测器的类型,如果使用了不同的检测器,应在试验报告中注明使用的理由(见附录 C)。

本标准规定了对电子阻尼的最低配置,用试样进样获得的检测器响应其噪声高度应小于聚合物峰最大值的 1% 。由于压力、温度和流速的变化会影响噪声的高度,尤其是对示差折光检测器,因此应采取适当的措施保持恒定的温度并抑制脉动。

5.8 数据采集

检测器信号由电子数据采集系统记录(详见第 11 章)。

6 洗脱剂

四氢呋喃(THF)洗脱剂应符合下列规格:

- 成分质量分数 $>99.5\%$;
- 水的质量分数 $<0.05\%$;
- 过氧化物质量分数 $<0.005\%$ 。

加入最大量为 250 mg/kg 的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚可以防止过氧化物的形成,保持洗脱剂的稳定。

使用前应检查四氢呋喃中过氧化物的含量,例如使用测试试纸检查。

警示——四氢呋喃极易燃,本标准的使用者应查阅有关的安全使用规程。

特殊情况下(应在试验报告中注明),有必要在四氢呋喃洗脱剂中加入最大量为 10 g/L 的添加剂,以避免分析某些样品时出现问题(详见附录 C)。

调节柱子及测试用的洗脱剂应丢弃,不要放回洗脱剂贮罐中。

7 仪器的校准

7.1 总则

用一系列无支化窄分布的聚苯乙烯标准物质(见附录 C)校准 GPC 仪器,标准物质的分子量已用独立的绝对方法测得。用 GPC 分析聚苯乙烯样品,经计算得到一条标定曲线。如果这条标定曲线用于分析含有其他分子结构的其他组成的试样,结果应表示为“聚苯乙烯—等效分子量”^[1]。

7.2 标定用标准物质的规格

标准物质的分子量分布应比下面给出的限值还要窄,该限值随峰最大值处的分子量 M_p 而变化:

$$M_p < 2\,000 \text{ g/mol} \quad M_w/M_n \leq 1.20$$

$$2\,000 \text{ g/mol} \leq M_p < 10^6 \text{ g/mol} \quad M_w/M_n \leq 1.05$$

$$10^6 \text{ g/mol} \leq M_p \quad M_w/M_n \leq 1.20$$

由垂直于色谱峰最大值半峰高处前后的半峰宽 A 和 B 计算每个色谱峰的峰不对称因子 A/B ,应在式(4)范围内:

$$\frac{A}{B} = 1.00 \pm 0.15 \quad \dots\dots\dots (4)$$

半峰宽 A 和 B 用电子采集的数据测量,对每个峰至少取 60 个数据点。

用于标定的各个聚苯乙烯标准物质的特性应满足下列最低要求:

- a) 至少一种平均分子量数值 M_n , M_w 或 M_z (见 11.3 中的公式)应该用一种绝对的方法测得。 M_p 值用于标定,但是没有绝对的方法可测得 M_p , 因此获得 M_p 值的过程应在标准物质的说明书中说明(例如由 M_n 和 M_w 计算得出,或迭代 GPC 标定曲线,从与峰最大值相连的 M_w 值开始重新计算 M_w);
- b) 至少使用一种方法测量分子量分布;
- c) 这些方法以及标定中用到的所有参数应在试验报告中注明;
- d) 每批分析的结果和数据应以使用者能对数据重新计算的形式列出。

注:这类数据表的示例见附录 B。

如果标定用标准物质在峰的一侧出现了肩峰、前伸峰或拖尾峰,那么这些不规则峰的峰面积应小于峰面积的 2%,否则应舍弃该标定标准物质。

己基苯($M=162$)用做标定曲线最低分子量的标准物质。

如果低分子量范围的标定标准物质能很好的分离,能分辨出各个齐聚物的峰,应在计算中使用它们的真实分子量(包括端基)。

7.3 注射用标定溶液的制备

在室温下摇荡溶于洗脱剂中的标定标准物质并于室温下保存。

用 0.45 μm 的滤膜人工过滤溶液,如果过滤时出现断流现象,那么该溶液不适宜用于标定。

所配溶液宜在 48 h 内使用。

可以同时注射并分析几个标定标准物质,只要所有的峰能分离至基线。

注射溶液中各个标定标准物质的浓度随峰最大值的分子量而变化,应为:

$M_p < 50\,000$ g/mol	1.0 g/L;
$50\,000$ g/mol $\leq M_p \leq 10^6$ g/mol	0.5 g/L;
10^6 g/mol $\leq M_p$	0.1 g/L。

通过调整注射的体积(不是浓度),使注入色谱柱的溶液量与色谱柱的容量相匹配。在标定操作和试样分析中应根据第 10 章的要求决定注射的溶液体积。

7.4 标定操作的条件

除了注射溶液的浓度外,标定操作的条件应与样品分析的条件相同。

7.5 保留体积/时间的测定

保留体积 V_r 或保留时间 t_R 的测定是从注射溶液起始点至峰达到最大值对应应在基线上的那一点为止。在确定这一点时,从注射溶液开始到杂质峰洗脱后的基线漂移为峰高的 5% 是可以接受的。如果基线漂移更大或峰区内的基线不稳定,必须重新分析。

可用一种内标物测定并校验保留时间,必要时进行修正。

7.6 绘制标定曲线

以 $\lg M_p$ 为纵坐标,保留体积 V_r 或保留时间(或修正后的保留时间) t_R 为横坐标绘制标定曲线。每十进位的分子量至少应测量 2 个标定点,总计至少 5 个标定点。在低分子量区域,标定曲线从己基苯峰外延至杂质峰。

在高分子量区域,洗脱出的第一个标定标准物质的峰应位于试样高分子量极限的前面,并测量对应于该极限的保留体积。

标定操作的结果能储存于计算机内,或能以表格的形式或能用一条或多条回归曲线表示。这些数据应该始终能以原始记录的形式获得,便于直接检查。色谱图的分析包括根据要求(见 11.4)将标定曲线一阶导数的倒数转换成不同的分布曲线,因此它应是微分方程 $\lg M = f(V_r \text{ 或 } t_R)$ 。

为了检验标定曲线对于测量的适用程度,按下式计算每个标定点的百分偏差:

$$\frac{M_{p, \text{校正值}} - M_{p, \text{计算值}}}{M_{p, \text{校正值}}} \times 100$$

绘制它对 V_r 或 t_R 的曲线图,从图上可估计出沿着 V_r 或 t_R 轴出现的正或负偏差是否是随机的。显示偏差曲线趋势超出特定洗脱区域的标定曲线拟合是不适用的。如果这种残差分布不能用实验室使用的回归模式(见附录 C)修正,可以预计试验结果会存在较大误差,应在试验报告中注明。

由测定点的方法得到的标定曲线和由自动拟合绘制的标定曲线以及由许多相联的直线和无补偿齿条状算法绘制的标定曲线不必进行残差分布的测定。采用这些方法时,必须采取其他方法确保计算用的标定曲线不包括实际上不可能存在的面积,例如有正斜率的区域。

8 取样

按 ISO 15528 的规定,在待试样品中取出有代表性的试样。按 ISO 1513 的规定,检查和制备每一个试样。

9 试验的准备

9.1 注射溶液的制备

称取等分的聚合物样品并溶解在洗脱剂中(见第 6 章),该洗脱剂与色谱仪贮液罐中用于分析试样的洗脱剂相同,溶液于室温下保存。

注射溶液的浓度不是一个固定值,取决于所用色谱柱的总容积及注射体积,详见第 10 章。

在室温下摇晃溶液以确保完全溶解并成均一相,对于平均分子量小于 700 000 g/mol 的聚合物,可以使用磁力搅拌器使其溶解。不允许使用超声波,因为它会使聚合物有降解的可能,也应避免使用加热的方法。对特殊样品例如 PVC,应在试验报告中注明理由。

通常称取的聚合物试样应不含溶剂。如果试样含有溶剂并且是敏感的,能使用具有原始浓度的原始溶液,或者在称量前于室温下小心地真空浓缩。原始溶液中聚合物的含量应单独测定,使用的方法应在试验报告中注明。如果这类试样给出了溶剂和聚合物的重迭峰,那么分析应限定在未受影响的色谱峰区域,并在试验报告中说明以分子量表示的分析极限。对几个样品进行分析和比对时,对每种情况选择的分析极限应相同。

利用合适的方法如超高速离心,过滤或膜渗透法除去注射溶液中的不溶杂质,例如颜料、填料和高抗冲组分。即使肉眼看上去溶液是清澈的,仍建议使用 $2\ \mu\text{m}\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 孔径的膜过滤。这些操作以及为保证注射溶液浓度保持不变所采取的措施,应在试验报告中注明。

如果样品中含有不溶的聚合物颗粒,例如微凝胶体,试验报告中应明确指出 GPC 结果仅是可溶解组分的测定结果,并且应描述这种样品的外观。

注射溶液宜在 48 h 内使用。

9.2 仪器的准备

仪器应在第 10 章给出的条件下运行。首先泵入洗脱剂通过整个仪器,直至检测器噪声水平降至最低,最好低于 5.7 的规定,基线条件能保持在 7.5 的要求内,从该时间点开始可以进行分析,如有必要可以进行对比分析。

10 分析条件

注射样品溶液的浓度应在 $0.1\ \text{g/L}\sim 5.0\ \text{g/L}$ 之间。

注射体积应与所用色谱柱相匹配,对一根 $300\ \text{mm}\times 7.8\ \text{mm}$ 的色谱柱(相关色谱柱的注射体积见附录 A)注射体积应不超过 $100\ \mu\text{L}$,总注射体积不应超过 $250\ \mu\text{L}$ 。

具有窄分子量分布和高分子量的聚合物,其保留体积对注入的聚合物量是非常敏感的。如果有个别的样品出现不规则的峰形,应将注射溶液的浓度减半重做,直至 M_w 计算值的有效变化低于 5%。

如果个别的聚合物样品因检测器响应因子不合适而需要较大的注射量时,应在试验报告中注明。

每个样品应注射多次,注射次数应在试验报告中注明,最后两次注射应逐个分析,结果也逐个表示,它们在注射顺序中的位置应可以识别。

当不同实验室计划进行比对时,至少应对分别制备的两份试样溶液进行注射测试。

按 5.5 中叙述的表示注射聚合物与柱填料之间相互吸附作用的观测结果应在试验报告中注明。

11 数据采集和分析

11.1 总则

电子数据采集系统记录色谱图。数据记录从所用柱体系的分析极限前的那一点(见 11.2.3)开始持续至最后的系统峰洗脱出,曲线回到基线时为止。

测量的数据点应是等间距的,对使用的标定曲线每十进位的分子量范围内至少应有 20 个测量点,并且对要分析的峰至少应包含 25 个这样的测量点。

扣除基线后最低检测值与色谱图中最高峰检测器信号的动态范围至少应为 1:500。

试样和标定分析得到的原始数据应保存至少一年以便必要时可重新分析。

11.2 由原始数据获得的净色谱图的计算

11.2.1 基线的确定

在分析极限之前的区域与最后的杂质峰出完后的区域,即在一个理想的 GPC 分离过程中不出现洗脱物的区域,检测器零信号(即基线)应为一条直线。

在占总分析时间至少 10% 的时间内基线与检测器的信号在这些区域内应相符,否则分析结果不合适而应舍弃。如果在该区域内测定的基线偏差能观察到,测定结果也应舍弃。偏差的计算可在这样确定的基线区域内各点上进行。

在同一时间内,每一个原始数据点和内插基线点之间做出的曲线差异或在低分子与高分子截止点间的体积差异,将在下面涉及净色谱图部分讨论。

11.2.2 测量值和净色谱图的修正

本标准未规定原始数据或净色谱图的调整或修正,例如峰加宽效应的消除,浓度变化的修正等。

只有在平滑测量值,例如不超过 5 个相邻点得到的数值平均以及间接测量值平滑,例如为了压缩数据用内插法得到的数值,或者以匹配点计算的数值和修正曲线矩阵计算的数值才允许修正;对一个点进行的必要补偿计算必须限制在小于 0.25 lgM 单位的间隔内,对数据的所有这种处理方法应在试验报告中清晰地记录。

除了 13.3 g) 中的数据以外,允许取重复分析的几个数据的平均值或平均分布曲线,例如色谱图的叠加或平均分子量的平均值。应完整的描述所采用的方法,测定并列标准偏差。

11.2.3 分析极限

开始分析之前,应注入实际使用的流动相溶剂,测定系统或溶剂峰开始洗出的那一点,该点是色谱图低分子量的端点。对应于该点的淋洗体积是低分子量的分析极限,其值与从标定曲线上读取的相应分子量数值应在试验报告中列出。

如果谱图上显示样品峰峰尾延伸至杂质峰区域内,就不能按照本标准规定的方法进行分析而应舍弃。

11.3 平均值的计算

按 11.1 中规定的一定间隔的测量点计算平均值,可用求和代替通常使用的积分法,谱图曲线可用一系列间隔来表示。

以每个间隔的中点作为单个测量点,并且在标定曲线第 i 个测量点测得的分子量可适用于第 i 个间隔区间的整个宽度。

假设所有测量点是等间距的,下面所列的所有公式中,间隔宽度相互抵消,间隔面积可直接由测量的纵坐标代替,例如对第*i*个间隔区间用 h_i 表示。

按下列公式计算平均分子量:

$$\text{数均分子量 } M_n = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} h_i}{\sum_{i=1}^{i=n} h_i / M_i} \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{重均分子量 } M_w = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} h_i \times M_i}{\sum_{i=1}^{i=n} h_i} \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{Z 均分子量 } M_z = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} h_i \times M_i^2}{\sum_{i=1}^{i=n} h_i \times M_i} \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{(Z+1) 均分子量 } M_{z+1} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} h_i \times M_i^3}{\sum_{i=1}^{i=n} h_i \times M_i^2} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

h 色谱图的高度;

M_i ——物质 i 的分子量。

多分散系数 D 定义为 M_w 与 M_n 的比值。由于未对峰加宽进行修正,多分散系数用下标 GPC 标注,即:

$$D = \left(\frac{M_w}{M_n} \right)_{\text{GPC}}$$

便于与用绝对方法测得的分子量计算的多分散系数相区别。

M_p 是净色谱图上最大峰高 H 处间隔的分子量。

这些平均值的重复性可用重复分析的标准偏差来表示,也可用该 GPC 仪器以前测得的数值表示。

按式(9)计算粘均分子量 M_v ,这样的计算没有意义:

$$M_v = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{i=n} h_i \times M_i^{\alpha}}{\sum_{i=1}^{i=n} h_i} \right\}^{1/\alpha} \dots\dots\dots (9)$$

除非样品和标定聚合物具有相同的结构或者在所用的洗脱剂中二者具有相同的 Mark-Houwink 指数 α 。

11.4 分布曲线的计算

累积质量分数分布曲线 $S(M)$ 是由归一化的间隔面积加和得到, $S(M)$ 应为低分子量分析极限与分布曲线和横坐标 M_i 相交点之间的所有面积的总和;

$$S(M_i) = \frac{\sum_{j=1}^{j=i} (h_{j-1} + h_j) / 2}{\sum_{j=1}^{j=n} h_j} \times 100 \dots\dots\dots (10)$$

式中:

$j=1$ 在曲线的低分子量端点, $j=n$ 在曲线的高分子量端点。

微分分布曲线 $W(M)$ 的形状取决于选择的横坐标。分子量 W 与 $\lg M$ 的相对频率的曲线, 要求按下列公式之一由净色谱图的横坐标 V_e 或 t_R 值计算 W :

$$W(\lg M_i) = (-1) \frac{h_i}{\sum_{j=1}^{j=n} h_j} \times \left(\frac{dV_e}{d \lg M} \right)_i \quad \dots\dots\dots (11)$$

或

$$W(\lg M_i) = (-1) \frac{h_i}{\sum_{j=1}^{j=n} h_j} \times \left(\frac{dt_R}{d \lg M} \right)_i \quad \dots\dots\dots (12)$$

即: 归一化的色谱图高度乘以修正曲线一阶导数的负倒数。

12 精密度

12.1 总则

本方法的精密度由几个循环试验测得(详见附录 C)。

如果个别样品以非理想的方式与柱填料表面相互作用(如 5.5 所述), 那么标准偏差能增大至给定值的数倍。

12.2 重复性

根据 ISO 5725-1 的方法, 重复性是在尽可能恒定的试验条件下, 即在同一个地点(同一个实验室)由同一个操作者用同一台仪器在短的时间间隔内按照相同的测试方法进行试验得到的一组试验结果的精密度。下列的重复性标准偏差 σ_r 是以测量值的百分数表示:

M_n :	$\sigma_r = 3\%$
M_w :	$\sigma_r = 2\%$
M_z :	$\sigma_r = 3\%$
M_w/M_n :	$\sigma_r = 3\%$
M_p :	$\sigma_r = 2\%$

12.3 再现性

根据 ISO 5725-1 的方法, 再现性是在可比较的条件下, 即在不同的实验室由不同的操作者使用不同的设备, 但按照相同的测试方法对同一个试样进行试验得到的一组试验结果的精密度。对 M_n 和 M_w 等参数的再现性标准偏差 σ_R (在 12.2 中涉及), 平均高于重复性标准偏差 σ_r 的 5 倍。

由所有实验室对一条平均分布曲线在不同区域计算得到的再现性标准偏差 σ_R 值如下所列:

0%~10%低分子量区域:	$\sigma_R = 50\%$
10%~90%区域:	$\sigma_R = 11\%$
90%~100%高分子量区域:	$\sigma_R = 38\%$

如上所示重复性标准偏差 σ_r 数值之间较大的差异表明各实验室通过商定本标准目前尚未包含的其他细节使其统一, 可以改进结果的可比性。

各个实验室间测量结果不同的主要原因是对高低分子量组分色谱图拖尾峰的估算方法不同所致。因此要特别注意 11.2.3 第一段及 11.2.1 的规定, 尤其是在计算机上手动或自动绘制基线和确定分析极限时。

13 试验报告

13.1 总则

试验报告应包括本标准涉及的信息以及 13.2 和 13.3 要求列出的数据(在相同的测试条件下对一系列样品进行分析,仅需列出一次 13.2 中要求的数据)。以(*)号标识的条款应在实验室内记录,不必在试验报告中说明。

13.2 仪器设备的基本数据

13.2.1 所用仪器的数据

- a) 洗脱剂贮液罐、惰性气体和洗脱剂的脱气,洗脱剂中加入的任何添加剂的说明;
- * b) 泵;
- * c) 注射系统;
- d) 色谱柱(制造商、填料、孔径、分离范围、数量、尺寸以及使用组合柱时所用色谱柱的顺序);
- e) 按 11.2.3 测量的低分子量分析极限;
- * f) 所用组合柱单位柱长的理论塔板数,塔板数峰的不对称因子;按 5.5 b)测量的待测样品在最大峰面积处的分离性能;
- g) 柱温;
- * h) 恒温方法;
- * i) 检测器(测量原理、类型、池体积);
- * j) 数据采集以及分析的硬件和软件(制造商、型号、版本号)。

13.2.2 标定

- * a) 采用标定曲线拟合法求得测量值的完整叙述;
- * b) 这种拟合法的典型精密度数据的特性,例如误差的平方和,相关系数,单次测量的平均误差;
- * c) 任何假定:例如标定曲线的外延,在齿条状曲线上的极限限定和附加交点,单次数值的加权;
- * d) 绘制标定曲线使用的数据,对每个标定点列表给出下列数据:
 - 所用标准物质的名称和批号;
 - 标准物质的生产商;
 - 生产商给出的 M_p 、 M_n 、 M_w 和 M_w/M_n 的特性数值或这些数据其后的测量值以及采用的测量方法的详细说明;
 - 注射溶液的浓度,单位为克每升(g/L);
 - 注射体积,单位为微升(μL);
 - 用于标定的 M_p 数值;
 - 峰最大值处的洗脱体积 V_r 或调整的保留时间 t_R ;
 - 由峰最大值处计算得到的 M_p 数值;
 - 按下式计算的百分误差:

$$\frac{M_{p,校正值} - M_{p,计算值}}{M_{p,校正值}} \times 100$$

13.2.3 分析

- * a) 以时间为基础进行分析时,为了保证标定与样品分析期间流速的稳定性和重复性所采取措

施的描述(修正的方法、标准物质、自动或手动测量等);

- b) 不完整分析的聚合物峰、分析极限;
- c) 说明直接或间接实施的平滑程序;
- * d) 说明重复分析的迭加数据(如果进行了操作的话)。

13.3 样品的特殊数据

- a) 待试样品的描述(名称、批号、生产日期);
- b) 样品的类型;
- * c) 测定不挥发组分的结果(如果进行了测定);
- d) 试样的制备(预处理、称量方式、溶解过程、注射溶液的提纯方法);
- e) 观察到的试样中任何不溶组分;
- f) 分析参数:注射体积、单位为微升(μL)、注射溶液的浓度、单位为克每升(g/L);
- g) 试验结果:

对测量的每个色谱图分别列出分子量平均值 M_n 、 M_w 、 $(M_w/M_n)_{\text{GPC}}$, 并根据情况选择性地列出 M_z 、 M_{z-1} 、 M_p 或 M_v 。如果已计算出 M_v , 需列出采用的 Mark-Houwink 系数。如果已知所用 GPC 仪器的重复性标准偏差也应列出, 便于研究特殊类别的聚合物。

如果样品中的聚合物不是 100% 的聚苯乙烯, 那么应对所有分析结果注明测得的分子量不是绝对分子量而是“聚苯乙烯... 等效分子量”。

附上以表或图表示的分布曲线(微分质量分数对 $\lg M$ 作图或累积质量分数对 $\lg M$ 作图)。

包括显示基线和分析极限的原始色谱图。

- h) 说明受其他因素影响对理想的 GPC 分离机理造成的重叠现象的任何观察结果;
- i) 偏离本标准规定的测试条件;
- j) 试验日期。

附录 A

(规范性附录)

不同尺寸色谱柱实验参数的换算

本标准规定的流速、注射体积、注射质量和池体积适用于 300 mm×7.8 mm 的色谱柱(称为参考柱)。如果柱体积与该数值不同,需要调整实验参数(见表 A.1)。

为了获得最佳的分离度,线流速应与参考柱相同。体积流速 F_1 (单位为毫升每分钟(mL/min))可按式(A.1)计算:

$$F_1 = F_2 \times \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^2 \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

F_2 参考柱的体积流速(=1 mL/min);

D_1 所用色谱柱的直径,单位为毫米(mm);

D_2 参考柱的直径(=7.8 mm)。

为了计算所需的洗脱体积、注射质量和池体积,应考虑孔穴体积。注射体积可按式(A.2)计算:

$$F_1 = F_2 \times \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^2 \times \frac{L_1}{L_2} \quad \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中:

L_1 所用色谱柱的长度,单位为厘米(cm);

L_2 参考柱的长度(=30 cm)。

表 A.1 不同尺寸色谱柱的实验参数

色谱柱的尺寸/ (mm×mm)	体积流速 F /(mL/min)	测定塔板数的 最大注射体积/ μL	测定塔板数的 最大注射质量/ μg	每根柱子对试样 的最大注射体积/ μL
50×20	6.25	20	20	100
300×8.0	1.0	20	20	100
300×7.8	1.0	20	20	100
150×7.8	1.0	10	10	50
250×4.6	0.35	10	10	50
250×4 ^a	0.25	5	5	25
250×3 ^a	0.15	3	3	15
250×2 ^a	0.05	1	1	5

^a 为了降低峰加宽效应,这种尺寸的色谱柱需要采用所用检测器中的微型池。

附录 B
(资料性附录)

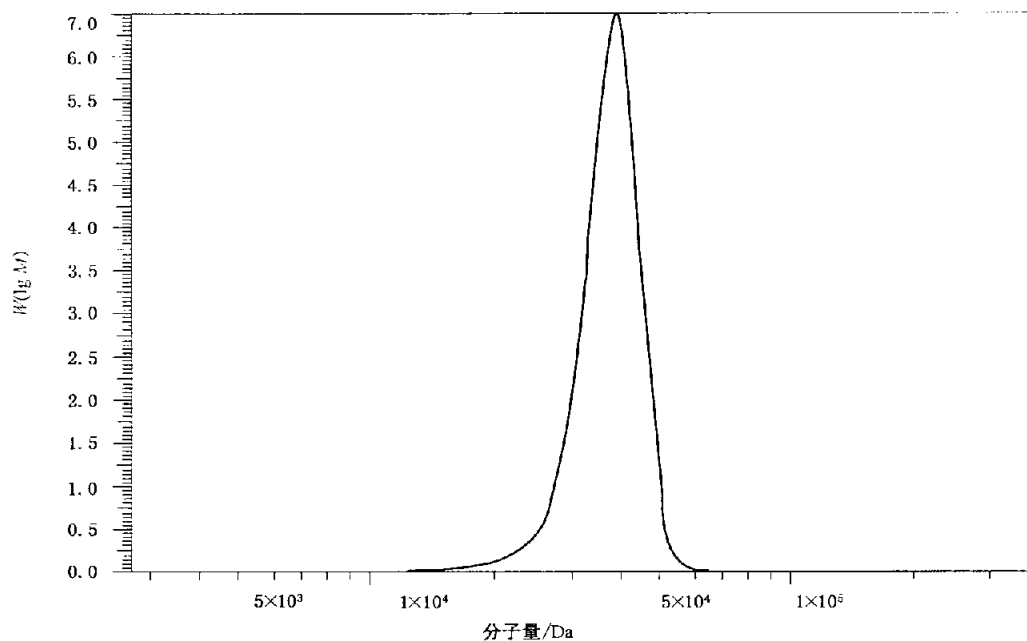
聚合物标准物质说明书的示例

质量保证书

聚合物类型:聚苯乙烯

批号:ps15057

分子量分布:



参数:

样品浓度:1.00 g/L

溶剂:THF

色谱柱:PSS SDV 5 μm 10e3 \AA /10e5 \AA /10e6 \AA

数据采集软件:PSS WINGPC 7

注射体积:20 μL

流速:1.00 mL/min

温度:25 $^{\circ}\text{C}$

操作者:A. N. Other

聚合物特性:

检测器	M_w /Da	M_n /Da	M_p /Da	$D(M_w/M_n)$
Shodex RI-71	37 600	36 500	39 200	1.03
M_w :重均分子量; M_n :数均分子量; M_p :最大峰处的分子量; D :多分散性。				

附 录 C
(资料性附录)
进一步的说明

关于第 1 章:范围

聚合物样品 M_w 数值 $>10^6$ g/mol 的 GPC 分析

本标准目前不适用于 M_w 数值大于 10^6 g/mol 的样品。为了避免注射溶液在第一根柱子中被稀释时粘滞指迹的干扰,高分子量样品的注射溶液必须稀释至约 0.03 g/L 的浓度。尽管如此,为了获得一个合适的检测器信号,可以将注射体积增加 2~3 倍。预计溶解分子量如此高的样品的过程将会更慢。

正常的洗脱剂流速必须由 1 mL/min 降低至 0.2 mL/min~0.3 mL/min,以避免样品受到剪切作用而降解。同理,通常推荐使用粗的柱填料,粒径为 20 μm ~36 μm 。

这些测量方面的要求可改善色谱柱、连接用的毛细管和检测器的温度控制。如果检测器仍给出一个相对弱的信号,应使用比正常测试更灵敏的检测器和数据采集设备。

如果不同实验室间计划对这类样品的 GPC 结果进行比对,必须商定测试条件。

关于第 4 章:原理

这里所述的 GPC 方法与用液相色谱法分析低分子量化合物方法的主要差异在于所使用的柱填料(见 5.5)以及标定和分析方法(见第 7 章和第 11 章)。

对尺寸为 x 的分子,保留或洗脱体积 $V_{r,x}$ 的关系按式(C.1)计算:

$$V_{r,x} = V_0 + K_x \times V_i \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

V_0 ——流动相在柱中填料颗粒间的体积,即空隙体积。

V_i ——可以通过的最大的内部体积,即填料的孔穴体积。

K_x ——尺寸为 x 的分子进入孔穴体积的比例。

K_x 和 $V_{r,x}$ 在规定的条件下仅是被分析分子线团大小的函数。

关于 5.5:色谱柱

在微分分布曲线上出现肩峰/次峰

如果试样的微分分子量分布曲线的侧面出现肩峰或次峰,这种特殊形状的色谱图不一定是该试样的属性,这样的结果也可能是由总孔穴体积或孔穴体积分布具有较大差别的组合柱引起。理论上这种变化表现为标定曲线是弯曲的,然而按照本标准的规定,每十进位 M 绘制点的数量,它可能很容易地被忽视。此外目前商品化的 GPC 分析软件中绘制标定曲线的数学函数通常不适用于这种不规则的类型。因此这种形状的色谱图在计算微分分子量分布曲线时仍保留为人工方式。

如果在特殊的情况下需要决定是否包括这种人工方式,建议按下面更严格的条件重复 GPC 分析:

使用单一类型填料填充的组合柱,其最佳分离范围延伸至约一个十进位的 M 上下有一个精确的洗脱范围,在该范围内,分离性能应比正常情况下式(2)中的要求更有效。“线性”柱(具有多于三个十进位的线性分离范围)因其在更窄的范围内分离性能更低,通常不适用于这种特殊情况。在相当规则的间隔区域,用至少 10 个数值确定该区域的二个十进位的标定曲线,标定曲线在该范围内应光滑,梯度恒定。在样品峰的整个范围内不需要对整个分离范围进行优化;出现在临界范围之外的异常现象,例如到达分

析或渗透极限,可以忽视,因为该区域在标准条件的分析中已研究过了。

柱填料表面与注入的聚合物试样间特殊的相互作用对 GPC 分离机理的干扰

在制备有机 GPC 柱填料时,悬浮聚合反应所需的一些辅助化学物质不可逆转地混入填料中,这些组分通常比已交联的基体聚合物更活泼,并能与同样活泼的官能团,例如样品中的羧基或氨基相互作用。

以二氧化硅为柱填料,其上的硅醇基团出现相似的现象。虽然可能改善这些填料的表面,但这种作用仅能降低而不可能完全消除。

这种相互作用可由下面的观测结果显示出来:

- 样品峰的尾部拖至溶剂和杂质峰以外;
- 聚合物峰的出现可一直推迟到杂质和溶剂峰处;
- 在紧接着的重复分析中,净色谱图的面积不能保持恒定,但变化是有规律的,通常是面积增大;
- 在紧接着的重复分析中,聚合物的峰位置不能保持恒定,但是位移是有规律,通常趋向于更小的洗脱体积;分析结果能给出有规律变化的分子量平均值;
- 前一次分析的不同化学结构试样的影响能在峰面积、峰位置和计算的结果中看到;
- 仅当注入量超过一定的数量时,峰面积与注射量成正比。

通常在进行了若干个调节分析后,立即重做色谱图,但存在分离是按照线团尺寸分布还是按照混合分离机理进行分离的不确定性。

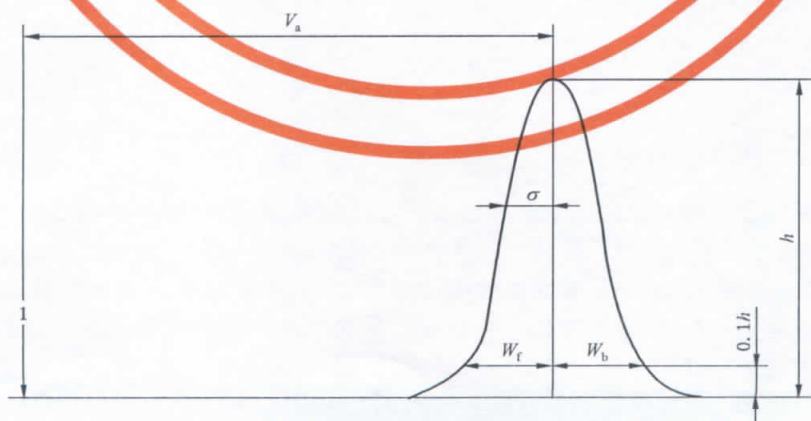
这种作用通常通过采取一系列措施可以避免或消除:

- 更换一根色谱柱或使用完全不同柱填料的色谱柱;
- 在洗脱剂中加入助剂,掩蔽柱填料或注射样品中的活性基团;
- 更换洗脱剂。

这些措施中有一些已超出了本标准的范围,因此若计划在不同的实验室研究这类聚合物,需要商定适宜的分析条件。

测定塔板数时选用的峰形

计算塔板数时的峰形应尽可能地对称,即 W_f/W_b 的比值应尽可能接近 1, W_f 和 W_b 是通过最大峰处垂直线 10% 峰高处前后各自的宽度(见图 C.1)。



$$A = \frac{W_f}{W_b}$$

关键词:

1 注射

图 C.1 色谱峰不对称因子 A 的测定

用半峰高法测定塔板数时不考虑峰的形状。但在实际应用中前伸峰或拖尾峰对组合柱的分离效率有相当大的影响。

本标准期望通过规定适宜的特性数据,使测量塔板数的峰形尽可能地对称,即没有前伸峰或拖尾峰。然而目前大多数的色谱柱制造商不能保证色谱柱的这种特性,因此这一要求仅能在随后的修订中实现。

分离性能

计算分离性能的数据与绘制标定曲线的数据相同,因此无需额外的测量。

关于 5.6: 柱温控制

柱温影响洗脱剂的粘性和压缩系数进而影响样品的分离,因此必须控制柱温。本标准规定的四氢呋喃(THF)洗脱剂不需要使用高温。

关于 5.7: 检测器

检测器连续地测量从柱子中洗脱出来的洗脱液中样品级分的浓度,并给出与浓度成正比的电信号。

为了避免已分离的样品级分重新混合,规定了检测池的最大体积(见 5.7 和附录 A)。

除了示差折光检测器外,具有相同灵敏度的检测器,例如,UV-滤光光度计和 UV 分光光度计也可以使用。表示浓度与检测器信号关系的响应因子取决于检测原理、分析方法和洗脱剂。如果分析的是共聚物或者是由化学性质不同或结构不同的聚合物形成的聚合物混合物,当样品中的组分变化时,分子的大小也随之变化,那么不同型号的检测器将会给出不同的色谱图。由于本标准不限于均聚物,因此规定单一类型的检测器很重要。式(3)中仅对响应作了一般性的要求,如果示差折光检测器对样品中的个别组分在整个范围内的响应很弱或者根本没有响应,可以使用不同型号的检测器或几个检测器的组合作为最终的检测手段。对本标准的任何偏离应该用响应因子来验证(示差折光检测器:比折光指数增量 v ; UV 检测器:吸光系数 ϵ)。

关于第 7 章: 仪器的校准

标定标准物质

目前使用的窄分子量分布的聚苯乙烯标准物质是由阴离子引发聚合制得的。在一端有丁基端基,因此同系列的第一个成员不是乙基苯而是己基苯,这正是本标准采用它作为标定曲线低分子量端点的原因所在。使用带有其他端基的聚苯乙烯标准物质,如两端为 H 原子(在这样的情况下乙苯是同系列的第一个成员)可能改变齐聚物范围内标定曲线的形状,因此本标准是不允许的。

关于 7.6: 绘制标定曲线

回归法绘制标定曲线

目前广泛采用包含洗脱体积 V_e 三次方的多项式公式:

$$\lg M = A_0 + A_1 \times V_e + A_2 \times V_e^2 + A_3 \times V_e^3 \quad \dots\dots\dots (C.2)$$

这些模型通常给出 7.5 中所述的非统计残数分布类型,虽然与随后的更高次方相加能改善标定曲线的适应性,但这也会导致出现无意义的最大值和最小值。已证明仅含有奇次方的公式更好,例如:

$$\lg M = A_0 + A_1 \times V_e + A_3 \times V_e^3 + A_5 \times V_e^5 + A_7 \times V_e^7 \quad \dots\dots\dots (C.3)$$

包含单个双曲线项的形式:

$$H_1/V_e \text{ 或 } H_2/V_e \text{ 或 } H_3 \times \lg[(H_4 - V_e)/V_e] \quad \dots\dots\dots (C.4)$$

上面列出的抛物线公式之一也是合适的, H_i 项代表用回归法调整的系数。另一种可能是使用减少

的参数数量,例如: $V_e - K_0$ 。作为自变量, K_0 。小于或等于分析极限的洗脱体积,直接替代了淋出体积 V_e 。

关于第 12 章:精密度

根据 ISO 5725-1 测定精密度的方法,在两次循环试验中对下列样品进行了分析:

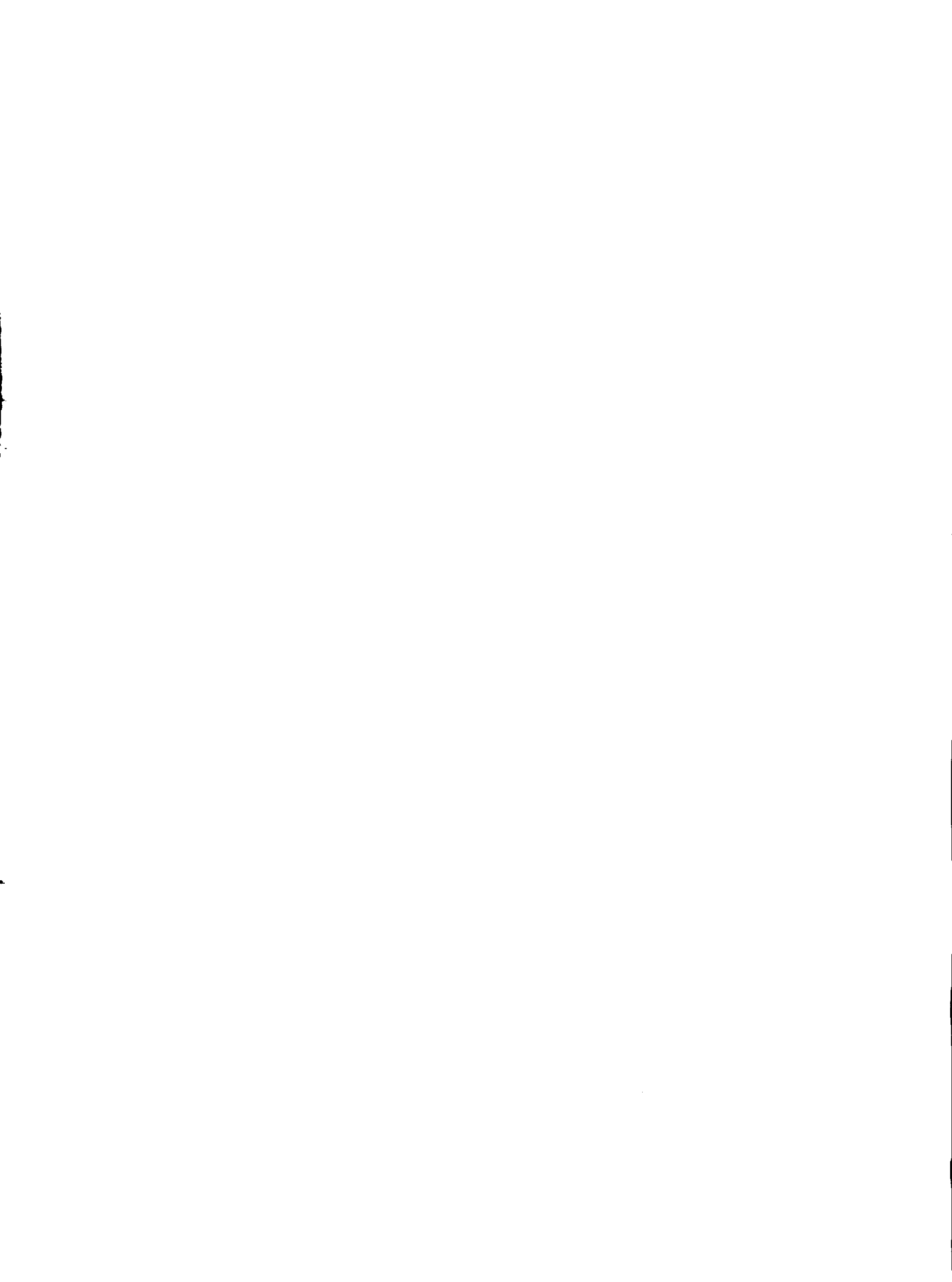
表 C. 1

样 品	M_w (聚苯乙烯等效分子量)/ (g/mol)	M_w/M_n	参与的实验室数量
聚苯乙烯	2 100	5	17
具有明显低分子侧链的聚苯乙烯	187 000	50	16
含-OH 基团的丙烯酸树脂	19 600	6	10
氯乙烯/顺丁烯二酸酯共聚物	56 000	37	10
醇酸树脂(酸值 13)	7 000	7	9
反式醇酸树脂(酸值 65)	8 700	12	10
三聚氰胺/甲醛树脂	3 400	6	10
苯酚酚醛树脂	2 900	9	9

在对所有样品的各个标准偏差平均时,是根据参与的实验室数量进行加权。通过一次 Nalimov 测试已预先排除了离群值。如果任何一个实验室对任何一个样品的 M 值有一个以上的离群值,那么该实验室测得的其他 M 和 M_w/M_n 数据也不能采用,如果离群值超过 5% 级分的三分之一,则样品的分布曲线也要舍弃。

参 考 文 献

- [1] Smith W. V. ,*Rubber Chem. & Technol.* ,45(1972) ,pp. 667-708 ,particularly p. 676
-



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
色漆和清漆用漆基 凝胶渗透色谱法(GPC)
用四氢呋喃做洗脱剂

GB/T 27810—2011/ISO 13885-1:2008

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.75 字数 41 千字
2012年5月第一版 2012年5月第一次印刷

*

书号: 155066·1-44837 定价 27.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 27810-2011