



中华人民共和国国家标准

GB/T 36214.1—2018/ISO 16014-1:2012

塑料 体积排除色谱法测定聚合物的 平均分子量和分子量分布 第 1 部分：通则

Plastics—Determination of average molecular mass and molecular mass
distribution of polymers using size-exclusion chromatography—
Part 1: General principles

(ISO 16014-1:2012, IDT)

2018-05-14 发布

2018-12-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

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 试剂	3
5.1 洗脱剂	3
5.2 评价色谱柱的试剂	3
5.3 分子量标样	3
5.4 流速标记试剂(内标)	3
5.5 添加剂	4
6 仪器	4
6.1 总则	4
6.2 洗脱剂贮槽	4
6.3 泵系统	5
6.4 进样器	5
6.5 色谱柱	5
6.6 检测器	7
6.7 管路	7
6.8 温度控制	7
6.9 记录和绘图	7
6.10 数据处理系统	7
6.11 其他部件	8
7 步骤	8
8 数据采集和处理	8
8.1 数据采集	8
8.2 数据评价和谐图校正	8
8.3 数据处理	8
9 结果表示	10
9.1 校正曲线	10
9.2 平均分子量的计算	11
9.3 分子量微分分布曲线	11
9.4 分子量积分分布曲线	12
10 精密度	13
11 试验报告	13

11.1 总则	13
11.2 仪器和测量参数	13
11.3 系统校正	13
11.4 校正曲线	13
11.5 结果	14
附录 A (资料性附录) 补充资料	15
附录 B (资料性附录) 窄分子量分布标样	16

前 言

GB/T 36214《塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布》分为 5 个部分：

- 第 1 部分：通则；
- 第 2 部分：普适校正法；
- 第 3 部分：低温法；
- 第 4 部分：高温法；
- 第 5 部分：光散射法。

本部分为 GB/T 36214 的第 1 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 ISO 16014-1:2012《塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第 1 部分：通则》。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国塑料标准化技术委员会 (SAC/TC 15) 归口。

本部分起草单位：广州质量监督检测研究院、中蓝晨光成都检测技术有限公司、中国蓝星(集团)股份有限公司、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、北京普立泰科仪器有限公司。

本部分主要起草人：王万卷、潘永红、王琰、彭斌、王莉、张林、罗晓霞、徐菁、何国山、义建军、田莉娟、陈敏剑。

塑料 体积排除色谱法测定聚合物的 平均分子量和分子量分布 第1部分:通则

1 范围

GB/T 36214 的本部分规定了使用体积排除色谱法(SEC)测定聚合物平均分子量和分子量分布的通用方法。平均分子量和分子量分布是由校正曲线计算得到的。该校正曲线或由 GB/T 36214.2~GB/T 36214.4 描述的 SEC 技术之一的聚合物标样计算得到,或由 GB/T 36214.5 描述的配备光散射检测器的体积排除色谱(SEC-LS)的绝对分子量数据计算得到。

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。

GB/T 36214.2—2018 塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第2部分:普适校正法(ISO 16014-2:2012, IDT)

GB/T 36214.5—2018 塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第5部分:光散射法(ISO 16014-5:2012, IDT)

ISO 472 塑料 术语及其定义(Plastics—Vocabulary)

ISO 16014-3 塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第3部分:低温法(Plastics—Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography—Part 3: Low-temperature method)

ISO 16014-4 塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第4部分:高温法(Plastics—Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography—Part 4: High-temperature method)

3 术语和定义

ISO 472 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

体积排除色谱 size-exclusion chromatography; SEC

以所具有孔的尺寸相似于被分离分子的尺寸,非吸收多孔材料填充的柱中洗脱的分子的流体力学体积为分离基础的一种液相色谱。

注:只有当非吸收多孔填充材料是凝胶时,才宜使用凝胶渗透色谱(GPC)这个术语;然而,体积排除色谱(SEC)术语是优先使用的。

3.2

光散射检测 light-scattering detection

LS 检测

一种通过测量溶液中聚合物分子的光散射来测定其质量或尺寸的技术。

3.3

分子量 molecular mass M

构成该分子的所有原子质量的总和。

3.4

平均分子量 average molecular mass

4 种平均分子量是由以下方程定义的。式中 N_i 是分子量为 M_i 的第 i 组分的分子数, α 是马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)方程的指数。

3.4.1

数均分子量 number-average molecular mass M_n

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \dots\dots\dots (1)$$

3.4.2

重均分子量 mass-average molecular mass M_w

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i)} \dots\dots\dots (2)$$

3.4.3

z-均分子量 z-average molecular mass M_z

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^3)}{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^2)} \dots\dots\dots (3)$$

3.4.4

黏均分子量 viscosity-average molecular mass M_v

$$M_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^{\alpha+1})}{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i)} \right]^{1/\alpha} \dots\dots\dots (4)$$

4 原理

聚合物样品溶解在适宜的溶剂中配制成稀溶液,将该溶液注入到流动相并进入具有相似或不同孔径的多孔非吸收小颗粒填充材料的 SEC 柱上。当聚合物样品通过柱子时,聚合物分子由于它们的分子质量不同或更精确地说,由于它们的分子尺寸(即流体力学体积)不同而彼此分离。在 SEC 中,体积较大的分子不能进入这些孔,因此它们很快被洗脱;而较小的分子能够进入这些孔,从而较慢地从柱子中

洗脱。洗脱剂中聚合物的浓度,被浓度响应检测器(若使用 SEC-LS 时则配置光散射检测器)连续地检测,从而给出一个 SEC 谱图。

在 GB/T 36214.2~GB/T 36214.4 描述的 SEC 技术中,在 SEC 谱图上的任意洗脱时间对应的分子量根据具有窄分子量分布的参考聚合物标样构建的校正曲线确定。在 GB/T 36214.5 描述的 SEC-LS 技术中,校正曲线是由配备光散射检测器的体积排除色谱(SEC-LS)的绝对分子量数据计算得到。未知聚合物样品的平均分子量和分子量分布是由 SEC 谱图上的各个洗脱时间对应的分子量和浓度数据计算得到。

5 试剂

5.1 洗脱剂

SEC 洗脱剂的纯度要求随应用而不同,但是一般要求溶剂中无颗粒物质和不含有和聚合物反应或干扰聚合物检测的物质。可使用抗氧化剂、盐等添加剂,以防止洗脱剂降解、聚合物分子聚集、聚合物吸附于填充材料上,或用于其他目的。混合洗脱剂也可以用于 GB/T 36214.2~GB/T 36214.4 描述的 SEC 技术中,以便改善溶解度和折光指数,或降低流动相的成本。然而混合洗脱剂不能用于 SEC-LS 测量,因为聚合物会选择性地吸收洗脱剂混合物中的组分,从而导致错误的结果。

5.2 评价色谱柱的试剂

能够用于测定理论塔板数、不对称因子和色谱柱的分辨因子的低分子量化合物。

5.3 分子量标样

GB/T 36214.2~GB/T 36214.4 描述的试验方法不是绝对方法,而是一个相对方法。因此要求建立校正曲线,以便从 SEC 谱图计算平均分子量和分子量分布。校正曲线是通过使用具有窄分子量分布的已知分子量的标样得到的。标样的 M_w 和/或 M_n 的值是由绝对方法测得,例如光散射、膜渗透法、蒸汽压渗透法、超离心法或端基分析法等。多分散性 M_w/M_n 是由 M_w 的绝对值除以 M_n 的绝对值计算得到。聚合物标样的多分散性应在以下的范围内:

$$\begin{array}{ll} M_p < 2 \times 10^3 & M_w/M_n < 1.20 \\ 2 \times 10^3 \leq M_p < 10^5 & M_w/M_n < 1.10 \\ 10^5 \leq M_p & M_w/M_n < 1.20 \end{array}$$

式中:

M_w ——重均分子量;

M_n ——数均分子量;

M_p ——最大峰值的分子量。

M_p 可以使用式(5)计算:

$$M_p = (M_n \times M_w)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

注:某些市售的分子量标样只给出了 M_w 和 M_n 的值,而没有给出 M_p 的值。在这种情况下,当聚合物样品的分子量分布呈对数正态分布时,可用式(5)计算得到 M_p 的值。

某些市售的分子量标样例子参见附录 B。

因为 SEC-LS(见 GB/T 36214.5)是绝对方法,所以该方法无需使用分子量标样。

5.4 流速标记试剂(内标)

低分子量化合物用于监测洗脱时间的准确性,也就是评价这些数据是否在规定的范围内。

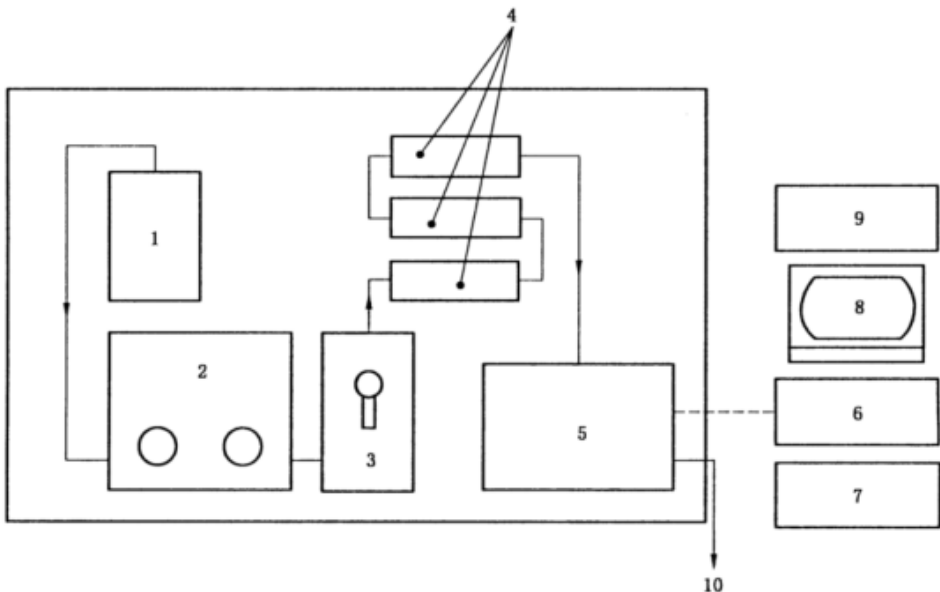
5.5 添加剂

可在洗脱剂中加入添加剂,以便改进 SEC 性能和避免样品降解等。

6 仪器

6.1 总则

SEC 系统的示意图见图 1。其基本组成部分包括洗脱剂贮槽、泵系统、注射器、色谱柱、检测器、连接管、温度控制系统和数据处理系统。对 SEC-LS 测量设备来说,光散射检测器即分子量响应检测器是联用到常规(浓度响应)检测器上。任何能满足本方法要求的光散射检测器均可使用。



- 说明:
- 1 ——洗脱剂贮槽;
 - 2 ——泵;
 - 3 ——进样器;
 - 4 ——色谱柱;
 - 5 ——检测器;
 - 6 ——计算机;
 - 7 ——记录仪;
 - 8 ——显示器;
 - 9 ——绘图仪;
 - 10——废液出口。

图 1 SEC 系统示意图

6.2 洗脱剂贮槽

洗脱剂贮槽宜具有能贮存足够进行色谱柱校正和 SEC 测量要求的洗脱剂量的容量。洗脱剂中溶解的空气应当在使用前通过脱气机脱气,或放在超声浴中进行脱气,又或在贮槽和泵之间使用真空脱气。洗脱剂中的颗粒可以通过滤膜过滤除去。值得注意的是除了鼓泡惰性气体通过洗脱剂以外,使用该惰性气体排空洗脱剂的上部空气,并且遮盖贮槽避免光照。

6.3 泵系统

SEC 要求以恒定的、无脉冲的洗脱剂通过色谱柱。对于约 8 mm 内径的色谱柱,流速宜为约 $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。SEC 系统流速精确度应在 $\pm 0.3\%$ 的范围内。对于高分子量和/或剪切敏感的聚合物和黏稠的洗脱剂,推荐使用较低的流速。为保持流速恒定,对泵系统温度控制应该提供至少 $\pm 1^\circ\text{C}$ 的稳定性。

应使用内标,或者通过使用一个直接方法,例如使用体积或质量测量(参见附录 A 中 A.2)经常地监测流速和校正明显偏离的流速。在 GB/T 36214.2~GB/T 36214.4 描述的方法中,不规定流动速度值的数据,因为该方法是相对方法,试验的结果是从分子量标样测量所得的校正曲线计算得到的。

6.4 进样器

除了具有一个洗脱旁路以外,进样器还应能够保持样品溶液和把样品溶液输进色谱柱内部,而且具有最小的峰展宽和最小的压力变化。

为了保持要求的流速准确性,进样系统应配置温度控制装置或精密的空调。

6.5 色谱柱

6.5.1 总则

色谱柱的功能是根据样品分子的不同体积(质量)分离样品分子。色谱柱通常是由具有末端接套头、过滤器和多孔填充材料的不锈钢管组成。有关柱子的长度、直径或填充材料的颗粒尺寸值不作限制。

6.5.2 理论塔板数的测定

使用低分子量化合物,例如乙苯,以便得到一个峰(见图 2)和从式(6)或式(7)计算这套色谱柱的理论塔板数 N 。

$$N = 5.54 \times (t_e/W_{1/2})^2 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$N = 16 \times (t_e/W)^2 \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

t_e ——最高峰的保留时间;

$W_{1/2}$ ——半峰宽;

W ——峰的两个正切线和基线之间的截距差。

理论塔板数的要求在 ISO 16014-3 和 ISO 16014-4 中作出了规定。

6.5.3 分辨因子的测定

色谱柱组的分辨因子 R 能够通过使用校正曲线(见 9.1 和图 5)和一个具有窄分子量分布并洗脱时间接近样品峰的峰顶位置标样(见 5.3 和图 3),根据式(8)计算得到:

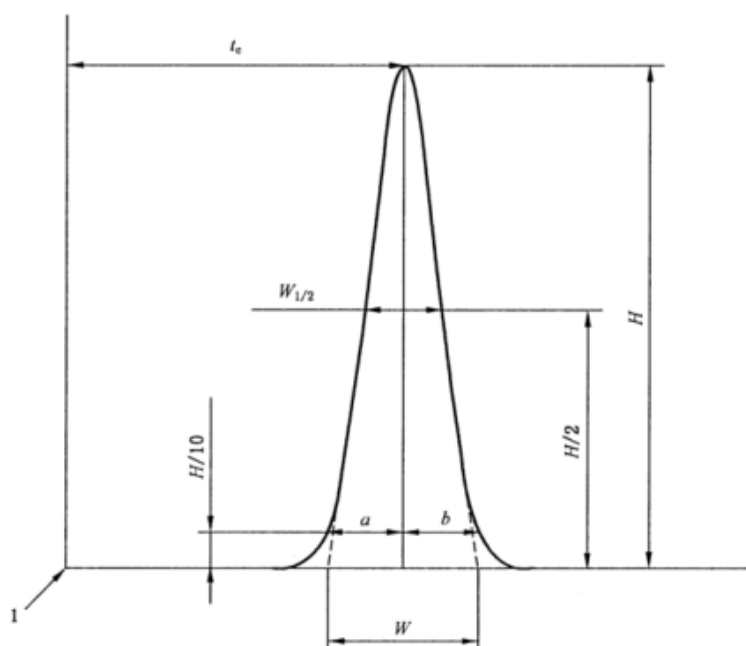
$$R = -1/(D \times W_{\text{STD}}) \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

D ——校正曲线在相应样品峰峰顶的斜率;

W_{STD} ——分子量标样在基线上的峰宽。

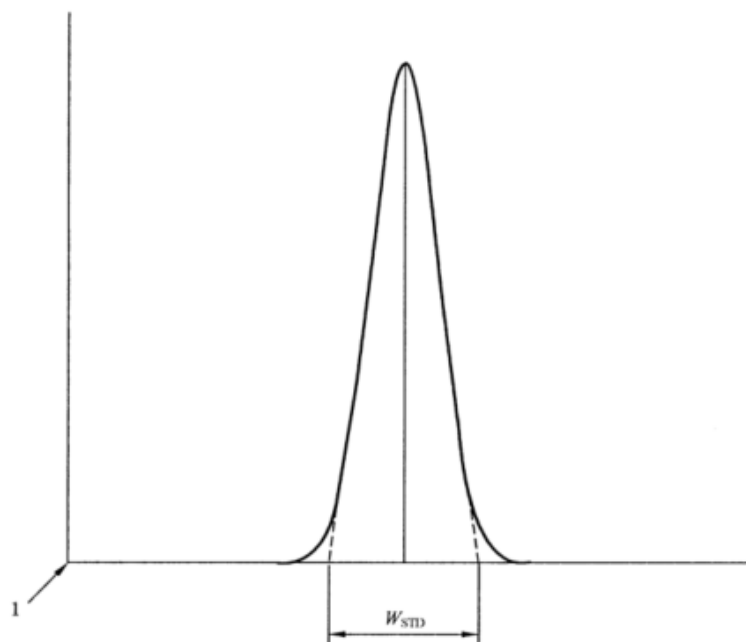
分辨因子的要求在 ISO 16014-3 和 ISO 16014-4 中作出了规定。



说明:

1——进样。

图 2 低分子量化合物的 SEC 谱图



说明:

1——进样。

图 3 窄分子量分布标样的 SEC 谱图

6.5.4 不对称因子的测定

色谱柱不对称因子 A_s 可利用低分子量化合物(如乙苯)产生的峰(见图 2)的数据根据式(9)计算得到:

$$A_s = (a + b) / (2 \times a) \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中:

A_s —— 不对称因子;

a —— 在 10% 峰高处得到的前半峰宽;

b —— 在 10% 峰高处得到的后半峰宽。

不对称因子的要求在 ISO 16014-3 和 ISO 16014-4 中作出了规定。

6.6 检测器

检测器用于连续地监测从柱中洗脱出的聚合物的浓度。有几种市售的浓度敏感型检测器,例如示差折光检测器、紫外光/可见光检测器、红外检测器和荧光检测器。而 SEC-LS 设备则是使用光散射检测器与 SEC 系统直接联用。

流动池的体积应当足够的小,以便保持从色谱柱分离出来的聚合物的窄分子量分布和保持在 6.5.2 和 6.5.3 中确定的色谱柱的总理论塔板数和分辨因子。

在 GB/T 36214.2~GB/T 36214.4 使用的浓度敏感型检测器的灵敏度应能检测出 10^{-8} 的折光指数或 10^{-4} 的紫外吸收信号的差异。信噪比通常应大于 200,尽管低的信噪比有利于宽分子量分布样品或超高分子量样品在低浓度情况下的测量。然而,在该情况中,为保证适宜的最大灵敏度水平,信噪比仍应大于 20。每小时信号的漂移应当少于 10% 峰高。LS 检测器的灵敏度未作规定,是因为随着检测器类型和试验条件的不同,其变化较大。

注:许多共聚物具有不同的分子组成,可能会导致使用 UV、RI 和 LS 等检测器检测时出现问题。GB/T 36214.1~GB/T 36214.4 描述的 SEC 方法是相对方法,适用于这些共聚物。而 SEC-LS(见 GB/T 36214.5)不适用于这些分子组成不同的共聚物(参见附录 A 中 A.1)。

6.7 管路

用于连接样品进样器到第一根色谱柱的管子、色谱柱相互连接的管路(包括管件长度)和最后色谱柱到检测器的管路,其内径应当尽可能地小、长度尽可能地短,以避免被分离的组分重新混合,并保证满足 6.5.1 中规定的性能要求。从进样器到检测器使用的管路的内径应小于或等于 0.05 cm。应当注意不要使用内径太小的管路,以避免聚合物链断裂和引起检测池的扰动。

6.8 温度控制

色谱柱、泵系统、进样系统和管路的温度控制系统应当保持恒定在每个部件相应的条款中叙述的窄的温度范围内。对于检测器,温度应控制到满足 SEC 的性能要求。

6.9 记录和绘图

应清晰地记录并绘制 SEC 曲线,以便评价峰高、基线水平、信号漂移和峰分离等参数是否适宜于数据处理。

6.10 数据处理系统

数据处理系统能够采集数据,生成校正曲线,计算出所要求的分子量和分子量分布并显示适宜的数据和/或要求的图谱。这一系统应按照本系列标准收集、分析和报告数据。

要求实时生成 SEC 或 SEC-LS 色谱图,但这些数据也可储存,为后续的脱机处理使用。

6.11 其他部件

除了上述部件外,需要时还可使用柱保护过滤器、压力监测器、脉冲阻尼减震器或其他相关部件。

7 步骤

试验步骤包括组建 SEC 或 SEC-LS 仪器、建立数据采集和数据处理系统、制备分子量标样溶液、试验溶液和测定色谱柱性能的溶液、过滤溶液并进样。

详细步骤在 GB/T 36214 系列的相关部分中作出规定。

8 数据采集和处理

8.1 数据采集

数据采集应从样品洗脱开始到样品峰结束,或直到信号下降到基线时为止。数据点或读出值的数量应每 10 个分子量不少于 50 个。应注意使用足够的数据点以便提供准确的峰面积和峰顶洗脱时间,以及准确的分子量分布曲线从而从该曲线得到准确的平均分子量。

8.2 数据评价和谱图校正

每次运行时应监测 SEC 图谱,以确保内标的洗脱时间的误差或洗脱剂的体积或质量的误差在校正值的 $\pm 0.3\%$ 范围内。

如果这个误差超出 $\pm 0.3\%$ 的范围,那么这个数据应被舍弃,并进行重复测量。不要求进行峰展宽校正。

注:洗脱时间和洗脱体积/质量的监测方法参见附录 A 的 A.2。

8.3 数据处理

8.3.1 基线的确定

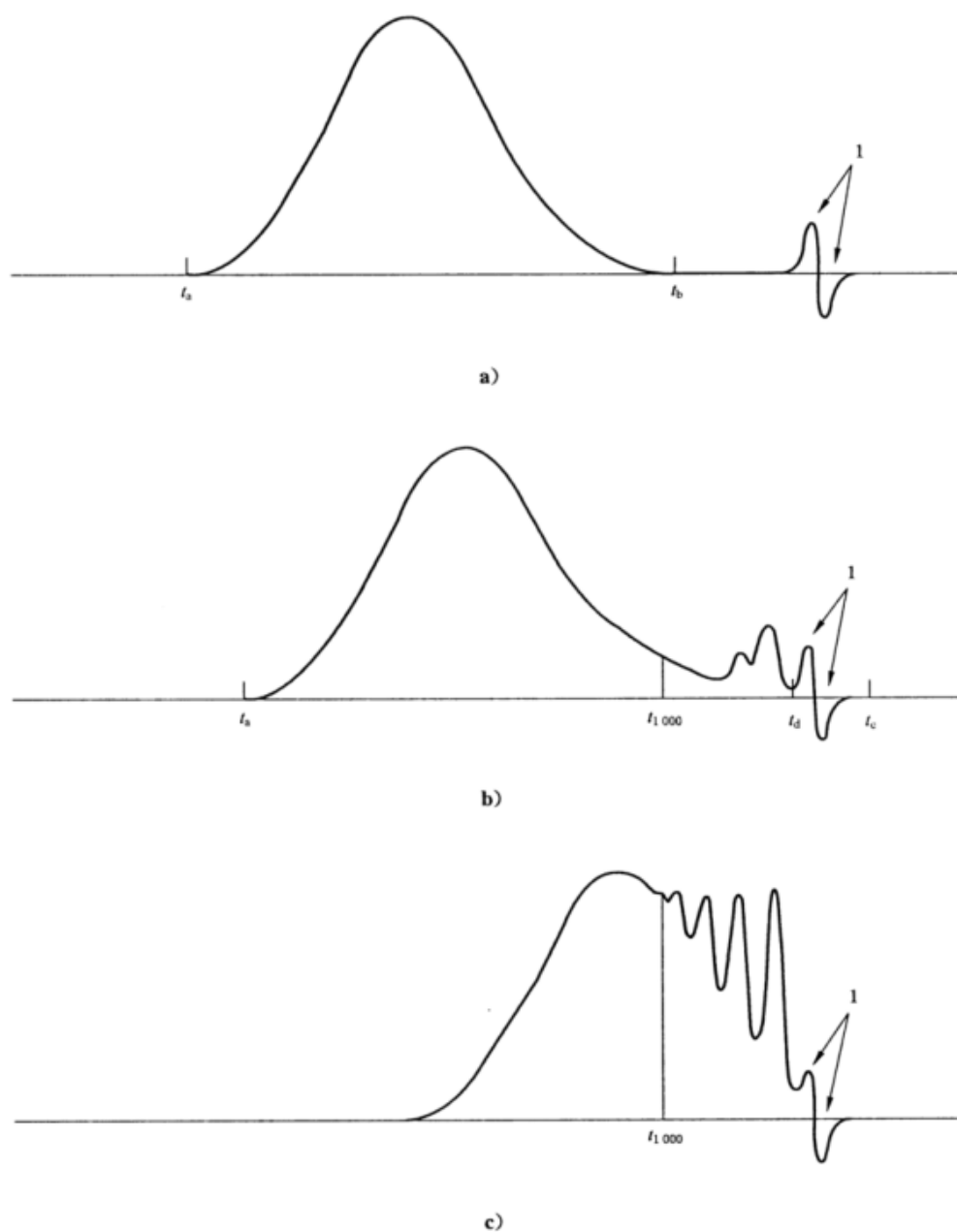
如果检测器的信号落在系统峰之前的基线上,如图 4a)所示,则应假设基线为从 t_a 到 t_b 的直线。

如果检测器的信号落在系统峰之前而没有回到基线,如图 4b)所示,则应假设基线为样品正好开始洗脱前 t_a 到系统峰正好洗脱后 t_c 的直线。

SEC-LS 色谱的基线与 GB/T 36214.2~GB/T 36214.4 描述的使用其中一种 SEC 方法获得色谱的方式相同,即一条连接样品洗脱点和基线恢复点的直线。一般情况下,在确定基线之前,通过消除尖峰噪声和平滑基线以消除短期噪声。

8.3.2 计算范围的确定

如果该样品不含有分子量小于 1 000 的组分,如图 4a)所示,则应用基线上的点 t_a 和点 t_b 之间的范围进行计算。



说明:

1——系统峰。

图4 典型的 SEC 曲线

如果样品含有分子量小于 1 000 的组分,而且这些低分子量组分的含量小于总聚合物峰面积的 30%,如图 4b)所示,则应用以下两种方法之一进行计算:

- 计算从点 t_a 到点 t_{1000} (相当于分子量 1 000) 的曲线面积。
- 计算从点 t_a 到覆盖整个聚合物 (包括低聚物和单体,但是不包括添加剂) 的点 t_d 的曲线面积。点 t_d 由洗脱剂的色谱单独确定。

如果样品中分子量低于 1 000 的组分的含量大于总聚合物峰面积的 30%,如图 4c)所示,则不推荐使用本部分规定的方法。

注:检测器在低分子量区域的响应可能发生改变,若低分子量物质的比例较大时会导致计算结果不可靠。

9 结果表示

9.1 校正曲线

对 GB/T 36214.2~GB/T 36214.4 描述的 SEC 方法,校正曲线是由洗脱时间对 $\lg M_p$ 作图得到,如图 5 所示。 M_p 的值是按照以下方法中的其中一种得到:

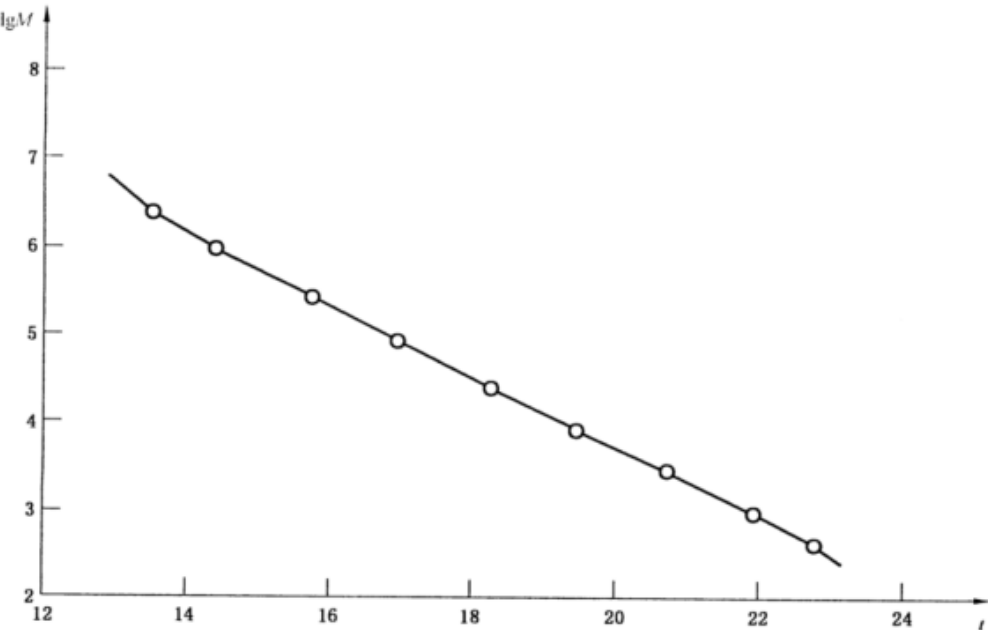
- a) 从标样物质的数据表中得到;
- b) 使用式(5),根据标样物质的数据表给出的 M_w 和 M_n 值计算得到;
- c) 使用式(5),根据标样物质的数据表给出的 M_w 值或 M_n 值和 M_w/M_n 的值计算得到。

含有洗脱时间 t 的三次幂的多项式广泛地用于描述校正曲线。更高次幂项的增加可改善曲线与数据的拟合度:

$$\lg M = A_0 + A_1 t \quad \dots\dots\dots (10)$$
$$\lg M = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:
 M ——分子量;
 $A_0、A_1、A_2、A_3$ ——系数;
 t ——洗脱时间。

其他方法或方法的联合使用可用于改善拟合度。
普适校正曲线的构建见 GB/T 36214.2—2018 的 9.1。SEC-LS 校正曲线的构建见GB/T 36214.5—2018 的 11.1。



说明:
 t ——洗脱时间(min);
 $\lg M$ ——分子量的以 10 为底的对数。

图 5 校正曲线

9.2 平均分子量的计算

使用校正曲线(见 9.1)和已确定基线和计算范围(见 8.3.1 和 8.3.2)的聚合物样品的 SEC 谱图,计算每处洗脱时间上的分子量 M_i 和信号强度 H_i ,如下:

- 通过向式(10)或式(11)中代入 t_i 计算第 i 洗脱时间 t_i 处的分子量;
- 通过从洗脱时间 t_i 处的总检测器信号强度减去基线信号强度,计算第 i 洗脱时间 t_i 处的信号强度 H_i 。

使用式(12)到式(16)从 M_i 和 H_i 值计算平均分子量和多分散性,其中 n 指第 n 组分的数据:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n H_i}{\sum_{i=1}^n (H_i/M_i)} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n (H_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^n (H_i)} \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^n (H_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^n (H_i \times M_i)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$M_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (H_i \times M_i^3)}{\sum_{i=1}^n (H_i \times M_i^2)} \right]^{1/2} \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\text{Polydispersity} = M_w/M_n \quad \dots\dots\dots (16)$$

9.3 分子量微分分布曲线

分子量微分分布曲线是由 $dW_i/d(\lg M_i)$ 对 $\lg M_i$ 作图得到的,如图 6 所示。 W_i 是由以下公式计算得到:

$$\Delta W_i = \frac{H_i}{\sum_{i=1}^n H_i} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$w_i = \Delta W_i \times \frac{1}{I} \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\frac{dW_i}{d(\lg M_i)} = -w_i \times \frac{dt_i}{d(\lg M_i)} \quad \dots\dots\dots (19)$$

式中 I 是数据采集的时间间隔。

如果样品含有分子量小于 1 000 的组分,并且这些低分子量组分含量小于样品的 30%,那么在分子量 $M_{1\,000}$ 的对应点处画一垂直线。

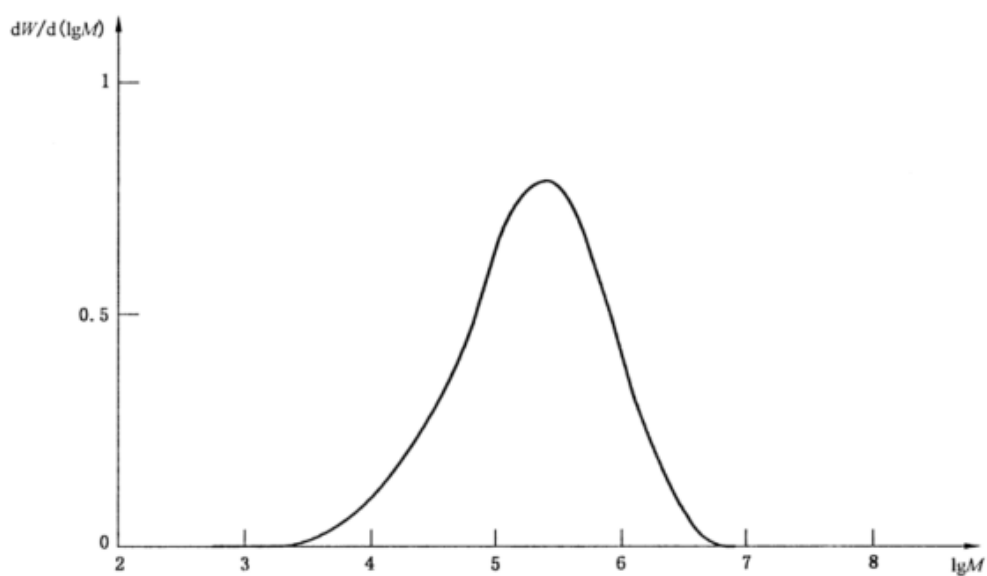
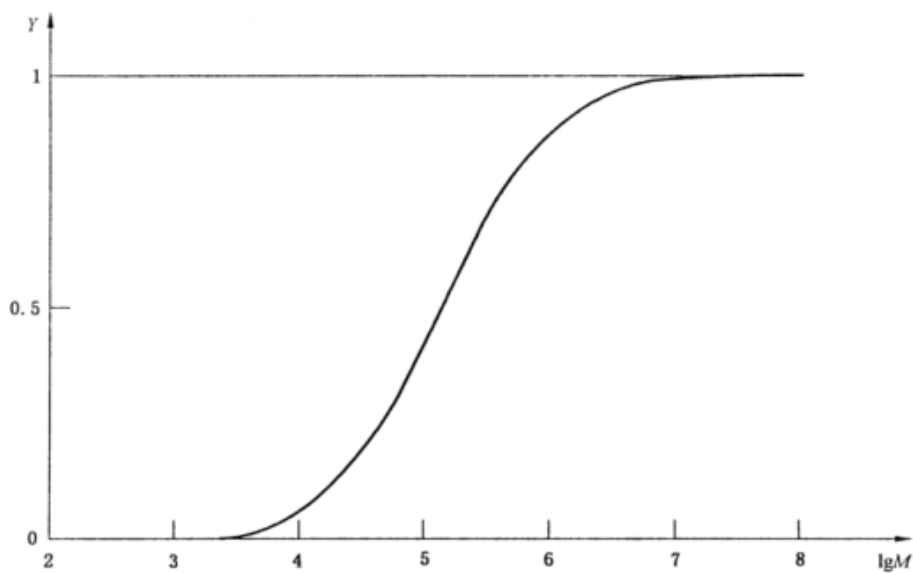


图6 分子量微分分布曲线

9.4 分子量积分分布曲线

分子量积分分布曲线是由质量分数 C_i 对 $\lg M_i$ 作图得到的,如图7所示。 C_i 是由以下公式计算得到:

$$C_i = \sum_{j=1}^i (\Delta W_{j-1} + \Delta W_j) / 2 \quad \dots\dots\dots (20)$$



说明:

Y——质量分数 C_i 。

图7 分子量积分分布曲线

10 精密度

由实验室间试验得到的试验方法的精密度见 GB/T 36214 的其他部分。

11 试验报告

11.1 总则

试验报告应包括以下信息：

- a) GB/T 36214 相关部分或其他引用标准的编号；
- b) 被分析聚合物完整标识所必需的详细信息；
- c) 分析和校正的日期。

11.2 仪器和测量参数

GB/T 36214.2~GB/T 36214.4 描述的 SEC 方法,包括如下信息：

- a) SEC 仪器的类型、型号和制造商；
- b) 色谱柱填充材料的类型、颗粒尺寸和制造商名称；
- c) 柱温；
- d) 所使用色谱柱的理论塔板数、分辨因子和不对称因子,及测定这些值所使用的低分子量标样和窄分子量分布标样；
- e) 洗脱剂、添加剂的详细信息,以及各所使用的流速值；
- f) 检测器的类型、型号和制造商；
- g) 聚合物样品溶液的浓度；
- h) 数据处理系统的类型、型号和制造商；
- i) 所使用软件的版本号。

对 SEC-LS,见 GB/T 36214.5—2018 的 13.2。

11.3 系统校正

对 GB/T 36214.2~GB/T 36214.4 描述的 SEC 方法,报告是否使用任何的校正系统。

对 SEC-LS,见 GB/T 36214.5—2018 的 13.3。

11.4 校正曲线

对 GB/T 36214.2~GB/T 36214.4 描述的 SEC 方法,应包括如下信息：

- a) 标样的名称；
- b) 标样的制造商；
- c) 标样的表征值,包括制造商提供的分子量如 M_n 、 M_w 、 M_z 和多分散性；
- d) 进样体积和浓度；
- e) 洗脱时间或洗脱质量/体积；
- f) 校正曲线拟合方法的详细信息,包括方程式等；
- g) 校正曲线。

对 SEC-LS,见 GB/T 36214.5—2018 的 13.4。

11.5 结果

包括如下:

- a) 色谱图上的特征点(t_a 、 t_b 、 t_c 、 t_d 、 t_{1000} ,如适用);
- b) 计算得到的平均分子量 M_n 、 M_w 、 M_z 、 M_v (如可能)和多分散性 M_w/M_n ,指明计算所使用的范围(见 8.3.2);
- c) SEC 曲线,以列表或作图形式表示的分子量微分分布和分子量积分分布。

附 录 A
(资料性附录)
补 充 资 料

A.1 方法的应用(见第 1 章)

GB/T 36214.2~GB/T 36214.4 描述的 SEC 方法假设样品是线性均聚物。然而,因为它是相对方法,因此也适用于非线性均聚物,例如支化、星形、梳型、立体规则和立体无规的聚合物和其他类型的聚合物,例如无规、嵌段、接枝和多相共聚物。GB/T 36214.5 描述的 SEC-LS 方法适用于线性均聚物和支化、星形、梳型、立体规则、立体无规等类型的非线性均聚物。也可适用于分子组成不变的异相聚合物。然而,SEC-LS 不适用于分子组成能变化的嵌段、接枝和异相共聚物。所有方法适用的分子量范围是从单体到 3 000 000,但不推荐用于分子量低于 1 000 的组分含量超过 30% 的样品。

注:分子量大于 1 500 000 时需要使用特殊的色谱柱。

本方法不能使用水作为洗脱剂,即不能用于水溶性的聚合物,或柱温高于 180 °C 或出现显著的次级效应的聚合物,例如聚合物分子在柱填充材料上发生吸附或聚合物分子和填充材料之间发生排斥的聚合物。

A.2 数据的评价(见 8.2)

SEC 色谱图应检查以评估洗脱时间、洗脱体积或质量的误差是否在校正的洗脱时间、洗脱体积或质量的 $\pm 0.3\%$ 以内。如果误差大于 $\pm 0.3\%$,则重复试验。推荐以下 3 种方法用于监测和纠正任何流速的误差。

a) 内标法

例如,将硫加入到样品的四氢呋喃溶液中,然后将制得的溶液注入色谱柱。硫在系统峰或鬼峰之后被洗脱出来。另一个例子是 *N,N*-二甲基甲酰胺溶液中的乙苯在聚苯乙烯凝胶柱中洗脱。

b) 延时注射法

一种低分子量化合物,例如乙苯溶解在四氢呋喃中,然后能够在样品进样后的一定时间内,注入色谱柱上,使其恰好在系统峰或鬼峰之后从色谱柱中洗脱。

c) 直接测量

洗脱液的体积或质量能直接使用带刻度的量筒或天平测量。

附 录 B
(资料性附录)
窄分子量分布标样

市售的具有窄分子量分布的聚合物标样的例子见表 B.1。

表 B.1 市售的窄分子量分布标样

聚合物	分子量范围
聚苯乙烯	$5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^7$
聚(1-甲基苯乙烯)	$1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$
聚甲基丙烯酸甲酯	$2.0 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^6$
聚乙二醇	$2.0 \times 10^2 \sim 2.2 \times 10^4$
聚环氧乙烷	$2.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$
聚异戊二烯	$1.0 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^6$
聚四氢呋喃	$1.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^5$
聚丁二烯	$1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$
聚乙烯	$1.0 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^6$
聚丙烯	$4.8 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^5$