

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 36214.5—2018/ISO 16014-5:2012

---

## 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5部分:光散射法

Plastics—Determination of average molecular mass and molecular mass  
distribution of polymers using size-exclusion chromatography—  
Part 5: Method using light-scattering detection

(ISO 16014-5:2012, 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



## 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5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 16014-5:2012《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5部分：光散射法》。

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、中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司树脂应用研究所、北京普立泰科仪器有限公司、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院。

本部分主要起草人：潘永红、王万卷、李君、何国山、张林、田莉娟、王莉、义建军、罗晓霞、徐菁、陈敏剑、孙丽君、祖风华。



# 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

## 1 范围

GB/T 36214 的本部分规定了使用 SEC-LS(即与光散射检测器联用的体积排除色谱)测定聚合物平均分子量及其分布的通用测试方法。通过随洗脱时间连续测得分子量和质量浓度计算得到平均分子量和分子量分布。每处洗脱时间的分子量由与浓度敏感检测器联用的光散射检测器直接测定,因此 SEC-LS 是一种绝对方法。

本方法的应用见 GB/T 36214.1—2018 的 A.1。

## 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 36214.1—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 1 部分:通则(ISO 16014-1:2012, IDT)

GB/T 36214.3—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 3 部分:低温法(ISO 16014-3:2012, IDT)

GB/T 36214.4—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 4 部分:高温法(ISO 16014-4:2012, IDT)

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

ISO 16014-2 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(Plastics—Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography—Part 2: Universal calibration method)

## 3 术语和定义

ISO 472 和 GB/T 36214.1—2018 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**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。

### 3.2

**折光指数增量 refractive index increment**

$dn/dc$

聚合物溶液的折光指数  $n$  随质量浓度  $c$  的变化率。

注 1: 在文献中也称之为“特性折光指数增量”。

注 2: 光散射法通常采用浓度外推为 0 的  $dn/dc$  值。

## 3.3

**L 点 L-point**

在分子量对洗脱时间作图中低分子量化合物的测量数据点。

注：用于确证校正曲线多项式的相关性和/或构建校正曲线。在低分子量范围，LS 信号太低，难以准确计算出分子量。因而测量 L 点对在这个分子量范围辨识或构建分子量校正曲线是必要的。通过测量一个聚合物的低聚物或与低聚物有着相似化学结构的有机化合物来确定 L 点。

## 4 符号

下列符号适用于本文件。

$R_g$  溶液中聚合物分子的均方旋转半径 nm

$A_2$  溶液中聚合物分子的第二维利系数  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$

$c$  聚合物溶液质量浓度  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$dn/dc$  折光指数增量  $\text{cm} \cdot \text{g}^{-1}$

$H_i$  第  $i$  洗脱时间浓度检测器的信号强度

$I_{LS,i}$  第  $i$  洗脱时间光散射的信号强度

$V_c$  数据采集时间内(区间)的洗脱体积  $\text{cm}^3$

## 5 原理

## 5.1 SEC

体积排除色谱的原理见 GB/T 36214.1—2018 的第 4 章。

## 5.2 光散射 SEC

在 SEC-LS 中,从 SEC 色谱柱中洗脱出来的聚合物分子被一束单色光照射。分子引起的散射光被光散射检测器连续的检测。由于洗脱的是聚合物稀溶液,散射光的强度与聚合物分子的分子量和质量浓度的乘积近似成正比。某处洗脱时间的散射光强度除以浓度就得出分子量。每一洗脱时间的分子量和质量浓度或质量分数的值用于计算聚合物的分子量分布和平均分子量。

## 6 试剂

## 6.1 洗脱剂

对洗脱剂的一般性讨论见 GB/T 36214.1—2018 的 5.1。

低于或高于 60 °C 的 SEC 测量使用的洗脱剂例子分别参见 GB/T 36214.3—2018 的附录 B 和 GB/T 36214.4—2018 的附录 B。

## 6.2 评价色谱柱的试剂

评价色谱柱的低分子量化合物的例子,包括测量温度低于 60 °C 时见 GB/T 36214.3—2018 的 5.2, 测量温度高于 60 °C 时见 GB/T 36214.4—2018 的 5.2。

## 6.3 校正标样

宜采用已知瑞利比的甲苯和苯等溶剂用于测定光散射检测器的校正常数(参见 B.2)。

可用氯化钾(KCl)和氯化钠(NaCl)的水溶液来测定折光指数检测器的校正常数。用溶液的示差折光指数的浓度依赖性来计算校正常数。

可用低分子量的单分散聚合物来测定光散射检测器与浓度检测器之间的延迟体积。这种聚合物也可用于校正多角度光散射检测器的检测灵敏度的角度依赖性。用于校正检测器灵敏度的该聚合物分子的均方旋转半径  $R_g$  宜小于 10 nm, 均方旋转半径小于 5 nm 更好。也可使用其他已知均方旋转半径  $R_g$  的化合物。

用于分子量校正的聚合物标样的分子量范围为 20 000~50 000。

样品中检测到的低分子量有机化合物或聚合物中的低聚物用于测定“L点”。

#### 6.4 流速标记试剂

见 GB/T 36214.1—2018 的 5.4。

适宜用作流速标记试剂的化合物的例子, 包括测量温度低于 60 °C 时见 GB/T 36214.3—2018 的 5.4, 测量温度高于 60 °C 时见 GB/T 36214.4—2018 的 5.4。

#### 6.5 添加剂

见 GB/T 36214.1—2018 的 5.5。

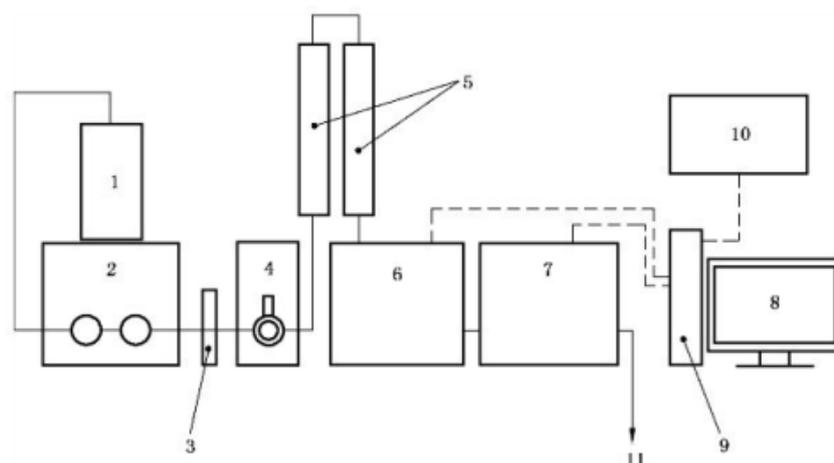
一些添加剂的例子, 包括测量温度低于 60 °C 时见 GB/T 36214.3—2018 的 5.5, 测量温度高于 60 °C 时见 GB/T 36214.4—2018 的 5.5。

### 7 仪器

#### 7.1 总则

SEC-LS 系统的典型示意图如图 1 所示, 与 GB/T 36214.1—2018 的图 1 类似, 主要区别是光散射检测器与浓度敏感检测器串联。光散射与浓度敏感检测器也可并联。任何满足本方法规定的性能要求的部件都可使用。

市售或者实验室组装的 SEC-LS 系统都可用于本方法, 只要它们满足性能的要求。



说明:

1—洗脱剂贮槽;

2—泵;

3—在线过滤器;

4—进样器;

5—色谱柱;

6—光散射检测器;

7—浓度敏感检测器;

8—显示器;

9—计算机;

10—打印机;

11—废液出口。

图 1 典型的 SEC-LS 系统示意图

## 7.2 洗脱剂贮槽

见 GB/T 36214.1—2018 的 6.2 和 GB/T 36214.3—2018 的 6.2。

## 7.3 泵系统

见 GB/T 36214.1—2018 的 6.3 和 GB/T 36214.3—2018 的 6.3。

## 7.4 进样器

见 GB/T 36214.1—2018 的 6.4 和 GB/T 36214.3—2018 的 6.4。

## 7.5 色谱柱

### 7.5.1 总则

见 GB/T 36214.1—2018 的 6.5.1、GB/T 36214.3—2018 的 6.5 和 GB/T 36214.4—2018 的 6.5。

### 7.5.2 理论塔板数的测定

见 GB/T 36214.1—2018 的 6.5.2。

### 7.5.3 分辨因子的测定

见 GB/T 36214.1—2018 的 6.5.3。

### 7.5.4 不对称因子的测定

见 GB/T 36214.1—2018 的 6.5.4。

## 7.6 检测器

### 7.6.1 浓度敏感检测器

见 GB/T 36214.1—2018 的 6.6。

### 7.6.2 光散射检测器

该检测器应能连续监测从色谱柱出来的洗脱剂的散射光强度。市售的光散射检测器可使用小角度的单角检测器,也可使用两角的或多角的检测器。

为了避免色谱的谱峰展宽,流通池体积应尽可能地小。

## 7.7 管路

见 GB/T 36214.1—2018 的 6.7。

## 7.8 温度控制

见 GB/T 36214.1—2018 的 6.8。

## 7.9 记录和绘图

见 GB/T 36214.1—2018 的 6.9。

## 7.10 数据处理系统

见 GB/T 36214.1—2018 的 6.10。

## 7.11 其他部件

见 GB/T 36214.1—2018 的 6.11。

为去除任何在光散射检测器输出信号上产生噪声(毛刺)的粒子,在线过滤器是必要的。

# 8 步骤

## 8.1 校正溶液的制备

制备单分散聚合物溶液测定两检测器间的延迟体积。溶液的浓度应使光散射检测器和浓度敏感检测器产生能进行有效的数据处理的信号强度。低分子量聚合物典型的浓度为 5 mg/mL~10 mg/mL。这些聚合物溶液也可用于校正或标定光散射检测器的灵敏度。

## 8.2 测定 L 点的溶液的制备

如需要,在合适的溶剂中溶解适当的低聚物或其他低分子量化合物作为测定 L 点的溶液。典型的溶液浓度为 1 mg/mL~5 mg/mL。

## 8.3 样品溶液的制备

测量温度低于 60 °C 时见 GB/T 36214.3—2018 的 7.2,测量温度高于 60 °C 时见 GB/T 36214.4—2018 的 7.2。

## 8.4 色谱柱柱效评价溶液的制备

见 GB/T 36214.3—2018 的 7.3。

## 8.5 设备安装

见 GB/T 36214.3—2018 的 7.4。

## 8.6 操作参数

### 8.6.1 流速

见 GB/T 36214.3—2018 的 7.5.1。

### 8.6.2 进样质量和进样体积

见 GB/T 36214.3—2018 的 7.5.2。

### 8.6.3 色谱柱温度

见 GB/T 36214.3—2018 的 7.5.3。

### 8.6.4 检测器灵敏度

信号强度取决于进样量,同时对于 RI 检测器,取决于折光指数增量  $dn/dc$ ;对于 UV 检测器,取决

于每单位质量浓度的吸光度；对于光散射检测器，取决于样品的平均分子量。检测器灵敏度应设定到能获得一强的样品信号峰，以确保精确的数据处理。

通过同样的设定方式保持灵敏度应能维持溶液浓度与峰高之间的线性关系。对折光指数检测器，推荐的灵敏度为满量程的  $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-4}$  RI 单位；对 UV 检测器，推荐的灵敏度为满量程的 0.1~0.9 吸光度单位。

### 8.7 测定次数

见 GB/T 36214.3—2018 的 7.6。

## 9 校正

### 9.1 浓度敏感检测器和光散射检测器的校正

#### 9.1.1 总则

由于 SEC-LS 是绝对方法，浓度敏感检测器和光散射检测器都应适当地校正，以便在每一洗脱时间能分别给出正确的瑞利比和质量浓度。当使用折光指数检测器作为浓度敏感检测器，折光指数检测器和光散射检测器的校正常数应由 9.1.2、9.1.3 和 9.1.4 给出的 3 种校正方法中的 1 种测定。如使用其他类型的浓度敏感检测器，如紫外/可见光检测器或红外检测器，浓度敏感和光散射检测器的校正常数用 9.1.3 或 9.1.4 给出的方法测定。应注意，校正常数的相对不确定性是与每一洗脱时间的分子量和平均分子量成正比的。

#### 9.1.2 校正方法 A

在本方法中，折光指数检测器的校正常数  $k_{RI}$  是通过测量已知  $dn/dc$  和浓度  $c$  的标准溶液（如 NaCl 水溶液标准溶液）的输出检测器信号强度  $I_{RI}$ ，由式(1)计算得到：

$$k_{RI} = \frac{dn}{dc} \times (c/I_{RI}) \quad \dots\dots\dots(1)$$

光散射检测器的校正常数是通过对测量校正样品在检测器输出信号与其瑞利比的比值确定。过滤后的纯甲苯常用作校正样品，推荐的理由是它的瑞利比已知，并能提供强的散射光信号。

一旦校正常数  $k_{RI}$  测定，第  $i$  洗脱时间的质量浓度  $c_i$  就可通过式(2)计算得到：

$$c_i = \frac{k_{RI}}{(dn/dc)} H_i \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中：

$H_i$ ——折光指数检测器的信号强度。

#### 9.1.3 校正方法 B

在本方法中，浓度敏感检测器的校正常数是通过对测量已知  $dn/dc$  的聚合物样品（如 THF 中的聚苯乙烯）在 SEC 色谱中的总进样量  $m_{Tot}$ ，通过式(3)计算得到：

$$k_{RI} = \frac{m_{Tot}}{V_c} (dn/dc) \frac{1}{\sum_i H_i} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

$H_i$ ——浓度敏感检测器的信号强度；

$V_c$ ——洗脱体积。

特别注意确保校正和样品测试流速的一致。在本方法中,聚合物进样量应完全从色谱柱中洗脱出。光散射检测器的校正常数按 9.1.2 的方法(校正方法 A)测定。

#### 9.1.4 校正方法 C

在本方法中,由已知  $M_w$  和  $dn/dc$  的聚合物标准样品溶液测得光散射和浓度两者的 SEC 色谱图。组合校正常数  $k_c$  通过式(4)计算:

$$k_c = \left( \frac{dn}{dc} \right) M_w \frac{\sum_i H_i}{\sum_i I_{LS,i}} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$I_{LS,i}$ ——光散射检测器测得的散射光强度。

第  $i$  洗脱时间的重均分子量  $M_i$  能用式(5)直接从该常数计算得到:

$$M_i = \frac{k_c}{(dn/dc)} \frac{I_{LS,i}}{H_i} \dots\dots\dots (5)$$

对于两角光散射检测器测量分子量时,有可能需校正信号的角度依赖性,在这种情况下,浓度检测器校正常数  $k_c$  用式(6)计算:

$$k_c = \frac{A_p V_c}{(dn/dc) c V_i} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$A_p$ ——总面积;

$c$  ——样品溶液进样的质量浓度;

$V_i$ ——进样体积;

$V_c$ ——洗脱体积。

#### 9.2 延迟体积的测定

通过光散射色谱峰峰值和浓度信号色谱峰峰值之间的差值测定检测器间的延迟体积。如形成延迟体积的连接管路体积发生变化,重新测定延迟体积。

#### 9.3 检测器灵敏度的标定

对于一个多角度光散射检测器,应测定检测器在不同角度输出信号的灵敏度,确保相同的散射光强度能给出同一瑞利比。具体校准通过注射 6.3 中描述的聚合物溶液,记录同一检测器不同角度输出的信号,然后将各角度输出信号与标准角度的信号归一化。通常选择 90 度角做标准角度。

#### 9.4 折光指数增量的测定

使用光散射和折光指数检测器的 SEC-LS,测定聚合物样品的绝对分子量需有  $dn/dc$  值。 $dn/dc$  值可通过测量或从文献中获得(参见 B.3)。

试验参数如  $dn/dc$  值、折光指数检测器的类型、所用的波长、所用的洗脱剂、洗脱温度和  $dn/dc$  计算方法都应报告。如果聚合物的  $dn/dc$  值是通过已知  $dn/dc$  值的参考物质测定的,这种用来计算聚合物样品分子量的方法也应报告。

## 10 数据采集和处理

### 10.1 数据采集

见 GB/T 36214.1—2018 的 8.1。

### 10.2 数据评价和谱图校正

见 GB/T 36214.1—2018 的 8.2。

### 10.3 数据处理

#### 10.3.1 基线的确定

对浓度色谱峰见 GB/T 36214.1—2018 的 8.3.1。LS 谱图的基线应假定为从峰的起点至终点的一条直线。

#### 10.3.2 计算范围的确定

对浓度色谱峰见 GB/T 36214.1—2018 的 8.3.2。LS 谱图的计算范围应与 10.3.1 的规定相同。

#### 10.3.3 信号强度的计算

确定基线和计算范围(见 10.3.1 和 10.3.2)后,从浓度色谱图计算聚合物样品第  $i$  洗脱时间的信号强度  $H_i$ ,从 LS 色谱图计算聚合物样品第  $i$  洗脱时间的信号强度  $I_{1S,i}$ 。

#### 10.3.4 分子量的计算

用  $H_i$ 、 $I_{1S,i}$ 、样品浓度、进样体积、流速、仪器校正常数、折光指数增量  $dn/dc$ 、洗脱剂的折光指数等计算第  $i$  洗脱时间的分子量  $M_i$ 。

如用校正方法 A 或 B(见 9.1.2 和 9.1.3), $M_i$ 可用式(7)计算:

$$M_i = K_c \Delta R_\theta \dots\dots\dots (7)$$

式中:

$\Delta R_\theta$ ——从  $I_{1S,i}$  和光散射检测器校正常数计算得到的超瑞利比(参见附录 B);

$K$  是按式(8)计算出的光学常数:

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda_0^4 N_A} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

$n$  ——洗脱剂的折光指数;

$\lambda_0$  ——入射光在真空中的波长;

$N_A$  ——阿弗加德罗常数。

由于在高温测量中,洗脱剂的密度或体积会发生改变,所有参数值,如浓度、进样体积、流速、检测器校正常数、 $dn/dc$ 、洗脱剂的折光指数,都应在相同的试验温度得到校正或确定。

#### 10.3.5 第二维利系数 $A_2$

测定每一洗脱时间聚合物样品的分子量时,更宜考虑第二维利系数  $A_2$  的影响(参见 B.1)。然而由

于经常忽略  $A_2$  的校正,使用  $A_2$  参与计算也就不做要求。如  $A_2$  参与计算分子量,则都应报告  $A_2$  值。

## 11 结果表示

### 11.1 校正曲线

#### 11.1.1 总则

采用下面两种方法之一构建校正曲线或分子量对洗脱时间关系曲线,用来计算平均分子量和分子量分布。第一种是简单的计算方法,第二种是更详细和更为精确的计算方法。

#### 11.1.2 方法 A

从浓度和光散射色谱计算第  $i$  洗脱时间的分子量  $M_i$ 。如希望或要求,采用最小二乘法构建分子量作为洗脱时间的函数方程曲线(见 GB/T 36214.1—2018 的 9.1)。用校正曲线和浓度色谱计算数均分子量  $M_n$  和重均分子量  $M_w$ ,如 GB/T 36214.1—2018 的 9.2 描述。如多分散指数  $M_w/M_n$  小于或等于 1.2,只计算和报告  $M_w$ ;如  $M_w/M_n$  大于 1.2,计算和报告平均分子量及分子量分布、校正曲线、浓度和光散射色谱图。

#### 11.1.3 方法 B

从浓度和光散射色谱计算第  $i$  洗脱时间的分子量  $M_i$ 。如希望或要求,采用最小二乘法构建分子量作为洗脱时间函数方程曲线。用校正曲线和浓度色谱计算  $M_n$  和  $M_w$ 。如多分散指数  $M_w/M_n$  小于或等于 1.2,只计算和报告  $M_w$ 。

如  $M_w/M_n$  大于 1.2,检查 L 点是否在校正曲线范围内。在校正曲线范围内,计算和报告平均分子量及分布、将 L 点与校正曲线分离的距离,也包括校正曲线、浓度和光散射色谱。

注: L 点是通过测量聚合物的低聚物或具有相同化学结构的有机物确定的。

如果 L 点不在校正曲线范围内,按 ISO 16014-2 描述的那样,用分子量标准物构建普适校正曲线。如果 L 点在普适校正曲线范围内,计算和报告平均分子量及分子量分布、L 点与普适校正曲线分离的距离,也包括校正曲线、浓度和光散射色谱。

如果 L 点不在普适校正曲线范围内,则构建另一包含 L 点的普适校正曲线,用该校正曲线计算和报告平均分子量及分子量分布、L 点与普适校正曲线分离的距离,也包括校正曲线、浓度和光散射色谱。

注:在这里,不用马克-豪温克-樱田(Mark-Houwink-Sakurada)方程就能构建普适校正曲线,是因为聚合物样品和分子量标样在相同的洗脱时间其分子量是已知的。

这两种方法分别见流程图图 2 和图 3 的描述。

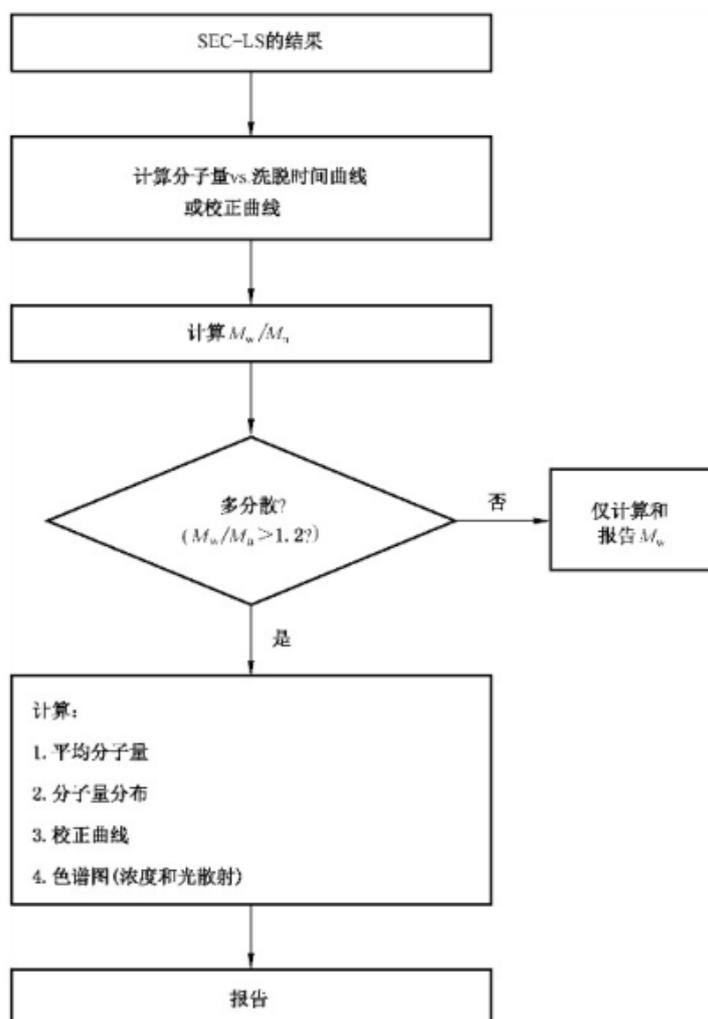


图 2 方法 A 流程图

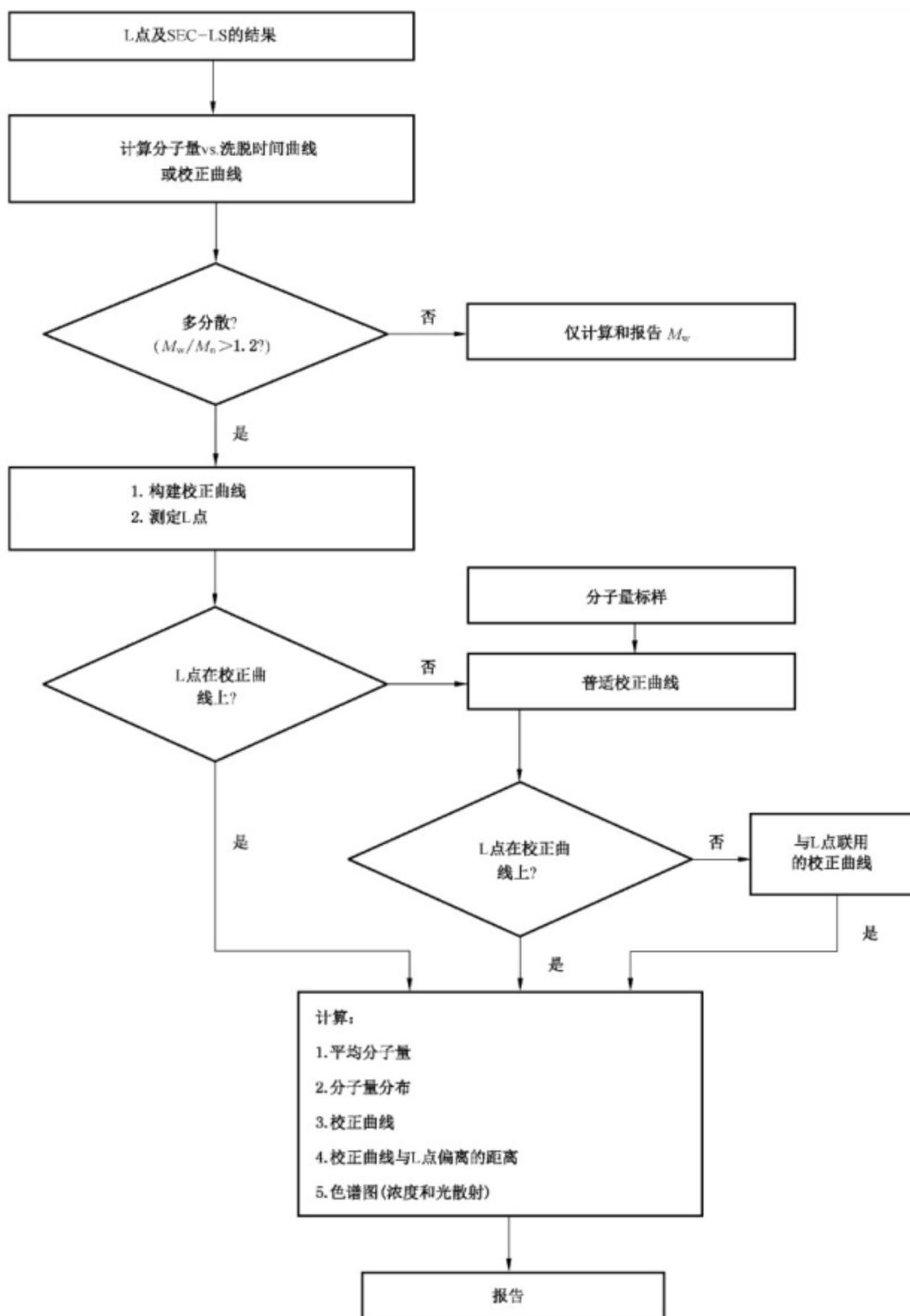


图3 方法B流程图

## 11.2 平均分子量的计算

见 GB/T 36214.1—2018 的 9.2。

### 11.3 分子量微分分布曲线

见 GB/T 36214.1—2018 的 9.3。

### 11.4 分子量积分分布曲线

见 GB/T 36214.1—2018 的 9.4。

## 12 精密度

由于未获得足够的实验室间的数据,本试验方法的精密度尚未知道。在获得这些实验室间数据后,下一个版本将增加精密度的说明。

注:本部分采用的 ISO 16014-5:2012 的精密度数据参见附录 A。

## 13 试验报告

### 13.1 总则

见 GB/T 36214.1—2018 的 11.1。

### 13.2 设备和测量参数

包括如下信息:

- a) SEC-LS 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) 浓度检测器的类型、型号和制造商,光源波长(如使用折光指数检测器);
- g) 浓度检测器流通池温度;
- h) 光散射检测器的类型、型号和制造商;
- i) 入射光波长;
- j) 计算用的散射角;
- k) 光散射检测器流通池温度;
- l) 聚合物样品溶液的进样浓度和体积;
- m) 数据处理系统的类型、型号和制造商;
- n) 所使用软件的版本号。

### 13.3 系统校正

包括如下信息:

- a) 所使用的校正方法,即方法 A、方法 B 或方法 C;
- b) 延迟体积;
- c) 校正溶液的浓度和进样体积;
- d) 所使用校正标样的性能,如平均分子量;
- e) 光散射检测器校正用溶剂的瑞利比;

- f) 如用到,第二维利系数  $A_2$ ;
- g)  $dn/dc$  值及来源;
- h) 光散射检测器标定所用的均方旋转半径  $R_g$ 。

#### 13.4 校正曲线

包括如下信息:

- a) 校正曲线拟合方法的详细信息,包括方程式等;
- b) 校正曲线。

#### 13.5 结果

包括如下信息:

- 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 10.3.2);
- c) 浓度和光散射谱图,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)  
**精密度信息**

**A.1 总则**

在 2004 年依据 ISO 5725-1 和 ISO 5725-2 通过循环试验(RRT 试验)测定了本测试方法的精密度。

**A.2 试验条件**

包括多分散聚苯乙烯 PS-1 和单分散聚苯乙烯 PS-2,还有用于校正的单分散聚苯乙烯,已经分配给参与实验室。然后对试验结果进行统计分析。循环试验的细节如下:

聚合物样品	聚苯乙烯 PS-1(多分散) 聚苯乙烯 PS-2(单分散)
色谱柱尺寸	内径 7.8 mm 或 8.0 mm×30 cm(多数情况下,两种柱子用一条校正曲线)
色谱柱填料	聚苯乙烯凝胶
流动相	四氢呋喃
流速	1 mL/min
柱温	40 °C
样品尺寸	在多数情况下,1 mg/mL×0.1 mL
实验室数量	20
所用光散射检测器类型	多角度(15 家实验室) 两角度(2 家实验室) 小角度(3 家实验室)

**A.3 循环试验结果**

以重复性和再现性表示的结果见表 A.1。

**表 A.1 SEC-LS 循环试验结果**

聚合物	$M_n$ 和 $M_w$ 的平均值 <sup>a</sup>	重复性 $s_r$ <sup>a</sup> %	再现性 $s_R$ <sup>a</sup> %
PS-1	$M_n = 179\ 000(0/20)^b$ $M_w = 455\ 000(0/20)$	2.9 0.8	13.2 4.6
PS-2	$M_n = 420\ 000(1/20)$ $M_w = 427\ 000(1/20)$	0.6 0.5	5.7 4.6

<sup>a</sup> 离群值依据 Grubbs 和 Cochran 方法消除<sup>[26,28]</sup>。  
<sup>b</sup> 括号中数字表示(离群值)/(实验室总数)<sup>[28]</sup>。

**附录 B**  
(资料性附录)  
光散射信息

### B.1 光散射原理

当一束单色光透过聚合物溶液,光受溶液中的溶剂和聚合物分子影响向各个方向散射。大多数聚合物溶液的光散射都是瑞利散射。由于溶液光散射的强度与入射光强  $I_0$ 、散射体积  $V$ 、样品与检测器距离  $r$  的平方的倒数成正比,因此很容易导出减少的强度。瑞利比  $R_\theta$ 用式(B.1)计算:

$$R_\theta = \frac{I_\theta r^2}{I_0 V} \quad \text{.....( B.1 )}$$

式中:

$I_\theta$ ——光散射检测器在散射角  $\theta$  的光散射强度。

因为从光散射检测器的几何学角度测定太困难,通常都使用纯甲苯的  $R_\theta$  做参考值。

稀溶液的超瑞利比  $\Delta R_\theta$  通常用德拜方程表示:

$$\frac{K_c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 c + \dots \quad \text{.....( B.2 )}$$

式中:

$\theta$  —— 散射角;

$K$  —— 式(B.3)计算的光学常数(见 10.3.4):

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda_0^4 N_A} \quad \text{.....( B.3 )}$$

$P(\theta)$  是描述光散射的角度依赖性的颗粒散射因子。对小角度,  $P(\theta)$  按式(B.4)给出:

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{16\pi^2 n^2}{3I_0^2} R_g^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \dots \quad \text{.....( B.4 )}$$

应注意式(B.2)假设的是垂直两极入射,非两极散射。

将不同角度获得的  $K_c/\Delta R_\theta$  外推至角度和浓度为 0, 可求得  $M_w^{-1}$ 。对大多数 SEC-LS 测量使用的光散射检测器,由于从色谱柱洗脱的溶液已足够稀,无需将浓度  $c$  外推至 0。其他类型的作图也常使用,如 Berry 图,则取决于聚合物的特性。

应注意对于小角光散射,在 Guinier 区必须将  $\theta$  外推至 0, 即:

$$\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) < \frac{\lambda_0}{4\pi n R_g} \quad \text{.....( B.5 )}$$

### B.2 溶剂的瑞利比

像甲苯这样的纯溶剂的瑞利因子用于校正光散射检测器。表 B.1 列出了一些经常用的溶剂瑞利比的文献值。表中的瑞利比是在入射光波长为 632.8 nm 垂直两极射入下测定的,而非两极散射。

表 B.1 一些常用溶剂的瑞利比( $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$ )

溶剂	瑞利比 $\text{cm}^{-1}$	温度 $^{\circ}\text{C}$	参考文献
苯	$12.63 \times 10^{-6}$	23	[2]
	$11.84 \times 10^{-6}$	22	[3]
甲苯	$14.06 \times 10^{-6}$	23	[2]
	$13.59 \times 10^{-6}$	22	[3]
甲醇	$2.85 \times 10^{-6}$	23	[2]
	$2.71 \times 10^{-6}$	22	[3]
水	$0.90 \times 10^{-6}$	23	[2]
	$0.92 \times 10^{-6}$	22	[3]

应注意不同温度下的值之间有所不同,这些差异直接影响平均分子量的结果。

**B.3 折光指数增量  $dn/dc$**

由于散射光强度与  $dn/dc$  的平方成比例,应注意精确的结果要求精确的  $dn/dc$  值。SEC-LS 测量使用的  $dn/dc$  值可通过下面方式的一种获得:

- 1) 在同一批模式下用折光指数检测器测量  $dn/dc$ ;
- 2) 用已知校准常数与 SEC-LS 或普通 SEC 相连的折光指数检测器和已知进样量测量和计算  $dn/dc$ ;
- 3) 用已知进样量和  $dn/dc$  的参比物测量和计算;
- 4) 引用文献。

折光指数增量定义为聚合物样液在质量浓度函数中的微分系数。文献中又称“特性折光指数增量”。 $dn/dc$  在浓度外推为 0 时的极限值普遍为光散射测量采用。

试验中计算  $dn/dc$  有两个公式。在第一个公式,  $dn/dc$  值由在浓度为 0 时  $\Delta n$  的极限值给出:

$$dn/dc = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{c} \dots\dots\dots (B.6)$$

式中:

- $c$  —— 聚合物样液质量浓度;
- $\Delta n$  —— 溶液与溶剂的折光指数差。

在其他方程式中,  $dn/dc$  可表示如下:

$$dn/dc = \Delta n \text{ 对 } c \text{ 的函数的斜率}$$

一些重要聚合物的  $dn/dc$  值见表 B.2。

表 B.2 一些聚合物的  $dn/dc$  值( $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$ )

聚合物	溶剂 <sup>a</sup>	温度 $^{\circ}\text{C}$	$dn/dc$ $\text{mL/g}$	参考文献
聚乙烯	氯萘	135	-0.183	[5],[10]
聚乙烯(PE-HD)	ODCB	145	-0.056 <sup>b</sup>	[4],[11]
聚乙烯(PE-HD)	TCB	135	-0.104	[4],[10]

表 B.2 (续)

聚合物	溶剂 <sup>a</sup>	温度 ℃	dn/dc mL/g	参考文献
聚丙烯	氯萘	135	-0.177	[5],[16]
聚丙烯	TCB	135	-0.105	[5],[16]
聚丁二烯	THF	26	0.129 5	[4],[6]
聚异戊二烯	THF	20	0.124	[5],[13]
聚苯乙烯	DMF	20	0.165	[5],[17]
聚苯乙烯	THF	25	0.186	[4],[18]
聚苯乙烯	氯仿		0.155	[4],[19]
聚氯乙烯	THF	23	0.101	[4],[6]
聚乙酸乙烯酯	THF	25	0.051 7	[4],[21]
聚甲基丙烯酸甲酯	THF	25	0.086	[5],[14]
聚甲基丙烯酸甲酯	HFIP	25	0.19	[4],[15]
尼龙 6	HFIP	25	0.237 5	[4],[7]
尼龙 66	HFIP	25	0.241	[4],[8]
双酚 A 聚碳酸酯	THF	23	0.177	[4],[6]
聚对苯二甲酸丁二醇酯	HFIP	25	0.236	[5],[9]
聚对苯二甲酸乙二醇酯	HFIP	25	0.243	[5],[9]
聚氨酯	THF	25	0.086 3	[4],[20]
环氧树脂	THF	23	0.187	[4],[6]
聚环氧乙烷	甲醇	25	0.142	[5],[12]
聚丙烯酸	THF	23	0.099 4	[4],[6]

<sup>a</sup> THF:四氢呋喃, HFIP:1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇, DMF:N,N-二甲基甲酰胺, ODCB:1,2-二氯苯, TCB:1,2,4-三氯苯。  
<sup>b</sup> 不确定值。参考<sup>[10]</sup>所给值为-0.078。

#### B.4 均方旋转半径 $R_g$ 与分子量 $M$ 的关系

聚苯乙烯的均方旋转半径常用作光散射检测器的标定。聚苯乙烯在四氢呋喃中的  $R_g$  值能通过下面试验确定的式(B.7)计算:

$$R_g = 2.45 \times 10^{-2} M^{0.546} \text{ (nm)} \quad \dots\dots\dots \text{( B.7 )}$$

#### B.5 溶剂的折光指数

一些重要聚合物的折光指数值见表 B.3。

表 B.3 一些重要聚合物的折光指数值

溶剂	折光指数	波长 nm	温度 ℃	参考文献
氯仿	1.440 7	633	25	[23]
氯苯	1.532 3	633	140	[23]
1,2-二氯苯	1.551	589	25	[5]
N,N-二甲基甲酰胺(DMF)	1.430 5	633	25	[23]
二甲基亚砜(DMSO)	1.477 3	633	25	[23]
1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇(HFIP)	1.275 2	589	25	[1]
甲醇	1.372 4	633	25	[23]
N-甲基吡咯烷酮(NMP)	1.467 5	589	25	[24]
四氢呋喃(THF)	1.405	633	25	[23]
甲苯	1.489 8	633	25	[25]
1,2,4-三氯苯(TCB)	1.502	633	135	[23]
水	1.332 3	633	25	[1]

B.6 第二维利系数  $A_2$  对分子量的影响

在 SEC-LS 中计算分子量,宜考虑式(B.2)中的包括  $A_2$  的第二项校正。然而,由于聚合物在洗脱剂中浓度很低,第二项通常能忽略不计,即其与第一项  $1/M_w$  相比小得多。

下面给出了聚苯乙烯在四氢呋喃中该项的例子。计算中使用如下的值:聚苯乙烯分子量,  $1 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 第二维利系数  $A_2$ ,  $5.78 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}$ ; 样品浓度,  $2 \text{ mg/mL}$ ; 样品溶液进样体积,  $0.2 \text{ mL}$ , 聚合物洗脱体积,  $5 \text{ mL}$ 。

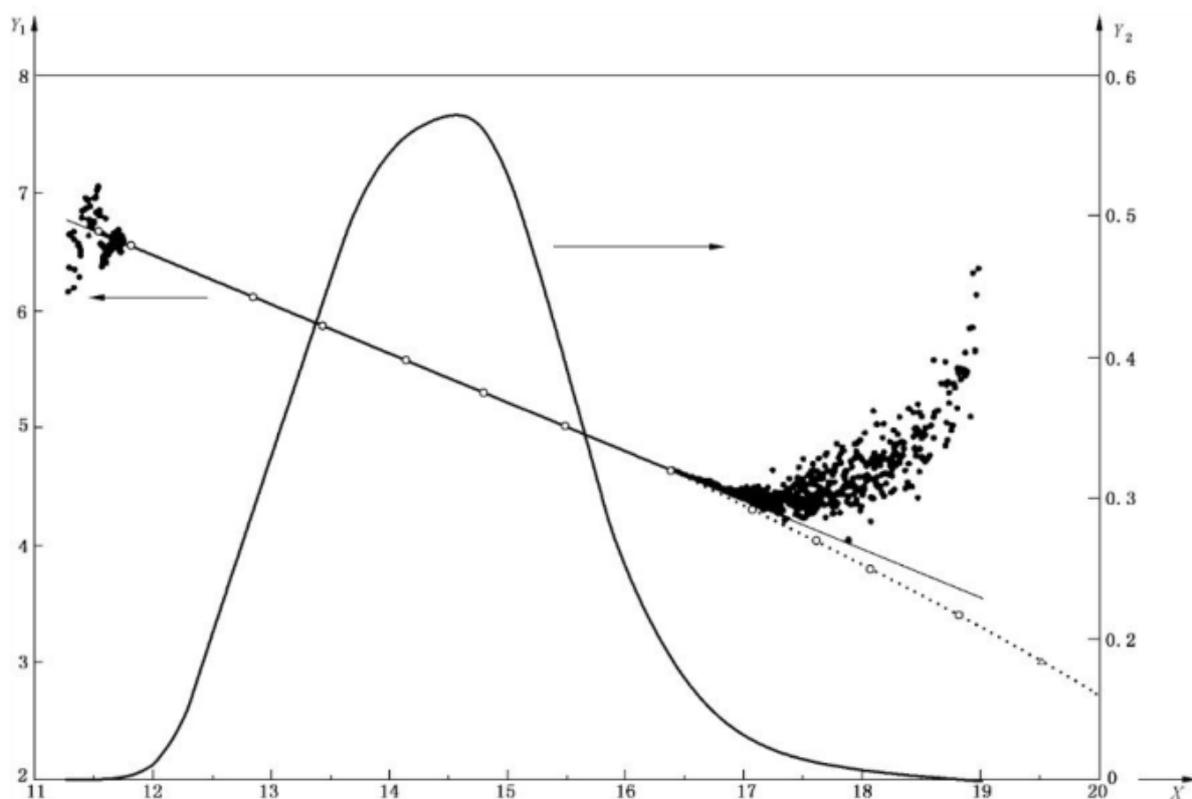
第二项结果如下:

$$2A_2c = 2 \times (5.78 \times 10^{-4}) \times 0.002 \times (0.2/5) = 9.52 \times 10^{-8} \dots\dots\dots (B.8)$$

结果远小于第一项  $1/M_w (=1 \times 10^{-5})$  的值。

附 录 C  
(资料性附录)  
低分子量范围的校正曲线

如图 C.1 所示,常常能观察到在低分子量样品中从高分子量范围外推出的分子量对洗脱体积的校正曲线与真实校正曲线的偏离。在图 C.1 中,真实的数均分子量  $M_n$  低于从外推的分子量对洗脱体积的校正曲线计算出的数均分子量。为校正  $M_n$ ,需通过测量低分子量标准物或化合物构建分子量对洗脱体积的关系。L 点概念被引入以构建更精确的校正曲线。也应注意校正曲线外推到高分子量与真实曲线的些许偏离。



说明:

$X$ ——洗脱时间(min);

$Y_1$ —— $\log M$ ;

$Y_2$ ——浓度  $c \times 10^4$  (g/mL)。

获得的聚苯乙烯标准品的测量点(黑点)采用一次方拟合的校准直线用细实直线表示。从单分散聚苯乙烯(空心圆点)得到的用三次方拟合的分子量对洗脱时间曲线用细点线表示。为说明多项式拟合测量点合理性的 L 点测量点在右下底部用空心三角形表示。

图 C.1 循环试验中 PS-1 样品的浓度色谱(实线)和测得的分子量对洗脱时间点(黑点)

在附录 A 描述的循环试验期间,PS-1 样品的数均分子量也用膜渗透压法测量。表 C.1 比较了不同方法测得的  $M_n$  值。

表 C.1 低分子量处校正曲线对循环试验中 PS-1 样品的测得的数均分子量  $M_n$  的影响

	循环试验的结果 (20 个测量值的平均)	用一条典型的线性 校正曲线计算 <sup>a</sup>	用一条三次方的 校正曲线计算 <sup>b</sup>	膜渗透压法
$M_n$	179 000	155 200	141 800	143 000
<sup>a</sup> 来自其中一个参与实验室的数据。 <sup>b</sup> 单分散聚苯乙烯样品用峰值分子量的洗脱时间对洗脱时间构建的数据。				

## 参 考 文 献

- [1] Huglin, M.B. (ed.), *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press (1972)
- [2] Kaye, W., McDaniel, J.B., *Appl. Opt.*, 13, 1934-1937 (1974)
- [3] Pike, E.R., Pomeroy, W.R.M., Vaughan, J.M., *J. Chem. Phys.*, 62, 3188-3192 (1975)
- [4] Mori, S., Barth, H.G., *Size Exclusion Chromatography*, Springer (1999)
- [5] *Polymer Handbook* (4th Edition), John Wiley & Sons (1999)
- [6] Wyatt Technology, *Data Sheet*, Santa Barbara, CA
- [7] Schorn, H., Kosfeld, R., Hess, M., *J. Chromatogr.*, 282, 579 (1983)
- [8] Samanta, S.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 1635 (1992)
- [9] Patuska, G., Just, U., August, H., *Angew. Makromol. Chem.*, 107, 173 (1982)
- [10] MacRury, T.B., McConnell, M.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 651 (1979)
- [11] Grinshpun, V., O'Driscoll, K.F., Rudin, A., in Provder, T. (ed.), *Size Exclusion Chromatography*, ACS Symposium Series, 245, ACS, 273 (1984)
- [12] Kinugasa, S., Nakahara, H., Kawahara, J., Koga, Y., Takaya, H., *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, 34, 583 (1996)
- [13] Chen, X., Chu, Z., Hadjichristidis, N., Fetters, L.J., Carella, J., Graessley, W.W., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 22, 777 (1984)
- [14] Numasawa, N., Hamada, T., Nose, T., *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 23, 1 (1985)
- [15] Remsen, E.E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 503 (1991)
- [16] Dvornic, P.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2729 (1983)
- [17] Dietrich, W., Basch, A., *Angew. Makromol. Chem.*, 40/41, 159 (1974)
- [18] Segudovic, N., Karasz, F.E., MacKnight, W.J., *J. Liq. Chromatogr.*, 13, 2581 (1990)
- [19] Jordan, R.C., Silver, S.F., Schon, R.D., Rivard, R.J., in Provder, T. (ed.), *Size Exclusion Chromatography*, ACS Symposium Series, 245, ACS, 295 (1984)
- [20] Petrovic, Z.S., MacKnight, W.J., *Polym. Bull.*, 27, 281 (1991)
- [21] Jordan, R.C., McConnell, M.L., in Provder, T. (ed.), *Size Exclusion Chromatography*, ACS Symposium Series, 138, ACS, 107 (1980)
- [22] Fetters, L.J., Hadjichristidis, N., Linder, J.S., and Mays, J.W., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 23, 619-640 (1994)
- [23] Chromatix LALLS-CMX 100 manual, calculated by extrapolation from values measured at other wavelengths (Reference [1])
- [24] Riddick, J.A., Bunger, W.B., Sakano, T.K., *Organic Solvents* (4th Ed.), John Wiley & Sons (1986)
- [25] Huglin, M.B., O'Donohue, S.J., Radwan, M.A., *Eur. Polym. J.*, 25, 543-547 (1989)
- [26] Grubbs, F.E., and Beck, G., *Technometrics*, 14, 847 (1972)
- [27] ISO 5725-1 测量方法和结果的准确度(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]
- [28] ISO 5725-2 测量方法和结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法 [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method]





中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
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

GB/T 36214.5—2018/ISO 16014-5:2012

\*

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(100029)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址:www.spc.org.cn

服务热线:400-168-0010

2018年5月第一版

\*

书号:155066·1-60354

版权专有 侵权必究



GB/T 36214.5-2018