



中华人民共和国国家标准

GB/T 27843—2011

化学品 聚合物低分子量组分含量测定 凝胶渗透色谱法(GPC)

Chemicals—Determination of the low molecular weight content of a
polymer using Gel permeation chromatography (GPC)

2011-12-30 发布

2012-08-01 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

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准的技术内容与经济合作与发展组织(OECD)化学品测试方法 No. 119(1996 年)《凝胶渗透色谱法(GPC)测定聚合物低分子量组分的含量》(英文版)相同。

本标准作了下列编辑性修改：

- 增加了范围部分；
- 重新编排了页码；
- 对原文重新进行了编号。

本标准由全国危险化学品管理标准化技术委员会(SAC/TC 251)提出并归口。

本标准起草单位：中国检验检疫科学研究院、中国化工经济技术发展中心、江苏煤化工工程设计研究院有限公司、中化化工标准化研究所。

本标准主要起草人：宋乃宁、陈会明、王晓兵、杨挺、郭新宇。

引 言

本方法最初的提案包含在欧洲委员会(EC)关于聚合物特性方法的工作文件中。该提案于1993年4月在日本举办的OECD专家委员会上被提交,并被推荐作为发展OECD测试方法的基础。在1994年,秘书处将该提案按OECD测试方法的格式编排为EC文本分发至各成员国。随后在1994年OECD/EC联合专家会议对该测试方法的提案进行了讨论并提出了修改方案。修改后的提案再被分发至各成员国进行进一步讨论。经过两个回合的讨论,测试方法的草案以目前的形式完成。

本方法依据DIN 55672-1:2007。具体的测定方法和数据处理方法在DIN标准中都有介绍。在实际的测定条件须变化时,可作相应的调整。如果有其他完整参考的方法也可使用。本方法描述了使用已知多分散性聚苯乙烯样品做校正曲线。本方法可做相应修改以适用于特定聚合物,如水溶性聚合物和长支链聚合物。

化学品 聚合物低分子量组分含量测定 凝胶渗透色谱法(GPC)

1 范围

本标准规定了使用凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)测定聚合物低分子量组分含量的方法。

本标准适用于测定聚合物低分子量组分的含量。由于聚合物材料性质多样,所含低分子量物质也不同,一些聚合物因具有特殊复杂结构而不适于使用凝胶色谱法来测定低分子量含量,可以采用其他方法测定,测定时根据聚合物材料的详细资料,选择相应的仪器测定。

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。

DIN 55672-1:2007 凝胶渗透色谱法(GPC) 第1部分:用四氢呋喃(THF)作洗脱溶剂(Gel permeation chromatography (GPC)—Part 1: Tetrahydrofuran (THF) as elution solvent.)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

聚合物的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w) the number-average molecular weight M_n and the weight-average molecular weight M_w

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n H_i}{\sum_{i=1}^n H_i/M_i} \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^n H_i \times M_i}{\sum_{i=1}^n H_i}$$

式中:

H_i ——洗脱体积为 V_i 的基线到检测信号的高度;

M_i ——洗脱体积为 V_i 的聚合物的分子量;

n ——所测得数据的个数。

3.2

分子量分布宽度 the breadth of the molecular weight distribution

聚合物分子量分散程度的度量,由重均分子量和数均分子量的比值 M_w/M_n 表示。

3.3

低分子量 low molecular weight

分子量小于 1 000 Da(1 Da=1 u=1.660 54×10⁻²⁷ kg)。

4 参照物质

GPC 测定聚合物平均分子量是一种相对方法,需用校正曲线进行校正。通常使用已知数均分子量

M_n 和重均分子量 M_w 的窄分子量分布的线性聚苯乙烯作为标准物质进行校正。得到的校正曲线只适用于测定与标准物质相同实验条件下的未知样品。因为洗脱体积和分子量的转化关系只在特定的实验条件下存在对应关系。这些实验条件包括：温度、溶剂（或混合溶剂）、色谱系统条件和分离柱或色谱柱系统等。通过这种方法所测定的聚合物样品的分子量为相对值，叫做“聚苯乙烯等价分子量（polystyrene equivalent molecular weight）”。由于样品和标准物质的结构和化学组成的差异，测出的相对分子量值与绝对值存在着或多或少的差异。如使用其他标准物质，如聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯酸，需提供使用的理由。

5 方法原理

5.1 GPC 可以测定聚合物的数均分子量 M_n 、重均分子量 M_w 和分子量分布。GPC 是一种特殊的液相色谱，样品分离基于单独组分的流体力学体积。当样品通过填充有多孔材料（通常为有机凝胶）的分离柱时，小分子可以进入孔内，而大分子被排除在孔外，所以大分子的路径较小分子要短而先被淋出。中等尺寸的分子进入一些孔中，稍后淋出；最小的分子由于它的平均流体力学半径小于凝胶的孔径，所以它可以进入所有的孔，最后被淋出。

5.2 色谱柱的分离完全决定于凝胶孔径及其分布与样品尺寸的匹配，但实际上很难避免吸附效应对结果的影响。另外，柱子中凝胶填充的不均匀性和死体积也会对分离造成不良影响^[1]。

5.3 检测器检测受折光指数或紫外吸收的影响而呈现简单分布曲线，曲线表征实际分子量，需要通过已知分子量的聚合物校正色谱柱，理想状态是在较宽的分子量范围内选择结构相似的聚合物进行校正。被测样品的 GPC 曲线一般为典型的高斯分布曲线，但有的由于小分子部分拖尾，使曲线不对称。垂直坐标表示质量，不同分子量的组分被洗脱，水平坐标表示 \lg 分子量。低分子量组分从曲线中得出，如果低分子量组分的组成、结构与聚合物完全一样，则可精确地计算出低分子量组分含量。

6 质量标准

洗脱体积的重复性（相对标准偏差 RSD）应小于 0.3%。如果色谱系统的评估具有时间依赖性和不符合 DIN 55672-1:2007，通过内标校准以确保符合分析的重现性要求。分散性依赖于标准品的分子量，通常使用的聚苯乙烯标准样品的要求是：

$$\begin{array}{ll} M_p < 2\,000 & M_w/M_n < 1.20 \\ 2\,000 \leq M_p \leq 10^6 & M_w/M_n < 1.05 \\ M_p > 10^6 & M_w/M_n < 1.20 \end{array}$$

其中 M_p 为标准样品的峰位分子量。

7 方法描述

7.1 标准聚苯乙烯溶液的配制

7.1.1 用淋洗液为溶剂溶解聚苯乙烯标准样品，按照标准样品生产商的说明进行标准样品溶液浓度的配制。

7.1.2 标准样品溶液浓度的选择取决于不同因素，如进样体积、溶液黏度、检测器的灵敏度。最大进样量应与色谱柱长度相适应，注意防止色谱柱过载。使用 GPC 分析在使用 $30\text{ cm} \times 7.8\text{ mm}$ 的柱子时通常的进样体积为 $40\ \mu\text{L} \sim 100\ \mu\text{L}$ ，最高不要超过 $250\ \mu\text{L}$ 。进样量与溶液浓度的比例关系应在柱子校正前确定。

7.2 样品溶液的配制

原则上与标准样品溶液的配制要求相同,样品溶在适合的溶剂中,如四氢呋喃(THF),小心振荡,充分溶解,在任何情况下不能使用超声溶解。为了防止样品溶液中的大颗粒或微凝胶在色谱柱中堵塞,样品溶液应先通过一个孔径为 $0.2\ \mu\text{m}\sim 2\ \mu\text{m}$ 的膜过滤。在最终的实验报告中要写明有无未溶解的颗粒,这些颗粒可能是样品中高分子量部分。应采取适当的方法测定未溶解部分在试样中所占的百分比。所配制的溶液需在 24 h 之内使用。

7.3 对杂质及添加剂含量的校准

有必要对于聚合物中分子量低于 1 000 的非聚合物组分[如杂质和(或)添加剂]进行校准,只有当这些组分含量低于 1% 时才不需要校准。对分子量低于 1 000 的非聚合物组分的分析,可以通过对聚合物溶液直接分析得到结果,也可以分析 GPC 洗脱液级分。如果色谱柱洗脱液级分中低分子量组分浓度太低,而需进一步分析时,就需将其浓缩。方法是将洗脱液蒸干,再重新溶解。但要确保洗脱液成分在蒸发过程中不发生变化。对 GPC 洗脱液级分的浓缩处理方法应取决于下一步所用的定量分析方法。

8 仪器

8.1 凝胶渗透色谱仪的组成部分

凝胶渗透色谱仪一般由下列各部分组成:

- 溶剂贮存器;
- 溶剂脱气过滤装置;
- 泵;
- 压力缓冲器;
- 进样系统;
- 色谱柱;
- 检测器;
- 流量计(如需要);
- 数据采集与处理系统;
- 废液槽。

应确保 GPC 系统设备材料对所使用的流动相溶剂是惰性的(例如,用 THF 作流动相时应使用不锈钢毛细管)。

8.2 进样和溶剂输送系统

一定量的样品溶液是通过精确计量的自动进样器或手动进样输送到色谱柱中形成尖锐带。手动进样时,快速抽吸注射器可能引起分子量分布明显变化。溶液输送系统应尽可能保持无脉动,理想状态下应安装脉动阻尼器。流速为 $1.0\ \text{mL}/\text{min}$ 。

8.3 色谱柱

根据聚合物样品特性选择使用单根色谱柱或多根色谱柱联用。商品化的色谱柱填料有不同的规格(如孔径、排除极限等性质)。对于凝胶种类和色谱柱长度的选择,由样品性质(如流体力学体积、分子量分布)及特定的分离条件,如溶剂、温度和流速决定,见 DIN 55672-1:2007。

8.4 理论塔板数

色谱柱或联用色谱柱的分离能力应用理论塔板数表示。色谱柱的理论塔板数测定方法,是用溶剂(如 THF)作流动相,在已知长度的色谱柱中注入一定量的乙苯或其他非极性溶剂,理论塔板数由式(1)表示:

$$N = 5.54 \left(\frac{V_e}{W_{1/2}} \right)^2 \text{ 或 } N = 16 \left(\frac{V_e}{W} \right)^2 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- N —— 理论塔板数;
- V_e —— 最大峰的洗脱体积;
- W —— 峰底的基线宽度;
- $W_{1/2}$ —— 半峰宽。

8.5 分离效率

8.5.1 除了理论塔板数之外,分离效率也与带宽相关,分离效率取决于校正曲线的陡度。色谱柱的分离效率从式(2)得出:

$$\frac{V_{e,M_2} - V_{e,(10M_2)}}{A_c} \geq 6.0 \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- V_{e,M_2} —— 分子量为 M_2 的聚苯乙烯的洗脱体积;
- $V_{e,(10M_2)}$ —— 10 倍于聚苯乙烯分子量的洗脱体积;
- A_c —— 柱横截面积。

8.5.2 系统的分离度一般用式(3)得出:

$$R_{1,2} = 2 \times \frac{V_{e1} - V_{e2}}{W_1 + W_2} \times \frac{1}{\lg \left(\frac{M_2}{M_1} \right)} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- V_{e1}, V_{e2} —— 两种聚苯乙烯标准品峰位的洗脱体积;
- W_1, W_2 —— 两种聚苯乙烯标准品峰的基线峰宽;
- M_1, M_2 —— 两种聚苯乙烯标准品的峰位分子量(应有 10 倍的区别)。

8.5.3 色谱柱系统的 R 值应大于 1.7。

8.6 溶剂

所有溶剂应是高纯度溶剂(如四氢呋喃(THF)纯度大于 99.5%),溶剂储存器(如需要可在惰性气体下)应有足够容量,可完成色谱柱校正和样品分析。溶剂应在通过泵转运至色谱柱之前脱气。

8.7 温度控制

仪器主要部件的临界温度(进样管、色谱柱、检测器和管路)应恒定并与所选溶剂一致。

8.8 检测器

检测器的目的是定量记录从色谱柱洗脱出的样品浓度。为了避免不必要的峰加宽效应,应尽可能减小检测室的体积。除光散射和黏度检测器外不能超过 10 μ L。微分折射计通常用于检测,如果样品特性或洗脱溶剂有特殊需要,也可使用其他类型的检测器,如紫外/可见、示差折光、黏度检测器等。

9 数据和报告

9.1 数据

- 9.1.1 有关数据采集与数据处理的要求及相关的评价标准见 DIN 55672-1:2007。
- 9.1.2 每个要测试的样品,应分别进行两次实验,并单独分析。
- 9.1.3 需要明确指出测量值是与使用标准品的分子量相当的相对值。
- 9.1.4 确保测定空白样品,并且空白样品的处理方法与被测样品相同。
- 9.1.5 测定洗脱体积或保留时间后(可能使用内标校正),以 $\lg M_p$ 值(M_p 是标准样品的峰位分子量)对上述数值中的一个作图。每 10 倍级差的分子量至少需要两个校正点,整个校正曲线至少需要五个校正点,覆盖预计的样品分子量范围。校正曲线低分子量端点由正己苯或其他适宜的非极性溶质界定。曲线中分子量低于 1 000 的对应部分用作杂质和添加剂的测定时,有必要进行校准。
- 9.1.6 如果有不溶解的聚合物(分子量一般都大于可溶解部分)在色谱柱中保留,如果不考虑,会导致高估低分子量组分。不溶解聚合物对低分子量部分含量需校正,见附录 A。
- 9.1.7 分布曲线应以表格形式或图表(微分频率或百分比总和和对 $\lg M$)得出。在绘图表示时,一个 10 倍分子量级差通常应 4 cm 宽度,最大峰高为 8 cm。对于积分分布曲线差异在纵坐标上,从 0% 到 100% 应大约为 10 cm。

9.2 试验报告

9.2.1 测试样品

- 9.2.1.1 测试样品的相关信息(特性、添加剂、杂质);
- 9.2.1.2 样品的处理方法、观察到的现象及存在的问题。

9.2.2 仪器

- 9.2.2.1 洗脱液容器、惰性气体、洗脱液成分;
- 9.2.2.2 泵、脉冲阻尼器、进样系统;
- 9.2.2.3 分离柱(生产商、所有关于色谱柱特性的信息、如孔径、分离材料种类等等;标号、长度和色谱柱连接顺序);
- 9.2.2.4 色谱柱(或联合柱)理论塔板数;分离效率(系统分离度);
- 9.2.2.5 峰形对称性信息;
- 9.2.2.6 柱温,温控类型;
- 9.2.2.7 检测器(测量原理,型号、检测室体积);
- 9.2.2.8 流量计,如果使用(生产商、测量原理);
- 9.2.2.9 数据采集和处理系统(硬件和软件)。

9.2.3 系统的校正

- 9.2.3.1 作校正曲线方法的详细描述;
- 9.2.3.2 使用这种方法的质量标准(如:相关系数,方差之和等);
- 9.2.3.3 在试验过程及数据计算和处理过程中所使用的所有外推法、假设值及近似方法;
- 9.2.3.4 在表中列出校正曲线的有关信息。包括:
- 标准样品的名称;
 - 标准样品的制造商;

- 制造商提供或其后测定并用定义法计算得到的标准样品的特性参数 $M_n, M_w, M_p, M_n/M_w$;
- 标准样品浓度及进样体积;
- 校正中使用标样的 M_p 值;
- 测得的标样峰最大值的淋出体积或保留时间;
- 按峰最大值计算的分子量 M_p ;
- M_p 和校准值的百分比误差。

9.2.4 低分子量聚合物含量的数据

- 9.2.4.1 处理样品的过程及所使用的分析方法的描述;
- 9.2.4.2 低分子量组分在整个样品中所占的质量分数;
- 9.2.4.3 杂质、添加剂及其他非聚合物成分在整个样品中所占质量分数。

9.2.5 计算

进行计算时,应注意以下内容:

- 以时间为基准计算,所用方法都应达到所要求的重复性(标明校正方法,内标等);
- 以洗脱体积或保留时间为基准计算的影响因素;
- 如果峰未完全分离,列出计算范围;
- 如果曲线经过平滑处理,列出所用的平滑处理方法;
- 样品预处理及溶液制备的方法、步骤;
- 样品中是否有不溶解的颗粒存在;
- 样品浓度(mg/mL)和样品进样体积(μL);
- 观察到的导致偏离理想 GPC 谱图的因素;
- 详细说明测试过程中所做的所有修正;
- 说明误差范围;
- 任何与测试结果相关的报告及数据。

附录 A
(规范性附录)

聚合物溶液中存在不溶性聚合物计算低分子量时的校正指南

A.1 当被测样品中含有不溶性聚合物时,经 GPC 分析会造成质量损失。因为不溶性聚合物会滞留在色谱柱中或过滤器上,只有溶解的部分才通过色谱柱。在这种情况下通过测定或计算聚合物溶液浓度的折光指数增量(dn/dc)就可以计算聚合物溶液流经色谱柱造成的质量损失。这可以用已知浓度和 dn/dc 的外部标准物质采用外部校正方法来校正示差折光仪的响应值。下面例子是以甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为标准物质进行校正。

A.2 用外标校正一种丙烯酸酯聚合物,可以用标准物质 PMMA 配成已知浓度的 THF 溶液进行 GPC 分析,测得的数据可按式(A.1)求得示差折光仪常数 K ;

$$K = \frac{R}{(C \times V \times dn/dc)} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

K ——示差折光仪常数,单位为微伏秒每毫升($\mu V \cdot s/mL$);

R ——标准样品 PMMA 的响应值,单位为微伏秒($\mu V \cdot s$);

C ——标样 PMMA 的溶液浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——进校体积,单位为毫升(mL);

dn/dc ——标准样品 PMMA 的 THF 溶液的折光指数增量,单位为毫升每毫克(mL/mg)。

A.3 下列数据为标准物质 PMMA 的典型数据:

$R=293\ 789$;

$C=1.07\ mg/mL$;

$V=0.1\ mL$;

$dn/dc=9 \times 10^{-5}\ mL/mg$ 。

A.4 如果注射的聚合物 100% 从检测器流出,按此检测器的理论响应值计算得到的 K 值为 3.05×10^{11} 。

参 考 文 献

- [1] Yau, W. W. , Kirkland, J. J. , and Bly, D. D. Modern Size Exclusion Liquid Chromatography. *J. Wiley and Sons*, 1979
-