



中华人民共和国国家标准

GB/T 21864—2008

聚苯乙烯的平均分子量和分子量分布的 检测标准方法 高效体积排阻色谱法

Standard test method for molecular weight averages and
molecular weight distribution of polystyrene—
High performance size-exclusion chromatography

2008-05-12 发布

2008-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准等同采用美国材料与试验协会标准 ASTM D 5296:2005《聚苯乙烯的平均分子量和分子量分布的检测标准方法 高效体积排阻色谱法》(英文版),其有关的技术内容与上述方法完全一致。

本标准附录 B 为规范性附录、附录 A 为资料性附录。

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。

本标准负责起草单位:中国检验检疫科学研究院、中化化工标准化研究所。

本标准主要起草人:于文莲、陈会明、王军兵、周新、郝楠、梅建、王晓兵、王立峰、孙鑫、王峥。

本标准为首次发布。

聚苯乙烯的平均分子量和分子量分布的 检测标准方法 高效体积排阻色谱法

1 范围

1.1 本标准规定了用高效体积排阻色谱法(HPSEC)测定线性可溶性聚苯乙烯平均分子量(M_w)和分子量分布的方法。本方法不是绝对的方法,要求使用市售窄分子量分布聚苯乙烯标准物质进行校正。本标准适用于含有分子量组分的淋洗体积,在聚苯乙烯标准物质确定的范围内的样品测定(分子量一般在 $2\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\sim 2\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

1.2 HPSEC 不同于传统尺寸排阻色谱 SEC(参考凝胶渗透色谱 GPC),每米塔板数是 SEC 的 10 倍(见 ASTM D 883 和 ASTM D 3016)。HPSEC 系统由低体积液相色谱部件组成,色谱柱填装小的微孔颗粒($3\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$)。高效液相色谱仪器和自动数据处理系统用于数据采集和处理。

1.3 本标准使用国际单位制单位。

1.4 本标准未给出所有相关的安全性,如果有其他的安全性也应结合使用。本标准的使用者有责任建立安全和健康守则,在操作期间测试规定应用限制。第 9 章规定了特定的预防措施。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,但是鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

ASTM D 691 测定试验方法精密性进行实验室间研究的标准规范

ASTM D 883 塑料术语定义

ASTM D 2857 聚合物稀释溶液黏度的测定方法

ASTM D 3016 液相排阻色谱法术语及其相互关系使用标准规范

ASTM E 685 液相色谱法用固定波长光度探测装置试验的标准实施规程

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

定义 Definition

本标准使用塑料技术术语见 ASTM 883。

4 方法概要

4.1 本方法为在聚苯乙烯样品稀释溶液注入含有同样溶剂的流动相。流动相将聚合物载入和通过色谱柱(或系列色谱柱),柱填料可使用微粒、半刚性有机凝胶、刚性固体、多孔填料,按照聚合物分子大小顺序分离。自进样开始检测器持续监测从柱中出来的淋洗体积(时间),从柱中流出分子按照尺寸分离,并按照其浓度分离的分子量被检测和记录。通过校正曲线,淋洗体积(时间)可以转为分子量,样品的各种分子量参数可由分子量/浓度数据计算得出。

5 意义和范围

5.1 一般应用

分子量(M_w)和分子量分布(M_wD)是聚合物样品的性能参数,在性能研究中广泛使用。例如:观察

到的分子量分布(M_{wD})可与设定的聚合反应的动力学和机能相比较。其不同数值将允许理论调整和经验设定。与之相似聚合物的强度、熔体流动和其他性质依赖于 M_w 和 M_{wD} 。广泛用于相关参数研究、处理或产品应用。测定分子量(M_w)和分子量分布(M_{wD})用于聚合物质量控制。

5.2 时效性

因为在研究中需要特殊聚合物类型校正,且特殊真实的聚合物/溶剂/柱填料相互反应,本方法仅对聚苯乙烯有效,避免非排阻效应。方法的许多规则可用于发展其他聚合物体系的 HPSEC 方法。例如使用通用校正规定(见 ASTM D 3016)。

6 单位和符号

6.1 单位和符号见表 1。

6.2 本方法对应单位如下:

普通单位/符号	SI 单位和符号
1 mL · min ⁻¹	=1.667×10 ⁻⁸ m ³ · s ⁻¹
1×10 ⁷ dyn · cm ⁻²	=145 psi=1 MPa

表 1 与函数相关单位和符号

函 数	普通单位/符号	SI 单位/符号
基本性能定义	分子量(道尔顿)	g · mol ⁻¹
溶剂流速	mL · min ⁻¹	m ³ · s ⁻¹
样品重量(质量)	mg	^a
样品溶液体积	μL, mL	^a
孔尺寸	Å	^a
颗粒尺寸	μm	^a
洗脱体积	μL, mL	^a
洗脱时间	s	^a
色谱峰高	mm	^a
柱反压	dyn · cm ⁻²	N · m ⁻² 或 Pa
^a 与普通单位相同。		

7 试验设备

7.1 概述

HPSEC 是特殊形式的液相色谱,与传统 SEC 不同,HPSEC 使用的色谱柱的理论塔板数是 SEC 的 10 倍,HPSEC 色谱柱的填料随后讨论。

7.2 仪器必要组分

由溶剂储存器、泵系统、进样器、填充柱、溶质检测器、低死体积液相色谱管路和接口、废液储存器、记录仪和数据处理系统。所有组分安全性和操作应符合以下要求。

7.2.1 相关组分见图 1,仪器操作在室温下进行,建议在流动相储存器或在流动相储存器和泵系统之间使用脱气机,以脱去流动相中气泡。典型实验室玻璃仪器和分析天平。

注:可以使用市售的几种系统和部件用于运行 HPSEC。

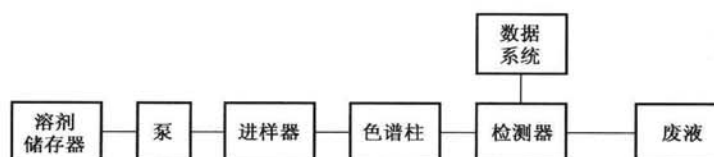


图 1 HPSEC 系统结构图

7.3 溶剂储存器

应保证足够的溶剂以完成实验；同时溶剂应与空气隔绝。必要时可用磁性搅拌。

7.4 溶剂泵系统

规定要求泵系统能够以持续稳定和无脉冲的流速将溶剂通过色谱柱。流速应在 $0.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \sim 5.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 连续可调，反压不能超过色谱柱制造者规定的限制（例如 28 MPa）。如果洗脱体积不能直接测量或校正系统变化，在本条件下测量和运行一个典型分析的时间内流速精密度应低于 $\pm 3\%$ 。

7.5 进样器

进样系统的目的是当引入样品进入液流形成尖锐带。阀和进样管装置或者任何液相色谱自动进样器均可使用。要求包括最小的带展宽，进样器具备在色谱柱产生的反压下工作的能力、进样体积的重现性、无滞后现象。

7.6 色谱柱

HPSEC 使用均匀高光亮度内壁的不锈钢柱，长度为 $15 \text{ cm} \sim 50 \text{ cm}$ ，建议使用特定接口和管路，具有较小死体积；填料可使用微粒、半刚性有机凝胶、刚性固体、多孔填料。一般填料微粒有窄尺寸分布，直径分布在 $3 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 。填料也可使用其他形状和孔径。也可装填相关均匀孔径或“混合床”颗粒得到宽范围孔径用于聚合物分离。如果使用系列色谱柱，推荐色谱柱连接从进样器出口开始，从小孔径到大孔径排列。

注：柱填料和 HPSEC 填充柱可使用符合要求的市售凝胶色谱柱。建议本方法的使用者按照生产商提供的指南保护和 HPSEC 柱。例如可能因为小孔径填料的脆弱性，指南建议使用者改变本标准推荐的系列色谱柱排列顺序。

7.7 检测器

检测器的目的是持续不断监测从色谱柱洗脱的溶质浓度。同时检测器应具有足够的灵敏度和溶质浓度线性响应。另外检测器不能出现液流中浓度梯度失真的情况。这要求在检测器中的溶液体积施加严重的限制，例如本方法不接受检测池体积大于 $15 \mu\text{L}$ 的检测器。HPSEC 使用的大多数检测器基于光度测量，可使用示差折光检测器，紫外检测器，黏度检测器等。ASTM E 685 提供了使用液相色谱系统测试光度检测器性能的导则。其他检测器也可适用。微分折射计有适宜的灵敏度和通用性。溶剂和色谱柱洗脱物折光指数 (ΔRI) 不同提供成比例信号。检测器响应 ($10^{-7} \sim 10^{-8}$) ΔRI 单位，其检测池体积不得大于 $10 \mu\text{L}$ 。

注 1：分子量远远大于 $5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的聚苯乙烯的折光指数增量 dn/dc 的变化是很微小的，但检测器在测定聚苯乙烯数均分子量时将导致平均分子量不可估计的错误。微分折光检测器的主要缺点是要求精确控制温度、压力和流速以保持稳定信号，获得适宜的灵敏度水平。如大多数有机溶剂温度系数是每开 (K) 变化 10^{-4} RI 单位，因此示差折光检测器检测池的温度应控制在 $10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

注 2：过氧化苯甲酰在合成聚苯乙烯时通常用于苯乙烯的自由基引发剂，存在微小浓度的引发剂片段有极强的生色团，如苯甲酸盐类是过氧化苯甲酰的分解产物，聚合物端基能够显著改变聚苯乙烯的紫外吸收特征（注 3）。因此端基相应浓度的增加降低聚合物平均分子量，检测器响应和聚合物浓度（比尔-朗伯定律中的摩尔吸光系数）之间的关系可引起平均分子量改变。光度检测器（紫外和荧光）对存在极强的生色团端基特别灵敏。选择检测器和波长是非常重要的，可以保证平均分子量单纯浓度响应。如果不这样做，可能会导致得出错误的平均分子量和分子量分布。

注 3：Garcia Rubio, L. H., Ro, N., R. D., Macromolecules, 17, 1984, p. 1998。

7.8 管路和接口

所有连接进样器和检测器的管路内径不大于 0.25 mm, 并能够承受 42 MPa 的压力。连接色谱柱的接口应尽可能的短, 设计成不同式样防止混淆, 并具有较小的死体积。

7.9 记录器/绘图仪: 满量程响应时间应在 2s 内, 或数据处理系统可画出色谱图。宜选择笔响应和信噪比, 使浓度信号不受影响。

7.10 数据采集和处理系统

应能提供测定 HPSEC 色谱峰高或面积积分, 处理和报告数据。最好是用计算机或实时数据采集系统, 并可离线或在线处理数据。

注: HPSEC 系统的数据采集和处理系统可采用市售计算机软件数据处理系统不是标准化的。现在有几家不同的生产商提供色谱处理软件, 包括 HPSEC 软件。目前一些使用者开发了自己特定的 HPSEC 软件。

7.11 其他组分

特殊溶剂在线过滤、压力监测器、脉冲阻尼器、流速计、柱温箱、虹吸计数器、绘图仪、原始数据存储系统、软件等, 以及那些与上文提到的基本部件结合经常使用的部件。

7.12 HPSEC 系统

其他任何符合第 12 章要求的部件, 也可用于 HPSEC 系统。系统结构图见图 1。

8 试剂和材料

8.1 溶剂: 本方法推荐使用四氢呋喃(THF)。任何与 HPSEC 系统组分和柱填料相容的溶剂并且对聚苯乙烯更好的溶剂可以考虑使用。温度应足够高保持洗脱液在低黏度状态(通常 1 mPa·s 或更低)又不至于沸腾或在检测池中产生气泡。考虑到检测器的限制, 溶剂折光指数与聚苯乙烯相似的不能用微分折光指数检测器, 同时有强紫外吸收的溶剂, 如甲苯不能使用紫外(254 nm)检测器。选择溶剂时应当考虑试剂的纯度和一致性, 例如: 除非是现场蒸馏并用惰性气体隔绝空气保存在玻璃(棕色)瓶中。因四氢呋喃易与氧气发生氧化反应, 产生过氧化物产生紫外吸收并且在蒸发浓缩中有危险性, 因此四氢呋喃应添加抗氧化剂(含量为 0.025%~0.1% 的 2,6-二叔丁基对甲苯酚)或持续搅拌或用惰性气体氮防止氧化反应发生。

8.2 聚合物标准物质: 单分散、已知分子量的窄分子量分布聚苯乙烯标准($\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 小于 1.1)用于校正。理想状态是基于绝对分子量方法, 如端基分析、渗透压法、光散射或超离心法。

8.3 低分子量标准物质: 低分子量物质, 如高纯度邻二氯苯, 用于计算塔板数或做内标。在大多数 HPSEC 系统用 THF 做流动相时, 硫磺作为良好的内标用于监测流速变化。硫磺在由低分子量组分或进样空气组成 HPSEC 的“废”峰之后洗脱, 硫磺宜有尽可能高的纯度。

9 危害性

9.1 本方法使用的溶剂具有毒性或高易燃性, 或二者皆有。避免直接与皮肤接触或吸入溶剂蒸气。建议使用者查阅文献, 然后建立安全处理溶剂的程序。相似的预防措施适用于处理低分子量标准物质。

10 仪器准备

10.1 组装

按照图 1 组装 HPSEC 系统, 准备好运行。市售仪器按照说明书组装并操作。

10.2 温度

本方法不规定操作温度, 温度敏感的内部部件(进样管、色谱柱、检测器和连接管路)应相对恒定, 并且对所选溶剂稳定。在校正实验过程中上面提到的内部部件的温度变化范围在 3℃。

10.3 流速

当选择流速和起始溶剂泵系统柱子和仪器生产商推荐以下方式, 建议采用 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \pm$

0.1 mL · min⁻¹, 本方法不要求流速。如需要泵系统应调节使从检测器流出的溶质相对稳定和无脉冲。用溶剂流出体积或重量监测在足够长的时间段内的流速, 在适宜的条件下应保证流量精密密度为 ±0.3%。在校正过程中和每次分析前和后均应测定流速。内标(见 12.5)或流量监测器, 如阻尼泵可以用于监测流速变化。

10.4 检测器

检测器设定和波长选择, 对于光度检测器应为溶质检测提供合适的灵敏度, 避免引起不当基线噪声或输出信号过载。

10.5 数据处理系统: 推荐使用者使用计算机或数据系统生产者设定数据采集和积分参数。

11 溶液配制

11.1 聚合物样品溶液

称取 10 mg~50 mg 聚合物样品放入洁净干燥的 50 mL 带螺口盖子的溶剂惰性材料的烧瓶中, 也可使用带磨口塞子的容量瓶。然后加入从溶剂储存器中取出的溶剂到瓶 2/3 部分, 盖上塞子; 室温下使聚合物溶解, 可用磁力搅拌器搅拌或用振荡器振荡加快溶解。本方法不能用加热或超声的方法加快聚合物溶解, 这样会使聚合物降解; 待聚合物全部溶解后, 加入溶剂定容至刻度。(聚合物溶液可从 11.3 描述的含内标的“储备”液制备)。只要 M 小于 500 000 g · mol⁻¹, 用四氢呋喃溶解的聚苯乙烯溶液非常稳定, 溶液在 24 h 内使用。

11.2 聚合物标准溶液

除了两个或更多窄分布“鸡尾酒”聚苯乙烯标准物质, 按照 11.1 配制系列混合标准溶液。这些鸡尾酒式溶液用于分子量校正和测定分离度。对于高分子量聚合物标准(M 大于 800 000 g · mol⁻¹) 建议做单标, 并多次稀释溶液以减少校正过程中与溶液中聚合物尺寸相关的问题。

注: 为保证良好的精密密度, 标准和样品每次分析进样质量应一致。

11.3 低分子量标准溶液

按照 11.1 配制低分子量标准溶液(含量为 0.1%), 如邻二氯苯稀释标准溶液, 用于测定理论塔板数(见 12.1)。低分子量化合物稀释溶液(含量不大于 0.01%) 也可作为内标加入聚合物溶液。“储备”液含有内标, 如当使用 THF 时, 硫磺可直接在制备聚合物溶液时加入, 或在已制备溶液加入等分的硫磺。

注: 典型储备液含有含量为 0.03% 硫磺, 用从溶剂储存器取出的 THF 制备。常用超声装置帮助硫磺溶解。硫磺可用微分折光指数和紫外检测器在 254 nm 测定。

11.4 过滤

除了高分子量样品外, 建议所有溶液进入仪器之前应用 0.2 μm~0.5 μm 滤膜(滤膜孔径不能超过 5 μm) 过滤, 去除可堵塞色谱柱和系统的微小颗粒和其他物质。过滤器应对溶剂惰性并在过滤时不能堵塞。

注: 溶液中经常有肉眼可见的微凝胶, 在过滤时会堵塞滤膜的微孔, 在这种情况下, 应使用过压装置。如果堵塞情况发生, 聚合物溶解部分在过滤时发生部分转移, 堵塞膜在此充当了超滤装置。在这种情况下, 滤液中的聚合物不再表示样品溶质的部分, 因此色谱结果值得怀疑。

11.5 测试样品溶液的适宜性

HPSEC 分析聚合物的进样质量一般在 0.05 mg~0.5 mg 之间, 可以得到期望的分子量分布宽度(对于较紧密分布和高分子量的样品, 应降低样品量)。本方法假设进样的聚合物质量足够小, 聚合物的流体力学体积和色谱分离机理与进样聚合物质量或浓度无关。如果进样溶液浓度过高, 特别是高分子量聚合物样品, 峰淋洗体积(时间)和色谱峰形可能受到影响, 导致错误分子量测定。推荐的做法是对未知样品或标准用一半起始浓度进样(增加检测器灵敏度 2 倍), 保证峰淋洗是可重复的。如果变化明显, 后面检测应按照低浓度重复进样。 $\lg M_w$ 与进样质量之间的关系一般是连续函数。稀释应保证低范围

质量可提供足够可识别的信噪比。对于聚苯乙烯四氢呋喃溶液,lgM_w 对进样质量作图,斜率是比较小的,说明重复稀释不会严重影响测定 M_w。

12 系统性能要求

12.1 塔板数

塔板数 N 是无量纲量,与柱效和色谱系统中分散过程相关。多种程序和方法用于估算塔板数 N。本方法建议使用色谱柱制造商评估新柱子的方法。测定塔板数应与本方法其他方法相同条件。例如可用下列测试条件:

- 溶剂:四氢呋喃(THF);
- 温度:30℃;
- 流速:1 mL · min⁻¹;
- 测试溶质:邻二氯苯;
- 浓度:含量不大于 0.1%;
- 进样体积:(1~5)μL。

12.1.1 假定溶质峰是均匀并接近高斯分布,式(1)可用于计算塔板数 N:

$$N = 16(V_R/W)^2 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- V_R——测定溶质峰最大时的峰淋洗体积(时间);
- W——峰底宽度,自色谱峰两侧的转折点所作切线在基线上的截距,见图 2。

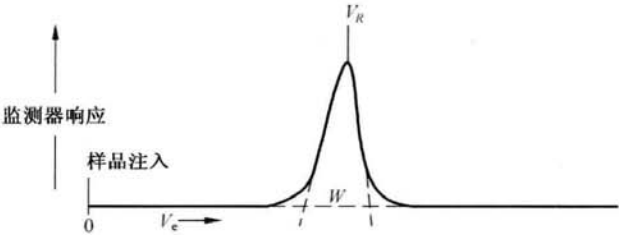


图 2 测定峰宽

12.1.2 塔板数 N 是无量纲参数,塔板数不管 V_R 和 W 用淋洗体积或淋洗时间测量都有同样数值。比较不同系统的塔板数与色谱柱长度 L 相关,见式(2):

$$N' = N/L \dots\dots\dots(2)$$

12.1.3 HPSEC 色谱柱要求等于或超过 N' 为 13 100 塔板/m。如果 HPSEC 系统不符合上述性能要求应重新检定或更换色谱柱。在解决 HPSEC 系统出现柱效相关的问题时使用监测塔板数。

12.2 分离度

分离度 R 对于色谱性能来说是比较塔板数 N' 更重要的参数。R 代表色谱柱和系列色谱柱的分离能力,与分散和带展宽效应相关。两个窄分布标准聚合物标准 MWDs($\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 小于 1.1)的分离度 R,两个标准样品谱峰的分离度用式(3)来表示:

$$R_s = 2 \cdot (V_{R2} - V_{R1}) / [(W_1 + W_2) \cdot \lg(M_1/M_2)] \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- V_{R1}, V_{R2}——标准样品 1 和 2 峰位的淋洗体积或时间;
- W₁, W₂——标准样品 1 和 2 峰底宽度,见图 3;
- M₁, M₂——标准样品 1 和 2 的峰位分子量。

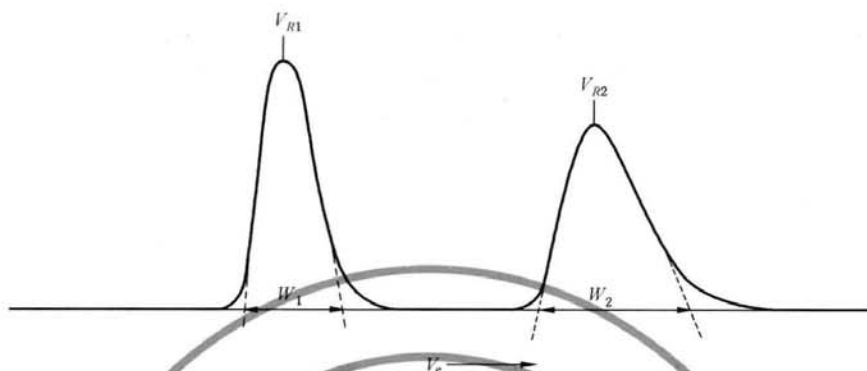


图3 测定分离度 R_s 使用窄分布聚苯乙烯标准品 M_1 大于 M_2

12.2.1 两个标准样品的已知分子量应不同且因数大约是 10, 进样浓度不大于 0.05%, 进样量不大于 100 μL 。建议每测定 10 个样品分子量后测定分离度 R_s , 并至少使用 3 个聚合物标准, 其混合标样一次进样可以同时测定几个 R_s 。本方法规定 R_s 不小于 1.7 时为可接受分离度, 可用于在此分子量范围内的样品分析。分离度是无量纲参数, 用淋洗体积或淋洗时间计算, R_s 是相同数值。

注: 混合物或“鸡尾酒”3 个或更多聚合物标准溶液一次进样可测定几个 R_s 。例如分子量 10 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、100 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 1 000 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 聚苯乙烯混合标准溶液可以测定分子量范围在 10 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ~ 1 000 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围的分度。以此类推分子量 2 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、20 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 2 000 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 标准溶液可以测定更大分子量范围的分度。保持足够低的溶液浓度非常重要可以避免浓度效应(见 11.5)。

12.2.2 上述混合标样的淋洗峰应是基线分离的, 在测定 HPSEC 系统性能变化时, 混合物会经常用到, 应经常运行以保证校准(见 13.2)。

12.2.3 分离度可以根据校正曲线的斜率确定(见 13.4), 如果校正曲线斜率 S 是直线, 超过淋洗体积范围的聚合物也可以分析, 式(3)可用式(4)表示:

$$R_s = [-0.5S \cdot (W_1 + W_2)]^{-1} \quad \text{..... (4)}$$

如果聚合物标准 $W = W_1 \times W_2$ 淋洗在校正曲线的直线范围内, 分离度的极限值由式(5)确定:

$$\lim R_s = (-W \cdot S)^{-1} \quad \text{..... (5)}$$

在这种情况下, 校正曲线的斜率或聚合物标准峰宽的变化代表了 HPSEC 系统的性能变化。

12.3 检测器响应

选择 HPSEC 操作条件和设定最优化检测器响应, 使用者可根据 ASTM E 685 第 5 部分和第 7 部分测试液相色谱检测器的性能。如果测试方法是有效的, 聚合物检测峰高或所有峰面积积分值应直接与进样聚合物质量成比例。聚苯乙烯的线性关系(比尔-朗伯定律)应如图 4 所示。

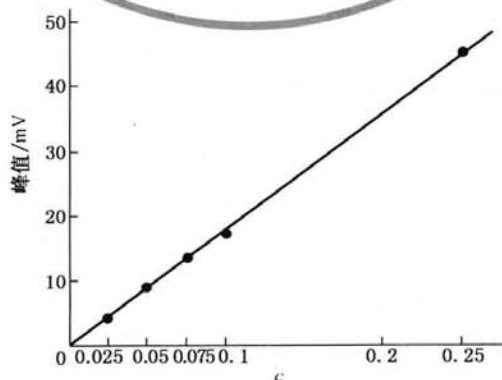


图4 聚苯乙烯样品浓度与检测器响应的线性关系

12.4 基线稳定性

所选仪器条件应保证最小的基线噪声。ASTM E 685 将噪声分为短噪声、长噪声和漂移。短噪声的反复频率和持续时间大大短于聚合物样品淋洗时间,因此可用于确定低检测限。一般短噪声不能超过 2% 最大聚合物峰信号。长噪声指超过时间间隔类似聚合物峰(1 min~10 min),因此应在分析前减到最小。长噪声的发生经常意味着色谱系统功能不正常,长噪声不应超过 5% 最大聚合物峰信号。漂移为在超过 1 h 测量噪声的平均斜率。如果倾斜持续时间超过 HPSEC 分析运行时间、数据处理系统能校正倾斜基线,漂移可以忽略不计。如果漂移超过 2% 的最大聚合物峰信号以及数据系统不能抵消漂移基线,则导致错误结果。

12.5 流速

在 HPSEC 系统校正和样品分析运行时间内溶剂流速微小变化(大于 3%),则可导致得出的 M_w 值有较大的系统误差。测定系统的平均流速测量在分析时间段溶剂流出的体积或重量。如果连续几天流速变化超过 3%,建议加装在线流速监测器。如果 HPSEC 系统没有在线流速监测器或其他仪器,可自动和准确的监测流速变化,或在样品中加入内标监测流速变化。

13 校正

13.1 选择聚苯乙烯标准物质

按照 11.2 当时配制聚苯乙烯校正标准溶液。校正标准溶液应尽可能稀释以减小浓度效应;实际上溶液仅在校正过程而不用于测定分子量可以容忍较高的基线噪声(见 12.4)。可以使用任何来源的等效标准品。在超过待测样品的分子量范围里,每 10 个级别分子量最少需要 3 个标准溶液校正。待测样品需在分析前进样估计分子量范围,以便选择合适的聚苯乙烯校正标准溶液。

13.2 聚苯乙烯标准溶液进样

使用干净的微量注射器(或自动进样器),在每次进样前用溶剂清洗进样管和注射器赶出气泡。如果标准物质的分子量低于 $800\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、含有 2 个或更多聚苯乙烯标准的混合溶液应过滤后进样,进行校正,标准物质的洗脱峰基线分离见图 2。

13.2.1 分子量不小于 $800\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的标准

应使用几个不同浓度的单标。每个校正标准溶液应全部洗脱完毕后,才能进行下一次进样。所有标准溶液不管浓度如何,进样体积应相同。最大进样体积与 HPSEC 色谱柱的直径(填充体积)相关,直径在 $0.6\text{ cm}\sim 0.8\text{ cm}$ 的色谱柱,进样量不大于 $100\text{ }\mu\text{L}$;直径在 $0.8\text{ cm}\sim 1.0\text{ cm}$ 的色谱柱,进样量不大于 $150\text{ }\mu\text{L}$ 。

13.3 数据采集

典型的数据系统参数是测定各种聚合物标准物质(内标)洗脱峰最大值和对应洗脱体积或时间(淋洗时间乘以流速可以转化为淋洗体积)。以测定的每一高分子量标准(不小于 $800\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)洗脱峰最大值的洗脱体积(或时间)对进样浓度或质量作图,外推“零”浓度估算“真实”或 V_R 的浓度内在值[当系统校正时,测定和记录内标 V_{IS} 的平均洗脱体积(或时间)]。

注:测量峰洗脱体积(或时间)从样品进样起始点(或时间)到记录色谱峰的最大值(图 2)。

13.4 校正曲线

HPSEC 的校正曲线以测量峰洗脱体积 V_R (或时间),对校正标准物质的计算“峰”或分子量值 $(M_w \cdot M_n)^{1/2}$ 的对数作图。在实际的 HPSEC 分离机制,校正曲线一般假设为 s 型(见图 5 中波折线),高于溶质 A 分子量的和低于溶质 D 柱液体体积的分子量的是无效量。在这两个极限值之间是可使用分离范围。数据处理系统或计算机软件可以使用不同方法处理校正数据。

13.4.1 本方法不能区分除了推荐方法以外各种处理和使用者的尝试平滑或获得“最适合”的数据,与一些聚苯乙烯标准 M_w 相关的错误。实际上校正曲线与上述聚苯乙烯 M_w 值和实验淋洗参数 V_R 相关。

13.4.2 通过色谱柱设计或选择,有可能获得更大分子量范围的校正曲线线形。直线部分聚合物的淋

洗体积在此范围内(在图 5 溶质 B 和溶质 C 之间),在 $\lg M$ 与 V_R 之间存在简单的比例关系。校正曲线线形范围的比例常数等于斜率 S , 见式(6):

$$\lg M = S_0 + S \cdot V_R \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

S_0 为系统常数。

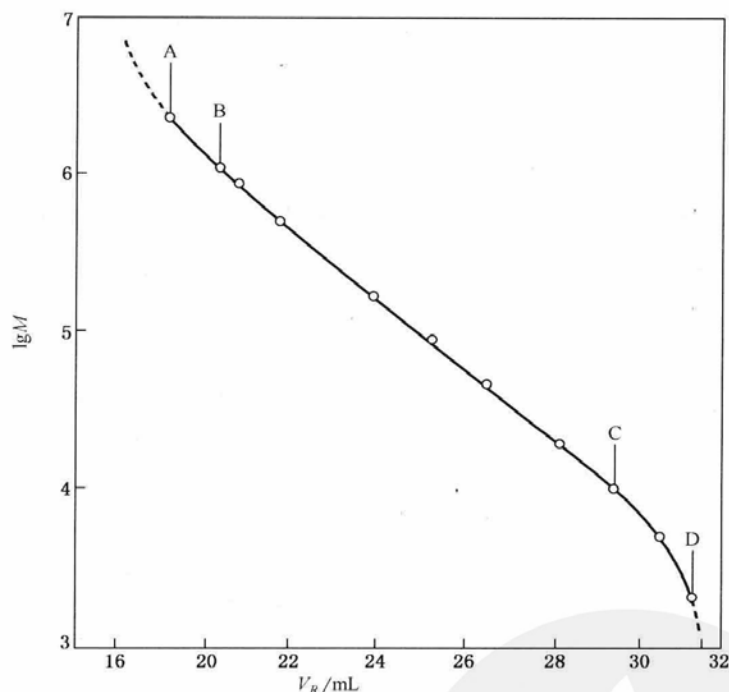


图 5 HPSEC 校正曲线

14 操作程序

14.1 分析准备

按照 11.1、11.4、11.5 配制聚合物样品溶液,如果使用内标,在每一样品中加入;也可使用含有内标用于监测流速的储备液(11.3)。设定仪器并满足系统性能要求(见第 12 章)。

14.2 样品溶液进样

按照 13.2 的规定,进样量应与校正时相同。在进样时尖峰增加和反压脉动显示 HPSEC 系统有严重问题,应在继续进行实验前解决此问题。样品和内标应完全洗脱后,才能进行下一次进样。

14.3 基线测定

12.4 讨论了符合要求的基线标准。识别在聚合物色谱起始和结束的淋洗体积 V_a 和 V_b (见图 6)。在 V_a 和 V_b 之间的基线认为是直线。

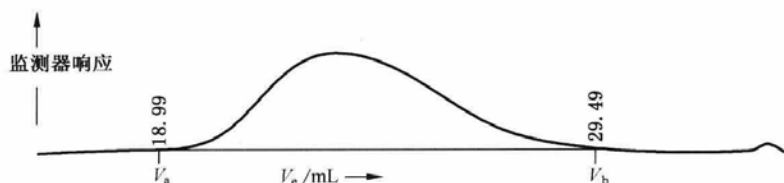


图 6 应用本方法的典型色谱图

14.3.1 设定低淋洗体积 V_a (高分子量) 色谱节点是直接的,这时基线一般是稳定的,不会影响低分子

量纯度。

14.3.2 设定淋洗体积 V_b 是比较困难的,极大地依赖于聚合物峰与低分子量不纯峰之间的分离和稳定基线的重现性。选择 V_b 是因为明显基线分离和重现性。

14.3.3 图 6 图示了聚苯乙烯样品在聚合物和不纯峰充分分离和良好基线重现性的情况。在此示例中, V_a 和 V_b 依次选为 18.99 mL 和 29.49 mL。

14.3.4 图 7 图示了聚合物和不纯峰不完全分离的情况。聚合物明显有低分子量“拖尾”,超过本方法有效范围(M 小于 $2\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)。本方法不包含构建正确基线的问题和图 6 中色谱的临界值,这些样品不能使用本方法。

14.4 数据采集

数据系统和计算机软件可以处理数据采集。在采集期间,聚合物脱洗峰面积的数据通常处理成离散片段 A_i (积分面积部分)或数字化峰高 H_i ,记录其在峰面积到基线之间被垂直分割成设定间隔的洗脱体积 V_i 。本方法要求最小 40 个面积片段或高度。

14.5 流速校正

如果 HPSEC 系统没有连续流速监测器或这些装置,如阻尼泵,可以自动和精确监测洗脱体积增量,在校正时流速变化应在 3% 之内,或使用内标。如果使用内标,准确样品洗脱量 V'_i 或时间 t'_i (与使校正值一致)有以下关系,见式(7)、式(8):

$$\text{校正 } V_i = V'_i \cdot (V_{IS}) / (V_{IS})' \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{校正 } t_i = t'_i \cdot (t_{IS}) / (t_{IS})' \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

(V_{IS}) 和 (t_{IS}) ——在校正时,每次进样内标平均洗脱量和时间;

$(V_{IS})'$ 和 $(t_{IS})'$ ——在样品分析时,每次进样内标平均洗脱量和时间。

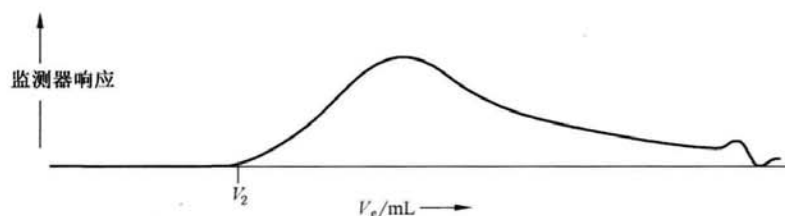


图 7 本方法不能使用的色谱图示例

15 结果计算

15.1 数据列表

记录的数据列于附录 A 的表 A.1,从 13.4 M_w 校正曲线得出适当的分子量值。

15.2 平均分子量计算

使用附录 A 中数据,用式(9)~式(11)计算数均分子量 M_n ,重均分子量 M_w 和 z 均分子量 M_z :

$$M_n = \sum_{i=1}^N A_i / \sum_{i=1}^N (A_i / M_i) \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$M_w = \sum_{i=1}^N (A_i \cdot M_i) / \sum_{i=1}^N A_i \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$M_z = \sum_{i=1}^N (A_i \cdot M_i^2) / \sum_{i=1}^N (A_i \cdot M_i) \quad \dots\dots\dots (11)$$

如果淋洗体积间隔 ΔV_i 是常数,参数 A_i 和 M_i 是色谱峰片面积,聚苯乙烯 M_w 与校准后的淋洗体

积 V_i 相关, N 等于从色谱峰 V_a 和 V_b 之间获得的数据点的数量。附录 A 列举了本计算方法。如果 N 足够大, 使用面积片段 A_i 和峰高 H_i 将得出等同的结果。

15.3 特性黏度计算

测定聚合物在稀释溶液的黏度 $[\eta]$ 采用 ASTM D 2857 (见注) 测定。黏度 $[\eta]$ 值与聚合物 M_w 的关系用 Mark-Houwink 公式表示:

$$[\eta] = K \cdot M_v^a \quad \text{.....(12)}$$

式中 K 和 a 是得自聚合物/溶剂系统在特定温度条件下的常数, M_v 是从 HPSEC 数据计算出的黏均分子量:

$$M_v = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (A_i \cdot M_i^a)}{\sum_{i=1}^N A_i} \right]^{1/a} \quad \text{.....(13)}$$

当从 HPSEC 数据计算 K 和 a 值参数时, 应采用测试方法 D2857 中聚合物类型、溶剂和温度条件。在聚苯乙烯在稀释四氢呋喃溶液中, 在 25℃ 下可接受的参数是 $K = 0.016 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, $a = 0.706$ (见注)。

注: Provder, t., and Rosen, E. M., *Separation Science*, SCSA, 5, 1970, p. 437.

15.4 分子量分布-累计重量分数分布

计算累积分布使用标准数字积分程序积分不同淋洗体积(分子量), 然后上述面积除以色谱峰总面积, 此面积比率是累积重量分数 W_i 并等于聚合物重量分数, 其保留体积大于 V_i , 分子量低于 M_i 。以 W_i 对 $\lg M_i$ 作图为分布图形。附录 A 给出了使用峰面积片段计算累积重量分布的方法。如果峰高可以测定和淋洗体积间隔 V_i 是常数, 溶质的累积重量分数 M_w 小于或等于 M_i , 用式(14)定义, 见图 B. 1:

$$W_i = 1 - \sum_{j=1}^i H_{N,j} / \sum_{j=1}^N H_j = 1 - \sum_{j=1}^i H_j / \sum_{j=1}^N H_j \quad \text{.....(14)}$$

15.5 分子量分布-微分分子量分布

重量微分分布函数 $f_w(M)$ 和 $F_w(\lg M)$ 定义列于附录 B。如果测定正确, 使用不同 HPSEC 系统分析相同样品, 以微分分布函数对 $\lg M$ 作图应是相同的。分布函数用式(15)、式(16)定义:

$$F_w(\lg M_i) = H_{N,i} / (d \lg M / dV) \quad \text{.....(15)}$$

微分分子量分布可用式(16)测定:

$$dW / d(\lg M) = \lg M \quad \text{.....(16)}$$

16 报告

16.1 报告包括下面信息

16.1.1 仪器

16.1.1.1 系统类型和型号

16.1.1.2 色谱柱填料类型, 尺寸和生产商

16.1.1.3 柱温, °C

16.1.1.4 溶剂(加入添加剂和处理, 如果有)

16.1.1.5 溶剂流速 ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

16.1.1.6 检测器类型和型号

16.1.1.7 内标或流速监测(如用), 或两者

16.1.1.8 进样量, μL

16.1.1.9 聚合物样品浓度 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

16.1.2 塔板数和分离度

塔板数 N (板数/m) = , 使用 _____ 作测试溶质。

分离度 R_s _____, 使用标准 _____ 和 [式(3)~式(5)] _____。

16.1.3 校正标准物质

来源	描述	$(M_w/M_n)^{1/2}$	峰面积 V_R
	1		
	2		
	3		
	4		
	5		
	6		

以此类推

16.1.4 计算平均分子量 M_w 和参数

$$\begin{aligned}\overline{M}_n &= \underline{\hspace{2cm}} \\ \overline{M}_w &= \underline{\hspace{2cm}} & \overline{M}_w/\overline{M}_n &= \underline{\hspace{2cm}} \\ \overline{M}_z &= \underline{\hspace{2cm}} & \overline{M}_z/\overline{M}_n &= \underline{\hspace{2cm}}\end{aligned}$$

16.1.5 计算黏均 M_w 和固有黏度

$$\begin{aligned}\overline{M}_v &= \underline{\hspace{2cm}} & [\eta] &= \underline{\hspace{2cm}} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \\ \text{使用 } K &= \underline{\hspace{2cm}} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} & a &= \underline{\hspace{2cm}}\end{aligned}$$

17 精密度和偏差

17.1 局限性和考虑的因素

从 HPSEC 获得分子量,应使用已知分子量并与未知样品相同的标准样品。本方法限于分析线性聚苯乙烯样品。本方法如果用于支化聚苯乙烯将得出不准确的分子量数值。

17.2 实验室间研究

表 2~表 8 基于在 1990 年按照 ASTM E 691 进行的实验室间研究,包括 28 个实验室分别测试 3 种聚苯乙烯材料。每个材料测溶液均由各实验室自行配制,使用不同 HPSEC 系统和条件重复测试 3 次。因为塔板数(N)、分离度(R_s)、校正、流速、检测器响应、基线稳定、数据采集或样品制备不符合性能标准,由于这些原因只有 18 个不同实验室测试结果列于表 2~表 8。

注: r 和 R 的解释仅用当前有意义的方式,考虑本方法的近似精密度。表 2~表 8 的数据不能用于材料的接受或拒绝,这些数据仅用于在比对试验测试材料,不可能严格代表其他批次、组成、条件、材料或实验室。本方法的使用者应用 ASTM E 691 得到特定材料和实验室的数据(或特定实验室之间)。17.2.1 到 17.2.1.3 的规则对这些数据是有效的。

17.2.1 在表 2~表 8 中 r 和 R 的概念

如果 S_r 和 S_R 从足够的参与测试实验室的数据计算,测试结果是 3 个溶液的每个测试结果的平均值,结果如下:

17.2.1.1 重复性

在一个实验室内,同一测试材料的两个测试结果如果差异超过 r 值,应被判定为不等效的。 r 是同一操作者同一实验室,使用同一仪器在同一天内对同样材料检测的两个测试结果之间的临界差。

17.2.1.2 再现性

在不同实验室,同一测试材料的两个测试结果如果差异超过 R 值,应被判定为不等效的。 R 是在不同实验室不同操作者使用不同仪器,对同样材料检测的两个测试结果之间的极限值。

17.2.1.3 按照 17.2.1.1 可接受的重复性和再现性应在 95%(0.95)左右。

17.3 偏差

本方法用偏差(ASTM 定义)代替精确度,精确度比较平均测定结果与绝对参考值;偏差是平均测定结果与可接受参考值之间的比较。这是本方法与绝对检测方法如光散射和膜渗透压法测定聚合物 M_w 的重要区别。几个参加测试的成员自愿参加应用光散射、膜渗透压法和稀释溶液黏度技术测定聚

苯乙烯标准的平均分子量,用比对试验评估本方法。希望测定和报告的绝对数均分子量($\overline{M}_n$)、重均分子量($\overline{M}_w$)、Z 均分子量($\overline{M}_z$)(或 $[\eta]$)将被作为可接受参考值,用于准备陈述偏差。

17.4 比对试验测试结果在本节中概述。

17.5 统计信息;比对试验测试结果

比对试验测试结果的统计信息将在本节提供。

18 关键词

18.1 高效尺寸排阻色谱(SPSEC)、平均分子量、分子量分布、聚苯乙烯。

表 2 聚苯乙烯 M_n 测定的重复性和再现性

材料	平均值	s_r	s_R	r	R
A	98 389	4 524	7 850	12 667	21 679
B	118 533	4 691	10 869	13 134	30 433
C	159 898	1 600	11 433	4 481	32 013

表 3 聚苯乙烯 M_w 测定的重复性和再现性

材 料	平均值	s_r	s_R	r	R
A	258 122	6 131	17 860	17 167	50 008
B	383 459	8 043	33 637	22 521	94 182
C	167 745	3 036	12 057	8 501	33 761

表 4 聚苯乙烯 M_z 测定的重复性和再现性

材料	平均值	s_r	s_R	r	R
A	493 511	31 966	73 406	89 504	205 536
B	935 058	28 228	160 256	80 864	448 717
C	174 470	3 787	13 199	10 604	36 957

表 5 聚苯乙烯 M_w/M_n 测定的重复性和再现性

材料	平均值	s_r	s_R	r	R
A	2.638 0	0.087 1	0.267 5	0.244	0.749 1
B	3.257 2	0.117 5	0.389 0	0.329 0	1.089 0
C	1.049 6	0.011 1	0.023 0	0.031 1	0.064 3

表 6 聚苯乙烯 M_z/M_n 测定的重复性和再现性

材料	平均值	s_r	s_R	r	R
A	5.091 2	0.231 4	0.767 8	0.648 0	2.149 3
B	7.901 1	0.495 6	1.570 1	1.387 7	4.396 3
C	1.091 2	0.013 8	0.036 6	0.038 5	0.102 3

表 7 聚苯乙烯 M_v 测定的重复性和再现性

材料	平均值	s_r	s_R	r	R
A	233 518	9.086	17 422	25 441	48 783
B	335 318	5.142	23 424	14 397	65 586
C	166 381	630	11 577	1 763	32 416

表 8 聚苯乙烯 $[\eta]$ 测定的重复性和再现性

材料	平均值	s_r	s_R	r	R
A	97.601	1.925	5.239	5.390	14.670
B	126.639	2.209	7.568	6.186	21.192
C	77.458	1.496	4.087	4.188	11.443

附录 A
(资料性附录)

从第 14 章和第 15 章得出的计算结果

表 A.1 从第 14 章和第 15 章得出的计算结果

1	V/mL	M/(g·mol ⁻¹)	A _i	$\sum_{l=1}^l A_l$	W _i	F _w (lgM _i)
1	18.99	2 175 000	0	0	1	0
2	19.14	1 993 000	70	70	0.999 8	0.004 1
3	19.29	1 828 000	150	220	0.999 5	0.008 9
4	19.44	1 680 000	230	450	0.999 0	0.013 8
5	19.59	1 344 000	340	790	0.998 3	0.020 7
6	19.74	1 422 000	455	1 245	0.997 3	0.028 1
7	19.89	1 310 000	650	1 895	0.995 8	0.040 3
8	20.04	1 207 000	879	2 774	0.993 9	0.055 3
9	20.19	1 115 000	1 271	4 045	0.991 1	0.081 4
10	20.34	1 030 000	1 756	5 801	0.987 2	0.113 8
11	20.49	952 900	2 273	8 074	0.982 2	0.148 2
12	20.64	881 700	2 906	10 980	0.975 8	0.191 1
13	20.79	816 500	3 598	14 578	0.967 8	0.239 4
14	20.94	756 900	4 330	18 908	0.958 3	0.290 6
15	21.90	701 800	5 141	24 049	0.947 0	0.347 4
16	21.24	651 200	5 950	29 999	0.933 8	0.405 4
17	21.39	604 600	6 778	36 777	0.918 9	0.466 1
18	21.54	561 800	7 583	44 360	0.902 1	0.526 4
19	21.69	522 300	8 491	52 851	0.883 4	0.592 3
20	21.84	485 700	9 339	62 190	0.862 8	0.655 1
21	21.99	451 900	10 159	72 349	0.840 4	0.718 1
22	22.14	420 700	10 899	83 248	0.816 4	0.773 5
23	22.29	391 600	11 577	94 825	0.790 8	0.824 1
24	22.44	364 700	12 050	106 875	0.764 3	0.864 0
25	22.59	339 900	12 302	119 177	0.737 1	0.888 7
26	22.74	316 900	12 918	132 095	0.708 6	0.932 5
27	22.89	295 400	13 202	145 297	0.679 5	0.956 0
28	23.04	275 400	13 478	158 775	0.649 8	0.975 9
29	23.19	256 700	13 553	172 328	0.619 9	0.987 0
30	23.34	239 500	13 666	185 994	0.589 7	0.996 9

表 A.1 (续)

1	V/mL	M/(g · mol ⁻¹)	A _i	$\sum_{i=1}^l A_i$	W _i	F _w (lgM _i)
31	23.49	223 300	13 711	199 705	0.559 5	0.994 0
32	23.64	208 200	13 565	213 270	0.529 6	0.988 8
33	23.79	194 300	13 541	226 811	0.499 7	0.990 4
34	23.94	181 200	13 353	240 164	0.470 2	0.969 0
35	24.09	168 900	13 104	253 268	0.441 3	0.951 8
36	24.24	157 600	12 867	266 135	0.413 0	0.935 2
37	24.39	146 900	11 852	277 987	0.386 8	0.858 1
38	24.54	136 900	12 277	290 264	0.359 7	0.883 7
39	24.69	127 500	11 932	302 196	0.333 4	0.852 8
40	24.84	118 800	11 500	313 696	0.308 0	0.824 6
41	24.99	110 700	11 163	324 859	0.283 4	0.796 3
42	25.14	103 000	10 684	335 543	0.259 9	0.755 8
43	25.29	95 890	10 248	345 791	0.237 2	0.722 6
44	25.44	89 210	9 803	355 594	0.215 6	0.685 8
45	25.59	82 930	9 351	364 945	0.195 0	0.650 6
46	25.74	77 090	8 869	373 814	0.175 4	0.612 1
47	25.89	71 580	8 278	382 092	0.157 2	0.565 0
48	26.04	66 430	7 753	389 845	0.140 1	0.527 6
49	26.19	61 660	7 306	397 151	0.124 0	0.492 8
50	26.34	57 140	6 728	403 879	0.109 1	0.449 1
51	26.49	52 950	6 191	410 070	0.095 5	0.410 2
52	26.64	49 020	5 709	415 779	0.082 9	0.369 0
53	26.79	45 250	5 189	420 968	0.071 4	0.336 0
54	26.94	41 900	4 704	425 672	0.061 0	0.305 3
55	27.09	38 700	4 171	329 843	0.051 8	0.264 7
56	27.24	35 700	3 681	433 524	0.043 7	0.231 2
57	27.39	32 920	3286	436 810	0.036 5	0.204 0
58	27.54	30 320	2 913	439 723	0.030 0	0.178 8
59	27.69	27 900	2 525	442 248	0.024 5	0.153 1
60	27.84	25 640	2 178	444 426	0.019 7	0.129 7
61	27.99	23 520	1 905	446 331	0.015 5	0.112 2
62	28.14	21 580	1 562	447 893	0.012 0	0.091 1
63	28.29	19 760	1 313	449 206	0.009 1	0.075 4
64	28.44	18 080	1 148	450 354	0.006 6	0.065 1

表 A.1 (续)

1	V/mL	M/(g · mol ⁻¹)	A _i	$\sum_{i=1}^I A_i$	W _i	F _w (lgM _i)
65	28.59	16 520	892	451 246	0.004 6	0.049 9
66	28.74	15 080	774	452 020	0.002 9	0.042 6
67	28.89	13 740	580	452 600	0.001 6	0.031 5
68	29.04	12 510	401	453 001	0.000 8	0.021 5
69	29.19	11 360	250	453 251	0.000 2	0.013 2
70	29.34	10 314	95	453 346	0	0.004 9
71	29.49	9 340	0	453 346	0	0

$$\begin{aligned}
 M_n &= \sum_{i=1}^N A_i / \sum_{i=1}^N (A_i / M_i) = 115\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} & M_w &= \sum_{i=1}^N (A_i \cdot M_i) / \sum_{i=1}^N A_i = 253\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 M_z &= \sum_{i=1}^N (A_i \cdot M_i^2) / \sum_{i=1}^N (A_i \cdot M_i) = 446\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} & M_w / M_n &= 2.20 M_z / M_n = 3.38 \\
 M_v &= \left[\sum_{i=1}^N (A_i \cdot M_i^a) / \sum_{i=1}^N A_i \right]^{1/a} = 229\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} & [\eta] &= 0.016 M_v^{0.706} = 97.3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}
 \end{aligned}$$

附录 B

(规范性附录)

重量微分分布和累积分子量分布函数

B.1 重量微分分布的分子量 $f_w(M)$ 的定义是分子量密度和分子量频率分布。聚合物重量分数是 $f_w(M)dM$ 在分子量 M 到 $(M+dM)$ 的间隔, 或 $F_w(\lg M)d\lg M$ 从 $\lg M$ 到 $(\lg M+d\lg M)$ 的间隔, 所以:

$$f_w(M)dM = f_w(M)2.303M d\lg M = F_w(\lg M)d\lg M \quad \dots\dots\dots(\text{B.1})$$

B.1.1 进一步, 分子量分数积分所有分子量等于 1, 为:

$$\int_0^\infty f_w(M)dM = \int_0^\infty F_w(\lg M)d\lg M = 1 \quad \dots\dots\dots(\text{B.2})$$

B.1.2 对于质量检测器非标准检测器信号 $H(V)$ 给出式(B.3):

$$H(V) = \infty C(V) \quad \dots\dots\dots(\text{B.3})$$

式中 $C(V)$ 是在保留体积每单位体积洗脱的溶质质量浓度, V 是检测器响应因子。标准检测器信号 $H_N(V)$ 等于其原始色谱, 在洗脱体积范围 V 到 $V+dV$ 的溶质的重量分数给出式(B.4):

$$\frac{C(V)dV}{\int_0^\infty C(V)dV} = \frac{H(V)dV}{\int_0^\infty H(V)dV} = H_N(V)dV \quad \dots\dots\dots(\text{B.4})$$

B.1.3 积分面积应可计算均匀或非均匀洗脱体积间隔 ΔV , 使用梯形法则:

$$\int_0^\infty H(V)dV = \sum_{i=1}^{N-1} \left(\frac{H_i + H_{i-1}}{2} \right) \cdot \Delta V_i \quad \dots\dots\dots(\text{B.5})$$

式中:

$$\Delta V_i = V_{i+1} - V_i$$

从式(B.2)和式(B.4)的同一性:

$$\int_0^\infty f_w(M)dM = \int_0^\infty H_N(V)dV \quad \dots\dots\dots(\text{B.6})$$

重量微分分布函数见式(B.7):

$$f_w(M) = \frac{-H_N(V)}{2.303M(d\lg M/dV)} \quad \dots\dots\dots(\text{B.7})$$

和

$$F_w(\lg M) = \frac{-H_N(V)}{(d\lg M/dV)} \quad \dots\dots\dots(\text{B.8})$$

B.1.4 式(B.7)和式(B.8)的导数得出分析微分校正曲线。例如, 如果一个多项式适合校正点:

$$\lg M = a + b \cdot V + c \cdot V^2 + f \cdot V^3 \quad \dots\dots\dots(\text{B.9})$$

式中 a, b, c 和 f 是常数, 然后导数被代进式(B.7)和式(B.8):

$$d\lg M/dV = b + 2c \cdot V + 3f \cdot V^2 \quad \dots\dots\dots(\text{B.10})$$

B.2 使用有限的不同数学等式近似积分应避免因曲线非线性部分造成的不准确。同时提示建议在拟和多项式时研究多项式如何外推至校正曲线起始和最终点之外的区域。曲线拟和程序应给出合理外推方法。尽管并不总是可能的, 最好的方法是仅在校正数据范围内工作, 不依靠任何外推法。下面累积分子量分布函数从式(B.4)形成, 代表在洗脱体积范围 V_a 到 V 范围内的溶质重量分数, 或分子量重量范围 M_a 到 M :

$$W(M) = 1 - \int_{V_a}^V H_N(V)dV \quad \dots\dots\dots(\text{B.11})$$

重量分数低于或等于式(B.12)给出的 M_i :

$$W_i = 1 - \sum_{j=2}^{i-1} \left(\frac{H_{N,j} + H_{N,j+1}}{2} \right) \cdot \Delta V_j \quad \dots\dots\dots (B.12)$$

B.3 重量微分和累积分布图示例，使用式(B.8)和式(B.12)作图见图 B.1 和图 B.2。

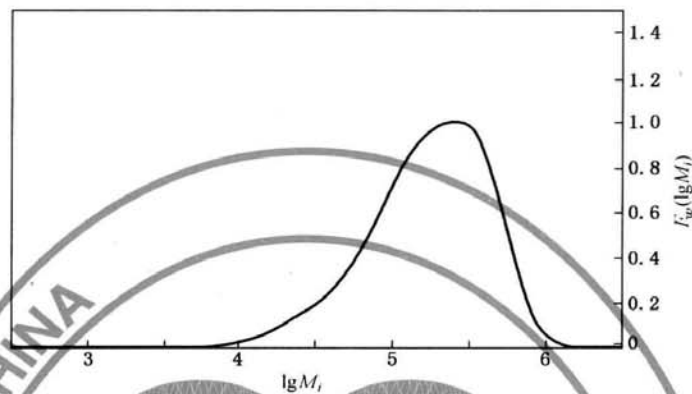


图 B.1 重量微分分布图

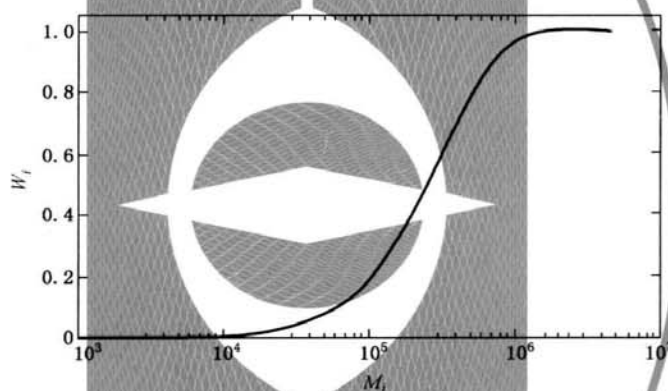


图 B.2 累积重量分布图