



# 中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 1759—2007

---

## 用凝胶渗透色谱法测定 溶液聚合物分子量分布

Determination of the molecular – mass distribution of solution  
polymers by gel permeation chromatography

(ISO 11344: 2004, IDT)

2007-08-01 发布

2008-01-01 实施

---

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

目 次

前言 ..... II

1 范围 ..... 1

2 规范性引用文件 ..... 1

3 原理 ..... 1

4 通则 ..... 1

5 试剂和材料 ..... 2

6 仪器 ..... 2

7 分析条件 ..... 3

8 分析步骤 ..... 3

9 结果的表述 ..... 6

10 精密度(仅适用于仪器软件法) ..... 6

11 实验报告..... 7

附录 A(资料性附录) 用仪器软件计算分子量参数 ..... 8

附录 B(资料性附录) 人工方法计算分子量参数 ..... 11

附录 C(资料性附录) 用自动方法(软件)和人工方法计算结果的比较 ..... 14

附录 D(资料性附录) 精密度结果使用指南 ..... 15



## 前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 11344: 2004《合成生胶——用凝胶渗透色谱法测定溶液聚合物分子量分布》(英文版)。

本标准等同翻译 ISO 11344: 2004。

本标准由中国石油化工股份有限公司提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会合成橡胶分技术委员会归口 (SAC/TC 35/SC 6)。

本标准起草单位: 中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司石油化工研究院。

本标准主要起草人: 王进、汤妍雯、姚自余、吴毅。

# 用凝胶渗透色谱法测定 溶液聚合物分子量分布

警告：使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

## 1 范围

本标准规定了溶液聚合物分子量(用聚苯乙烯表示)及其分子量分布的测定方法。  
本标准适用于可完全溶解于四氢呋喃(THF)的、分子量范围为  $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  的溶液聚合物。

## 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，然而，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。  
GB/T 14838—1993 橡胶与橡胶制品——试验方法标准精密度的确定(eqv ISO/TR 9272: 1986)

## 3 原理

基于聚合物的分子尺寸不同，可将聚合物的分子组分在凝胶渗透柱中进行分离。已知量的聚合物稀释溶液被注射入溶剂流中，该溶剂流可携带其以平稳的速率通过凝胶渗透色谱柱。使用合适的检测器测定溶剂流中已分离的分子组分浓度。通过使用校正曲线，由保留时间和对应的浓度测定所分析试样的数均分子量( $\overline{M}_n$ )和重均分子量( $\overline{M}_w$ )。

## 4 通则

- 4.1 凝胶渗透色谱(GPC)，通常也叫尺寸排斥色谱(SEC)，它是基于聚合物分子尺寸，使聚合物的不同组分分离开的一种特殊的液相色谱。
- 4.2 聚合物的分子不是由具有相同分子量的分子组成，而是由具有不同分子量的组分按一定分布组成。因此，通常的分子量概念并不适用于聚合物材料。取而代之的是测定表 1 中所列的不同平均分子量。

表 1 不同分子量的定义

重均分子量( $\overline{M}_w$ )	$= \Sigma(N_i M_i^2) / (\Sigma N_i M_i)$ $= \Sigma(A_i N_i) / \Sigma A_i$
数均分子量( $\overline{M}_n$ )	$= \Sigma(M_i N_i) / \Sigma N_i$ $= \Sigma A_i / \Sigma(A_i / M_i)$
Z 均分子量( $\overline{M}_z$ )	$= \Sigma(N_i M_i^3) / \Sigma(N_i M_i^2)$ $= \Sigma(A_i M_i^2) / \Sigma(A_i M_i)$
峰分子量( $\overline{M}_p$ )	最高峰值处的分子量
式中： $N_i$ ——分子量为 $M_i$ 的分子数； $A_i$ ——对应于分子量 $M_i$ 的时间切片面积。	



在测定聚合物特性时，分子量分布是一项重要的参数。它可以用聚合物分散度  $D$  表征，由下式给出：

$$D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$$

注：聚合物通常由具有一定分子尺寸范围的大分子构成，即使是单分散聚苯乙烯，与分散度值为 1.0 的具有单分子量的纯物质相比，它的分散性为 1.1。随着聚合物分子量分布范围的增大，分散度也会增大。

5 试剂和材料

除非另有规定，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

5.1 四氢呋喃(THF)：溶剂，分析纯。

注：应备有大量的 THF，避免频繁补给。由于新溶剂的加入会引起溶入的空气及溶解杂质发生量的改变，从而导致折光指数发生较大的变化，并且保留时间也受到影响。泵头的气泡使泵入的溶剂量减少(使保留体积和保留时间出错)，如果气泡的体积达到极限值，会造成泵阻塞。加入新溶剂后，基线稳定需 2h ~ 3h。

5.2 邻二氯苯的 THF 溶液(保留时间内标物)：将 250 $\mu$ L 邻二氯苯稀释在 1L THF 中。

5.3 聚苯乙烯标样组(最少 10 个)，分子量在  $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^7$  范围内(取决于样品分子量)，且要求分子量分布很窄( $D < 1.10$ )。(此类标样组的例子见表 2)

表 2 聚苯乙烯标准物组

标 准 号	实际分子量 $M_i$	$D( = \overline{M}_w / \overline{M}_n )$
1	1030000	1.05
2	770000	1.04
3	336000	1.03
4	210000	1.03
5	156000	1.03
6	66000	1.03
7	30300	1.03
8	22000	1.03
9	11600	1.03
10	7000	1.04
11	5050	1.05

6 仪器

6.1 凝胶渗透色谱仪：由 6.1.1 ~ 6.1.8 规定的组件构成。

6.1.1 溶剂瓶：其有效容积应足以保证完成分析工作(见 5.1 的注)，无需补充。

6.1.2 在线自动脱气系统或氦气排气系统，以稳定液体流速，主要是防止在溶剂中产生气泡。

6.1.3 泵：确保 THF 溶剂以恒定的流速流动，流速设定范围为 1.7 $\mu$ L/s ~ 1650 $\mu$ L/s 时，精度较高。

6.1.4 注射器或自动进样器：带有 100 $\mu$ L 注射孔。

6.1.5 柱子：用规整、坚硬、多孔的球形物质填充。柱子填充物的孔径大小以单位埃(1 $\text{\AA}$  =



$10^{-10}\text{m}$ )表示。填充球是由交联聚苯乙烯制成,聚苯乙烯是苯乙烯和二乙烯基苯的聚合产物。球形填充物的标称直径必须在  $5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  范围内。柱子一般长  $300\text{mm}$ ;依据所分析物的分子量范围选择孔径大小。

注:在测定本标准规定方法的重复性和再现性时,宜使用孔径大小为  $10^3\text{\AA}$ 、 $10^4\text{\AA}$ 、 $10^4\text{\AA}$ 、 $10^5\text{\AA}$  的四根柱子。溶剂首先从最低孔隙度的柱子进入,从最大孔隙度的柱子流出。也可使用其他合适的柱子。

推荐柱子的特征为:

线性范围:  $200 \sim 2000000$ ;

保证柱效:  $>50000$  塔板数/m;

柱排列: 4 根柱(长  $300\text{mm}$ , 内径  $4.6\text{mm} \sim 8.0\text{mm}$ )。

## 6.1.6 检测器

可用多种类型的检测器,如:示差折光检测器,紫外吸收检测器,光散射检测器。

## 6.1.7 积分器,在淋洗所分析聚合物的过程中,可对至少 150 个时间切片进行积分。

## 6.1.8 专用计算机和软件,可避免较长时间和复杂的手工计算。

## 6.2 聚四氟乙烯过滤器(PTFE),孔径大小为 $0.50\mu\text{m} \sim 0.45\mu\text{m}$ 。

## 6.3 注射器: $10\text{mL}$ 和 $250\mu\text{L}$ 。

## 6.4 自动分离器(自选),带玻璃瓶。

## 6.5 混合器。

## 7 分析条件

流速:  $17\mu\text{L/s}$ 。

注射量:  $100\mu\text{L}$  溶液,或符合所用柱子容积的量。

内标物(邻二氯苯)的淋出时间:最短  $45\text{min}$ 。

试验温度:  $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

## 8 分析步骤

### 8.1 溶剂脱气

#### 8.1.1 用 PTFE 过滤器(6.2)抽滤溶剂(5.1)。

#### 8.1.2 在真空状态下和/或在超声波浴中将 $1\text{L}$ 溶剂脱气 $30\text{min}$ 。

要获得稳定的基线,最好在使用前脱气  $12\text{h}$ 。使用按本条款规定进行脱气后的 THF 溶剂不间断地冲洗柱子达  $8\text{h}$ ,以去除柱子中残留的任何过氧化物。

如果有在线自动脱气系统,可省略本条款中规定的脱气操作。

### 8.2 校正

8.2.1 用溶解在邻二氯苯溶液(5.2)中的聚苯乙烯标准物进行校正。为确保稳定的峰高,对每个单独的标准物按其分子量而称取不同的量。例如,对分子量约  $1000000$  的标准物浓度为  $1\text{g/L}$ ( $25\text{mL}$  的溶液(5.2)中含  $0.025\text{g}$ );分子量低于  $30000$  的浓度为  $5\text{g/L}$ ( $25\text{mL}$  的溶液(5.2)中含  $0.125\text{g}$ )。校正点应包括所分析聚合物的全分子量范围。

#### 8.2.2 将该溶液轻轻晃动约 $1\text{h}$ 。

#### 8.2.3 用装在 $10\text{mL}$ 注射器的 PTFE 过滤器(6.2)过滤每个标样溶液。

注:参比标样溶液可在  $6^\circ\text{C} \sim 7^\circ\text{C}$  的冰箱中最长保存 3 个月。

#### 8.2.4 通过举例说明校正步骤,如 8.2.4.1 ~ 8.2.4.6 所示。

##### 8.2.4.1 按表 3 配制 11 个聚苯乙烯溶液。

8.2.4.2 用 Mark-Houwink 方程( $[\eta] = KM_i^\alpha$ )和已知的  $K(=0.00016)$ ,  $\alpha(=0.700)$  值计算每个标样的特性黏度值( $[\eta]_i$ )。

注:表 3 所列的聚苯乙烯标准溶液的特性黏度见表 4。



表 3 聚苯乙烯参比标准物的溶液

溶 液 号	25mL 邻二氯苯的 THF 溶液(见 5.2)的克数	实际分子量 $M_i$
1	0.025	1030000
2	0.025	770000
3	0.030	336000
4	0.050	210000
5	0.050	156000
6	0.075	66000
7	0.125	30300
8	0.125	22000
9	0.125	11600
10	0.125	7000
11	0.125	5050

表 4 在表 3 中所列溶液的 $[\eta_i]$ 值

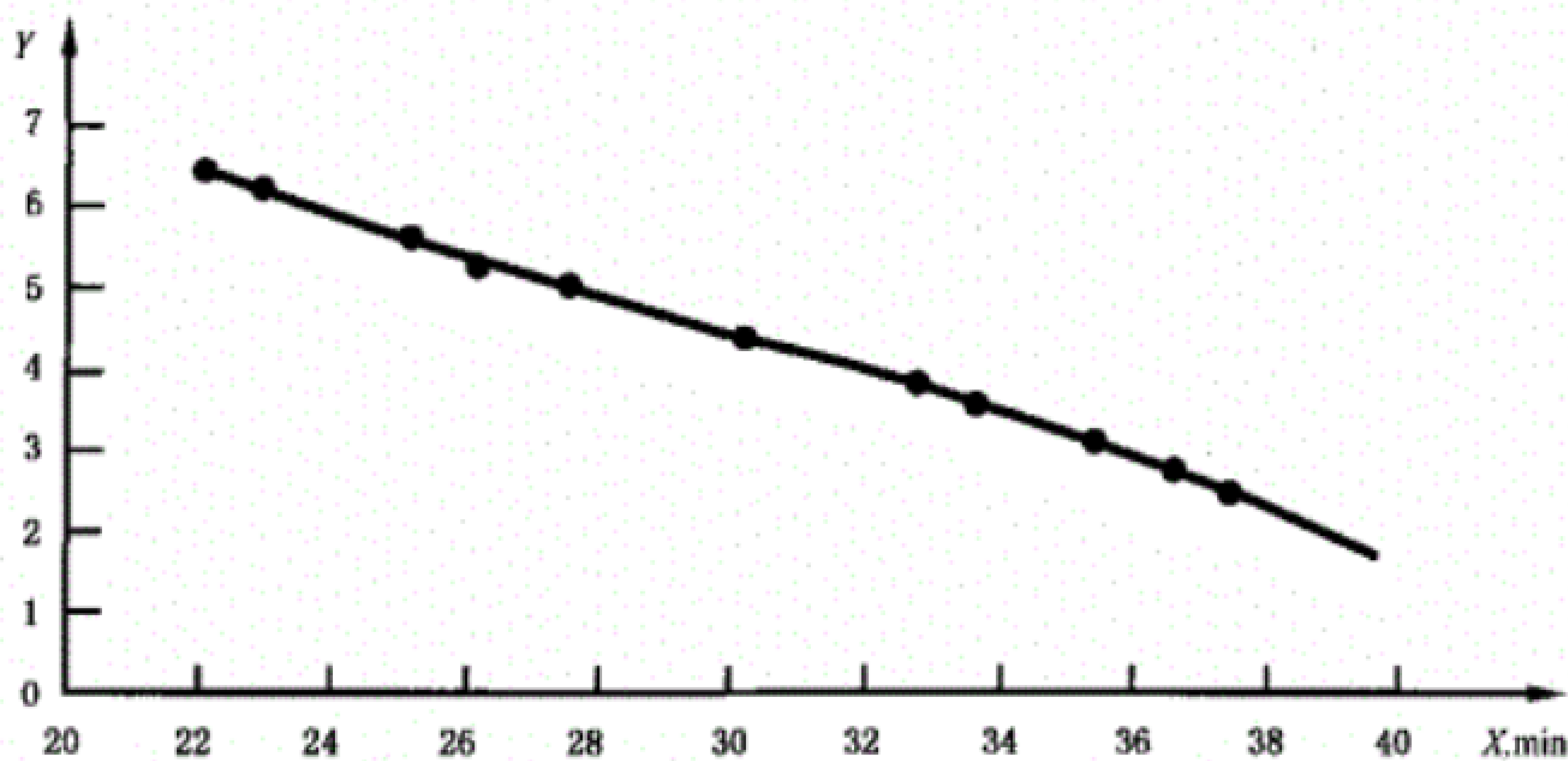
实际分子量 $M_i$	粘度 $[\eta_i]$
1030000	2.5888
770000	2.1119
336000	1.1818
210000	0.8505
156000	0.6907
66000	0.3783
30300	0.2193
22000	0.1753
11600	0.1120
7000	0.0786
5050	0.0626

- 8.2.4.3 当使用手动注射器时，从每个小玻璃瓶中抽取 250 $\mu$ L 的溶液冲洗注射孔，再注射 100 $\mu$ L，读取各标样对应峰的保留时间。如果有自动进样器，按仪器说明书操作。共重复三次。
- 8.2.4.4 计算每个标样所得三个保留时间的平均值，以及邻二氯苯(内标物)的所有各次测得的保留时间的平均值。(在本次试验中共测定 33 次)
- 8.2.4.5 用每个标样的平均保留时间对  $\log(M_i[\eta]_i)$  相应值作图，并计算最佳拟合线(见图 1)。
- 8.2.4.6 相关系数宜大于 0.9995。如果达不到，需对引起不良校正的标样重复校正步骤。不良校正可通过计算已认可(实际)分子量与用表征图 1 最佳拟合线的三维多项式计算出的分子量的差值找出。

图 1 是按下列三维多项式计算给出的最佳拟合线图。

$$\log(M_i[\eta]_i) = 26.07214465 - 1.746517348t_i + 0.051765825t_i^2 - 0.000585847t_i^3$$

对这些数据来说，相关系数是 0.99976。



X——保留时间, min;  
Y—— $\log(M_i[\eta]_i)$ 。

图1 最佳拟合线图

表5 图1 中对应点的校正数据

实际分子量 $M_i$	保留时间 $t_i$	黏度 $[\eta]_i$	校正分子量
1030000	22.08	2.5888	1058592
770000	22.89	2.1119	749179
336000	25.15	1.1818	331816
210000	26.15	0.8505	206277
156000	27.58	0.6907	158756
66000	30.18	0.3783	69059
30300	32.76	0.2193	29520
22000	33.68	0.1753	21760
11600	35.46	0.1120	11344
7000	36.64	0.0786	7266
5050	37.74	0.0626	4998

8.3 试验溶液的制备

8.3.1 大多数情况下, 8.3.2 所规定的试验溶液浓度是适用的, 但有可能会随着实际所试验的聚合物, 预想的分子量范围, 柱子容积, 检测器类型和注射溶液的体积而改变。

8.3.2 将 0.075g 样品放入 50mL 的容量瓶中, 加入约 35mL 已过滤(见 8.2.3)的邻二氯苯内标溶液(5.2)。

8.3.3 在搅拌器上缓慢搅动试验溶液 1h, 以确保聚合物完全溶解, 然后用已过滤的邻二氯苯内标溶液稀释至 50mL。

8.4 分析步骤

8.4.1 用溶剂冲洗柱子(流速 17μL/s), 直至基线稳定。

注: 对某些检测器和柱子组来说, 最多可花费 7h。

8.4.2 基线稳定后, 在第 7 章规定的条件下, 按下列步骤进行分析。

8.4.2.1 用注射器汲取 10mL 按 8.3 配制的试验溶液。

8.4.2.2 用安装在另一个注射器上的 PTFE 过滤器过滤该溶液, 并转移至玻璃瓶中。

8.4.2.3 手动进样时, 先注射约 250μL 试验溶液冲洗注射孔, 然后再注入 100μL 试验溶液, 开始分析。共重复三次。

8.4.2.4 如果使用自动进样器, 按仪器使用说明书进行操作, 共重复三次。

8.4.2.5 分子量参数通常由积分器(6.1.7)采用校正步骤中已贮存的数据进行计算。



9 结果的表述

9.1 如果内标物的淋出时间与校正过程(见 8.2)中所确定的值相比,在  $\pm 30\text{s}$  范围内,则结果是令人满意的。如果达不到,用新鲜溶剂冲洗柱子至少 3h,然后重新计算内标物(邻二氯苯)的保留时间。

9.2 如果确认保留时间异常,需用聚苯乙烯标样重新校正该系统(见 8.2)。

9.3 仪器软件可对大量有关分子量分布的数据进行计算(见附录 A)。

9.4 报告三次测定结果的平均值。

- a)重均分子量  $\overline{M}_w$ ;
- b)数均分子量  $\overline{M}_n$ ;
- c)Z 均分子量  $\overline{M}_z$ ;
- d)分散度  $D(=\overline{M}_w/\overline{M}_n)$ ;
- e)峰分子量  $M_p$ ;
- f)相对应的分子组分的峰面积百分数。

9.5 如果没有合适的软件,可用附录 B(人工方法)所列方法计算结果。

9.6 自动方法(软件)和人工方法所得结果的比对见附录 C。

10 精密度(仅适用于仪器软件法)

10.1 通过室内实验程序测定精密度。本程序使用两个具有双峰分子量分布的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(溶液丁苯)试样。

- SSBR1(97) 线型丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物
  - SSBR2(97) 星型丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物
- 对每种材料,样品均取自均匀且同批材料。

在相隔一周的不同两天内,在 6 个实验室内测定分子量分布(每个样品重复分析三次)。

重复性的三次实验结果是在相同条件(同一操作者,同一仪器和同一实验室)下,在规定的时间内,用同一实验方法,对规定的同一试验材料进行测定得到的。

再现性的三组实验结果是在不同条件(不同操作者、不同仪器和不同实验室)下,在规定的时间内,用同一实验方法对同一试验材料进行测定得到的。

10.2 计算参数如下:

- 重均分子量  $\overline{M}_w$ ;
- 数均分子量  $\overline{M}_n$ ;
- 分散度  $D(=\overline{M}_w/\overline{M}_n)$ 。

10.3 按 GB/T 14838—1993 进行精密度计算,用重复性和再现性表示。精密度的概念和术语可在 GB/T 14838—1993 中查阅。关于重复性和再现性的使用指南见附录 D。

10.4 精密度结果见表 6,表 7 和表 8,除非另有说明,其置信概率为 95%。

10.5 要在其他分析中得到表 6,表 7 和表 8 给出的精密度,有必要注意所使用柱子的选择性。

表 6 重均分子量  $\overline{M}_w \times 10^{-3}$ ——精密度结果

橡胶材料	平均值	实 验 室 内			实 验 室 间		
		$S_r$	$r$	( $r$ )	$S_R$	$R$	( $R$ )
SSBR1(97)	167.67	2.06	5.84	3.48	2.97	8.40	5.01
SSBR2(97)	361.22	3.85	10.90	3.02	5.60	15.85	4.39
合并值	264.44	2.96	8.37	3.16	4.28	12.12	4.59

表 7 数均分子量  $\overline{M}_n \times 10^{-3}$ ——精密度结果

橡胶材料	平均值	实 验 室 内			实 验 室 间		
		$S_r$	$r$	( $r$ )	$S_R$	$R$	( $R$ )
SSBR1(97)	138.42	1.57	4.44	3.20	25.43	71.97	52.00
SSBR2(97)	268.47	8.44	23.88	8.90	42.65	120.71	44.96
合并值	203.44	5.00	14.16	6.96	34.04	34.04	47.36

表 8 聚合物分散度  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ——精密度结果

橡胶材料	平均值	实 验 室 内			实 验 室 间		
		$S_r$	$r$	( $r$ )	$S_R$	$R$	( $R$ )
SSBR1(97)	1.11	0.01	0.03	2.33	0.05	0.15	13.73
SSBR2(97)	1.26	0.03	0.07	5.71	0.11	0.30	24.11
合并值	1.19	0.02	0.05	4.13	0.08	0.23	19.26

11 实验报告

实验报告应包括以下内容：

- a) 本标准的引用文件；
- b) 关于所分析样品的详细说明；
- c) 所用柱子的类型及数量；
- d) 所用检测器类型；
- e) 所用聚苯乙烯标准样组；
- f) 所得分子量结果，特别是：  
重均分子量  $\overline{M}_w$ ；  
数均分子量  $\overline{M}_n$ ；  
聚合物分散度  $D(=\overline{M}_w/\overline{M}_n)$ ；
- g) 与规定步骤的任何偏离；
- h) 本标准中不包括的任何自选操作；
- i) 分析日期；
- j) 所使用的步骤(软件或手动)。



附 录 A  
(资料性附录)  
用仪器软件计算分子量参数

A.1 通则

用按照 8.2 条规定步骤得到的特定校正曲线和表征聚合物特性的 GPC 谱图，仪器软件可完成所有关于分子量参数的计算。

A.2 色谱图采集

设置色谱图采集参数，并开始分析。在分析过程中，计算机屏幕上实时显示 GPC 曲线(见图 A.1)。

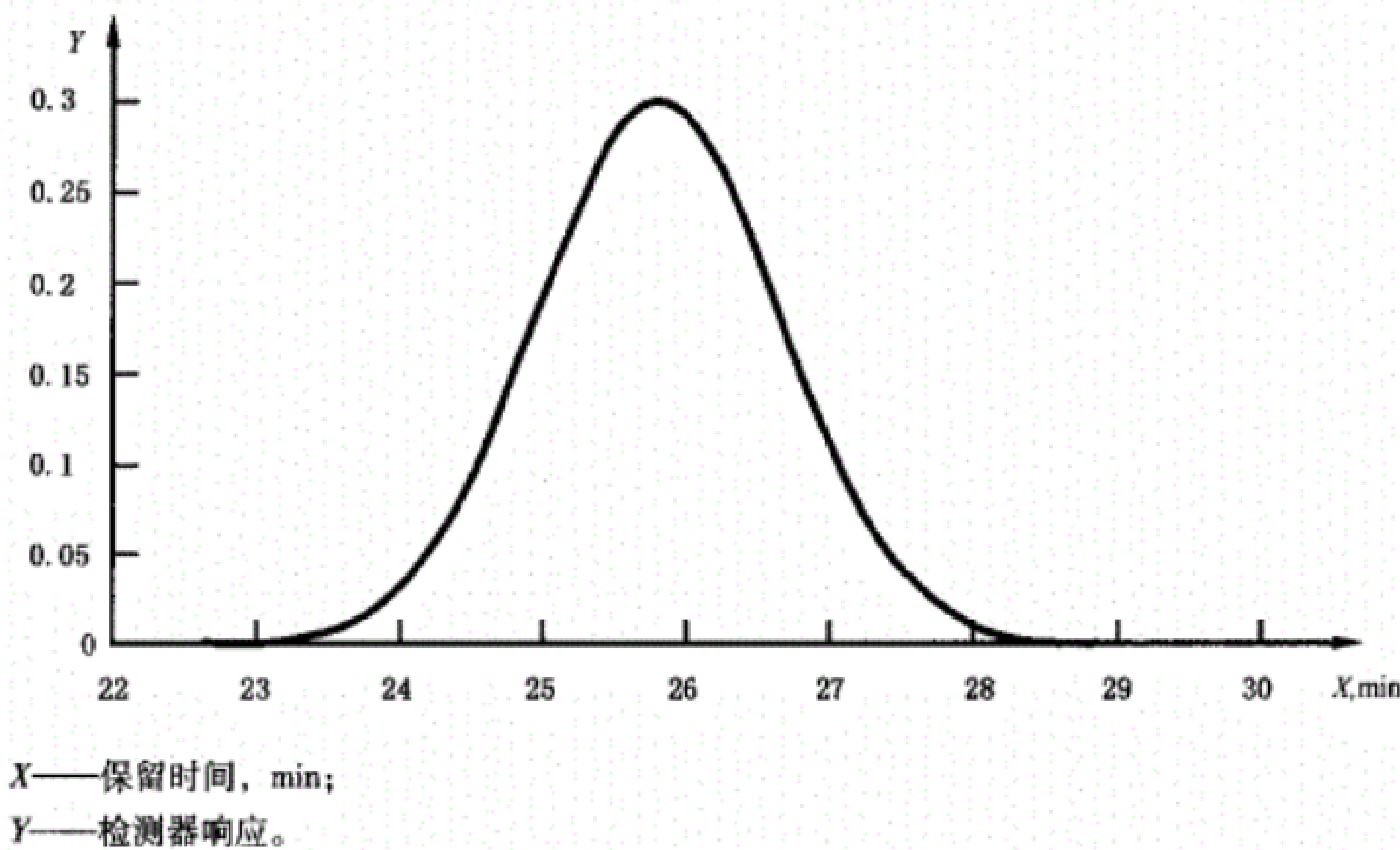


图 A.1 GPC 谱图

A.3 谱图分析

试验结束后(运行时间 55.0min)，设置下列参数，用该软件计算分子量参数。

a) 在谱图上选定包括所有色谱峰的基线时间范围。

注：在图 A.2 的例子中，基线的时间范围是从 22.0min 到 29.5min。

b) 通过仪器软件，画出一条从一端到另一端的直线，确定基线两端附近数据点的适当数值，消除基线噪音。

c) 谱图接收允许的最大变化范围(窗口)取决于参比峰的淋出时间。

注：在图 A.2 的例子中，参比峰的淋出时间是 45.41min，时间允许差  $\pm 30s$ 。 $\pm 30s$  的允许差是计算中的极限。实际上使用较短的时间允许差  $\pm 20s$ 。

d) 在基线上选择对色谱图积分的开始点和结束点。

注：图 A.2 的例子中，开始点是 23.54min，结束点是 28.30min。

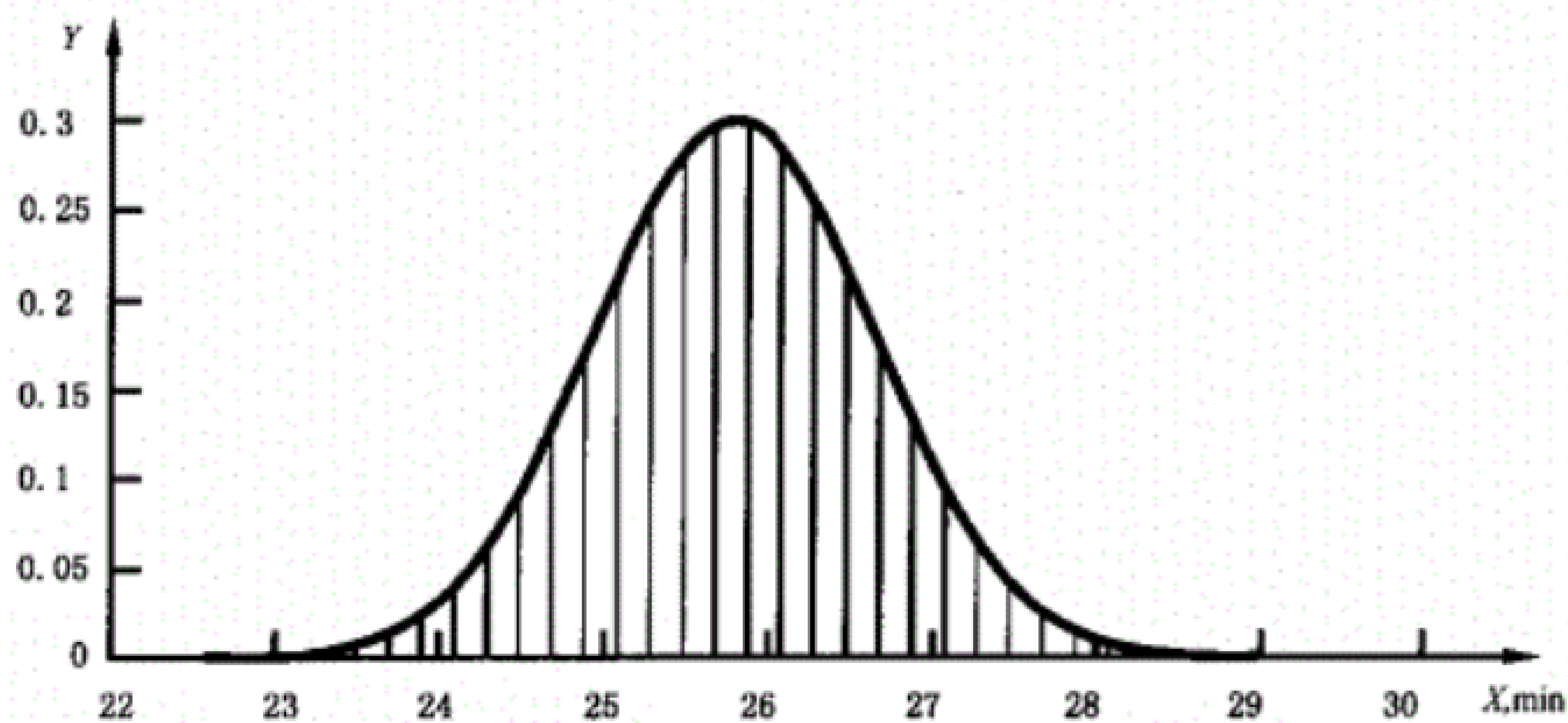
e) 按 d) 定义的开始点和结束点之间的谱图时间切片总数。

注：图 A.2 的例子中，时间切片为 30；通常，最佳切片数为 150。

f) Mark - Houwink 常数  $K$  和  $\alpha$ 。

注：图 A.2 例子中，计算所使用的  $K$  和  $\alpha$  是  $K=0.0001600$  和  $\alpha=0.700$ 。

切片后的色谱切片图见图 A.2。特征谱图中每个时间切片的所有参数见表 A.1。



X: 保留时间, min;  
Y: 检测器响应。  
基线: 开始: 22. 00 结束: 29. 50  
基线区数据点: 44  
参比峰时间: 45. 41min 窗口: 30s  
参比峰建立点: 45. 42min  
过程: 开始: 23. 54min, 结束: 28. 30min  
切片数: 30  
Mark-Houwink 方程: 开始时间: 0. 00 K: 0. 0001600 α: 0. 700000

图 A. 2 GPC 谱图分析

表 A. 1 GPC 谱图时间切片

保留时间 $t_i$ (时间切片的中心点) min	时间切片的面积	$M_i[\eta]_i \times 10^{-3}$	$M_i^0$
23. 6219	4306	986	573977
23. 7805	4043	893	541346
23. 9391	3862	809	510849
24. 0977	4875	734	482327
24. 2563	15380	666	455633
24. 4149	75628	605	430631
24. 5735	268561	550	407199
24. 7321	708384	500	385222
24. 8907	1395968	456	364569
25. 0493	2135893	415	345225
25. 2079	2553702	379	327022
25. 3664	2316451	346	309904
25. 5250	1578818	316	293796
25. 6836	859802	288	278630
25. 8422	420762	264	264341
26. 0008	210947	241	250871
26. 1594	119798	221	238165
26. 3180	78122	202	226173
26. 4766	55340	185	214848
26. 6325	40511	170	204147
26. 7938	30408	156	194030
26. 9524	23412	143	184460



表 A.1(续)

保留时间 $t_i$ (时间切片的中心点) min	时间切片的面积	$M_i[\eta]_i \times 10^{-3a}$	$M_i^b$
27.1110	18926	131	175403
27.2695	15512	120	166827
27.4281	12895	110	158701
27.5867	10632	101	151000
27.7453	8459	93	143696
27.9039	6722	86	136767
28.0625	5232	79	130189
28.2211	3764	72	123943
*从校正曲线上测定(见图1)。			
b从 Mark-Houwink 方程计算, $K=0.00016$ 和 $\alpha=0.700$ 。			

A.4 GPC 分析结果

最终的 GPC 分析结果见表 A.2。

表 A.2 GPC 分析结果

数均分子量 $\overline{M}_n$	316343	特性黏度	1.1460
重均分子量 $M_w$	322380	聚合物分散度 $M_w/M_n$	1.0191
Z 均分子量 $\overline{M}_z$	327646	$M_z/M_w$	1.0163
峰分子量 $M_p$	323155		

附 录 B  
(资料性附录)  
人工方法计算分子量参数

B.1 当没有合适的软件时,按 B.2 ~ B.9 给出的方法计算结果。

B.2 如图 A.1(检测器响应与保留时间的函数曲线,保留时间以 min 表示)所示,将色谱图划分为相同的时间切片。在下面给出的例子中,色谱图被分为 16 等份(相邻切片的保留时间间隔为 0.1586min,相当于 9516ms)。

B.3 对每个时间切片,从中心点画一条垂直于保留时间轴的直线,与色谱图相交。然后以交点确定检测器响应;再乘以 1000,给出  $DR_i$ (以图 B.1 为例)。

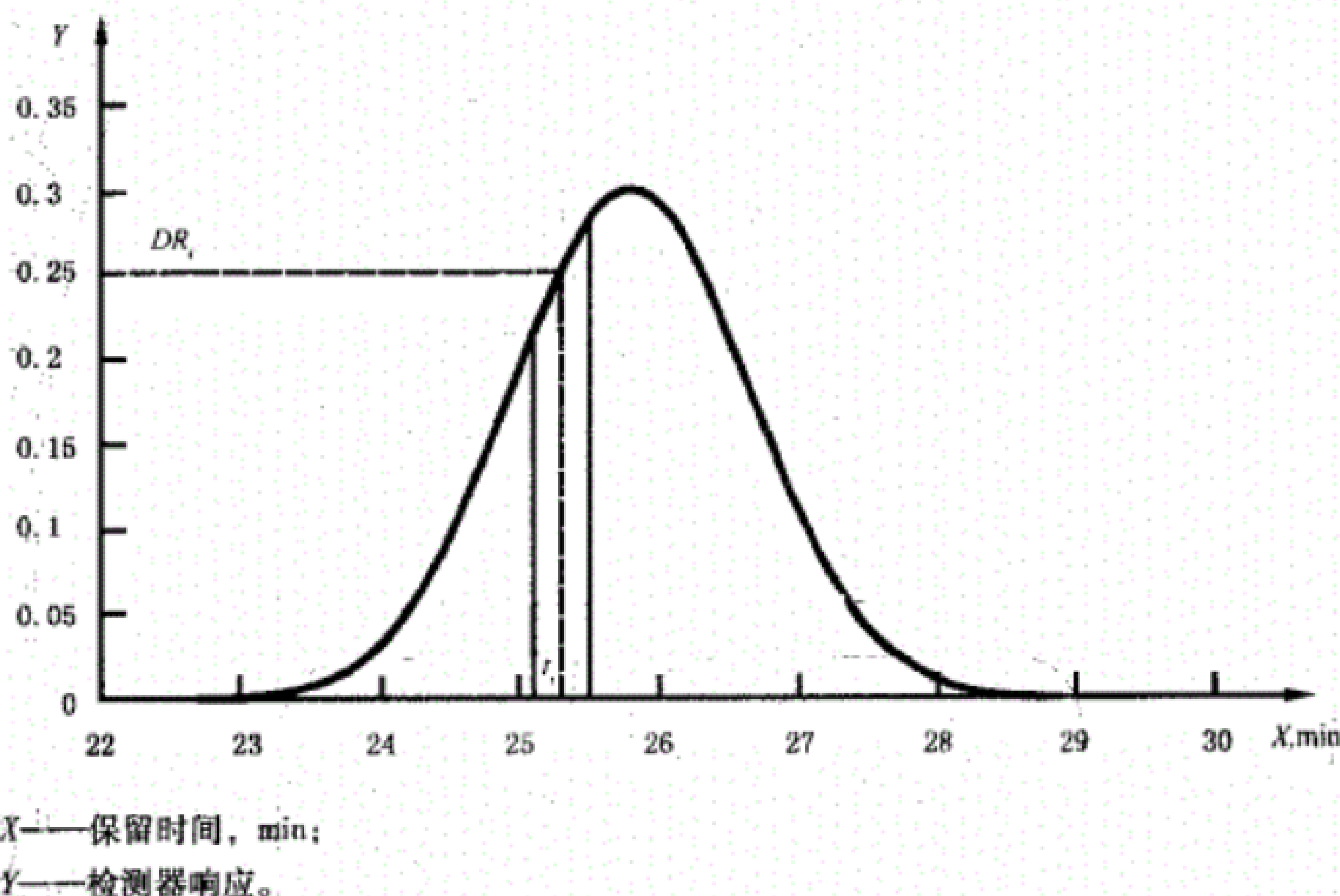


图 B.1 人工色谱分析举例

B.4 记录每个时间切片的中心点时间,用分钟表示,然后转换成微秒。

B.5 用 8.2.4.6 给出的等式,计算每个中心点时间的  $\log M_i(\eta)_i$ ,该等式的校正曲线见图 1:

$$\log M_i[\eta]_i = 26.07214465 - 1.746517348t_i + 0.051765825t_i^2 - 0.000585847t_i^3$$

B.6 用 Mark-Houwink 方程,合理排列,测定每个时间切片的中心点的分子量。

$$\begin{aligned} [\eta]_i M_i &= K M_i^{(1+\alpha)} \\ [\eta]_i M_i &= 0.00016 M_i^{1.7} \\ Z_i &= 10^{\log(M_i[\eta]_i)} \\ M_i &= 10 \exp \left[ \frac{\log \left( \frac{Z_i}{0.00016} \right)}{1.7} \right] \end{aligned}$$

上述参数的汇总表见表 B.1。

B.7 以下式计算每个时间切片的面积( $A_i$ ):

$$A_i = \Delta t_i \times DR_i$$

式中:

$\Delta t_i$ ——时间间隔(=9516ms);

$DR_i$ ——检测器响应。



B.8 对每个切片，计算如表 B.2 所示的的  $A_i/M_i$  和  $A_iM_i$  值。

B.9 用下列方程(见表 1)计算数均分子量、重均分子量和分散度，如下所示：

$$\overline{M}_n = \frac{\sum A_i}{\sum \frac{A_i}{M_i}} = 318085$$
$$\overline{M}_w = \frac{\sum (A_iM_i)}{\sum A_i} = 322666$$

分散度  $D = \overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.014$

表 B.1 GPC 谱图时间切片

切片	保留时间 $t_i$ (时间切片的中心点) min	检测器响应 $DR_i$	时间切片面积 $A_i$	$Z_i$	$M_i$ (按 B.6 测定)
1	24.4149	7.75	73749	605479.84	430631
2	24.5735	27.46	261309	550542.84	407199
3	24.7321	72.60	690862	500989.40	385222
4	24.8907	133.56	1270957	456247.29	364569
5	25.0493	218.19	2076296	415809.82	345225
6	25.2079	268.22	2552382	379227.93	327022
7	25.3664	247.61	2356257	346102.74	309904
8	25.5250	164.38	1564240	316080.41	293796
9	25.6836	89.36	850350	288845.89	278630
10	25.8442	46.10	438688	264118.73	264341
11	26.0008	23.05	219344	241648.98	250871
12	26.1594	12.32	117237	221213.60	238165
13	26.3180	7.45	70894	202613.37	226173
14	26.4766	5.32	50625	185670.19	214848
15	26.6352	4.26	40538	170224.62	204147
16	26.7938	2.84	27025	156133.84	194030
注： $\Delta t_i = 0.1586\text{min} = 9516\text{ms}$					

表 B.2 时间切片参数

切片	时间切片面积 $A_i$ (见表 B.1)	$M_i$ (见表 B.1)	$A_i/M_i$	$A_iM_i \times 10^{-10}$
1	73749	430631	0.1713	3.176
2	261309	407199	0.6417	10.640
3	690862	385222	1.7930	26.614
4	1270957	364569	3.4860	46.339

表 B. 2(续)

切片	时间切片面积 $A_i$ (见表 B. 1)	$M_i$ (见表 B. 1)	$A_i/M_i$	$A_iM_i \times 10^{-10}$
5	2076269	345225	6. 0140	71. 676
6	2552382	327022	7. 8050	83. 469
7	2356257	309904	7. 6030	73. 021
8	1564240	293796	5. 3242	45. 957
9	850350	278630	3. 0518	23. 693
10	438688	264341	1. 6596	11. 596
11	219344	250871	0. 8743	5. 503
12	117237	238165	0. 4923	2. 792
13	70849	226173	0. 3135	1. 603
14	50625	214848	0. 2356	1. 087
15	40538	204147	0. 1986	0. 828
16	27025	194030	0. 1393	0. 524
合计	12660753	—	39. 803	408. 52



附 录 C

(资料性附录)

用自动方法(软件)和人工方法计算结果的比较

从下面的数据可以看出，用附录 A 和附录 B 中所述的两种方法计算所得结果是非常接近的：

	自动方法	人工方法
数均分子量 $\overline{M}_n$	316343	318085
重均分子量 $\overline{M}_w$	322380	322666
分散度 $D(=\overline{M}_w/\overline{M}_n)$	1.019	1.014

**附 录 D**  
**(资料性附录)**  
**精密度结果使用指南**

**D.1 通则**

使用精密度结果的一般步骤如下：用符号  $|x_1 - x_2|$  表示任意两个测量值的绝对差(即忽略正负号)。在最靠近于所研究的“试验”数据平均值(测量参数)处，查出相应精密度表(无论任何的研究试验参数)。该行就会给出相应的用于判定过程的  $r$ ， $(r)$ ， $R$  或  $(R)$ 。

**D.2 重复性**

**D.2.1** 使用按 D.1 得到的  $r$  和  $(r)$  值，可采用下列一般重复性陈述作出判定。

**D.2.2** 对于绝对差：在常规和正确操作的试验步骤下，用标称相同材料的样品得到的两个试验(值)平均值的差  $|x_1 - x_2|$ ，平均每 20 次不会多于一次超过表例重复性  $r$ 。

**D.2.3** 对于两次试验(值)平均值的百分数差  $[|x_1 - x_2| / (x_1 + x_2) / 2] \times 100$ ，在常规和正确操作的试验步骤下，用标称相同材料的样品得到的两个试验值间的百分数差，平均每 20 次不会多于一次超过表例重复性  $(r)$ 。

**D.3 再现性**

**D.3.1** 使用按 D.1 得到的  $r$  和  $(r)$  值，可采用下列一般再现性陈述作出判定。

**D.3.2** 对于绝对差：在两个实验室内，在常规和正确操作的试验步骤下，用标称相同的材料的样品得到的两个独立测量试验(值)平均值的差  $|x_1 - x_2|$ ，每 20 次不会多于一次超过表例再现性  $R$ 。

**D.3.3** 对于两个平均试验值间的百分数差  $[|x_1 - x_2| / (x_1 + x_2) / 2] \times 100$ ：在两个实验室内，用常规和正确操作的试验步骤，用标称相同材料得到的两个独立测量试验(值)间的百分数差，每 20 次不会多于一次超过表例再现性  $(R)$ 。

---



www.bzxz.net

免费标准下载网