

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СТАНДАРТ

ISO 13885-1

Второе издание
2008-08-01

Пленкообразующие для красок и лаков. Гельпроникающая хроматография (GPC).

Часть 1.

Тetraгидрофуран (THF) как растворитель для элюирования

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/6846ac8-09e4-45aa-b071-39549b6d11c8/iso-13885-1-2008>

Binders for paints and varnishes — Gel permeation chromatography (GPC) —

Part 1:

Tetrahydrofuran (THF) as eluent

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R
(Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер
ISO 13885-1:2008(R)

© ISO 2008

Отказ от ответственности при работе в PDF

Настоящий файл PDF может содержать интегрированные шрифты. В соответствии с условиями лицензирования, принятыми фирмой Adobe, этот файл можно распечатать или смотреть на экране, но его нельзя изменить, пока не будет получена лицензия на установку интегрированных шрифтов в компьютере, на котором ведется редактирование. В случае загрузки настоящего файла заинтересованные стороны принимают на себя ответственность за соблюдение лицензионных условий фирмы Adobe. Центральный секретариат ISO не несет никакой ответственности в этом отношении.

Adobe - торговый знак Adobe Systems Incorporated.

Подробности, относящиеся к программным продуктам, использованным для создания настоящего файла PDF, можно найти в рубрике General Info файла; параметры создания PDF оптимизированы для печати. Были приняты во внимание все меры предосторожности с тем, чтобы обеспечить пригодность настоящего файла для использования комитетами – членами ISO. В редких случаях возникновения проблемы, связанной со сказанным выше, просим информировать Центральный секретариат по адресу, приведенному ниже.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 13885-1:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c6846ae8-b9e4-45aa-b07f-39549b6dffc8/iso-13885-1-2008>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2008

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO, которое должно быть получено после запроса о разрешении, направленного по адресу, приведенному ниже, или в комитет-член ISO в стране запрашивающей стороны.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

Предисловие	iv
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	2
4 Сущность метода	2
5 Аппаратура	2
5.1 Общее	2
5.2 Подача растворителя для элюирования	2
5.3 Насос	2
5.4 Система впрыска	3
5.5 Колонки	3
5.6 Температурный контроль колонки	4
5.7 Детектор	4
5.8 Сбор данных	5
6 Растворитель для элюирования	5
7 Калибровка аппарата	5
7.1 Общее	5
7.2 Технические условия на эталон калибровки	5
7.3 Приготовление калибрующих растворов для впрыска	6
7.4 Условия для калибровочных серий	7
7.5 Измерение времени/объема удерживания	7
7.6 Нанесение калибровочной кривой	7
8 Отбор образцов	8
9 Подготовка к испытанию	8
9.1 Подготовка раствора для впрыска	8
9.2 Подготовка аппарата	8
10 Условия анализа	9
11 Сбор данных и оценка	9
11.1 Общее	9
11.2 Вычисление результирующей хроматограммы из необработанных данных	9
11.3 Вычисление средних значений	10
11.4 Вычисление кривых распределения	12
12 Прецизионность	12
12.1 Общее	12
12.2 Повторяемость	12
12.3 Повторяемость	13
13 Протокол испытания	13
13.1 Общее	13
13.2 Общие данные по оборудованию и настройке	13
13.3 Специальные данные пробы	15
Приложение А (нормативное) Вычисление экспериментальных параметров для различных размеров колонки	17
Приложение В (информативное) Пример спецификации эталона полимера	18
Приложение С (информативное) Дополнительная информация	19
Библиография	25

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) является всемирной федерацией, объединяющей национальные органы по стандартизации (комитеты-члены ISO). Работа по разработке международных стандартов, как правило, ведется в технических комитетах ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в разработке теме, ради которой был образован данный технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные организации, правительственные и неправительственные, поддерживающие связь с ISO, также принимают участие в ее работе. ISO тесно сотрудничает с Международной Электротехнической Комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Международные стандарты разрабатываются в соответствии с правилами, приведенными в Части 2, Директив ISO/IEC.

Основное назначение технических комитетов заключается в разработке Международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые техническими комитетами, рассылаются комитетам-членам на голосование. Для опубликования международного стандарта требуется собрать не менее 75 % положительных голосов комитетов-членов, принявших участие в голосовании.

Обращается внимание на тот факт, что некоторые элементы настоящего документа могут являться предметом патентных прав. ISO не несет ответственность за идентификацию части или всех подобных патентных прав.

ISO 13885-1 разработан Техническим комитетом ISO/TC 35, *Краски и лаки*, Подкомитетом SC 10, *Методы испытания для связующих веществ для красок и лаков*.

Настоящее второе издание отменяет и заменяет первое издание (ISO 13885-1:1998), которое было пересмотрено в техническом отношении. В частности, указанный метод был приведен в соответствие с современным состоянием развития технологии, в особенности это касается используемого программного обеспечения; методика ручной оценки полученных результатов была аннулирована.

ISO 13885 состоит из следующих частей под общим заголовком *Пленкообразующие для красок и лаков. Гельпроникающая хроматография (GPC)*:

— *Часть 1. Тетрагидрофуран (THF) как растворитель для элюирования*

Пленкообразующие для красок и лаков. Гельпроникающая хроматография (GPC).

Часть 1.

Тетрагидрофуран (THF) как растворитель для элюирования

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Применение настоящей части ISO 13885 может быть сопряжено с представляющими опасность материалами, операциями или оборудованием. Данная часть не включает рассмотрение всех проблем безопасности, которые могут ассоциироваться с ее применением. Пользователю вменяется в обязанность установление надлежащих мер обеспечения безопасности и охраны здоровья, а также обеспечение соответствия любым национальным регулятивным условиям. Соответствующее предупреждение об опасности приводится в Разделе 6.

1 Область применения

Настоящая часть ISO 13885 описывает условия определения распределения молярной массы, среднечисловой молярной массы M_n и среднемассовой молярной массы M_w полимеров, которые являются растворимыми в THF (тетрагидрофуране), посредством гельпроникающей хроматографии (GPC)¹⁾.

Возможно, что, несмотря на хорошую повторяемость, полученную при применении данного метода, он не может использоваться с полимерами некоторых типов вследствие специфического взаимодействия, например, адсорбции в системе из ввода проб/растворителя для элюирования/колонки/колонки.

Метод не является абсолютным и требует калибровки с помощью промышленных стандартов на полистирол без образования боковых цепей, которые были характеризованы с помощью абсолютных методов. Результаты для проб полимеров, за исключением полистирола, следовательно, сравнимы только в пределах групп образцов одного и того же типа.

Условия, установленные в настоящей части ISO 13885, не применимы для GPC анализа полимерных образцов с M_w значениями больше, чем 10^6 (см. Приложение C).

Коррекционные методы, например, для оценки пикового расширения, не включены в эту часть ISO 13885. Если требуются абсолютные значения молярной массы, должен использоваться абсолютный метод, например, мембранной осмометрии для M_n или светового рассеивания для M_w .

2 Нормативные ссылки

Нижеследующие документы являются обязательными для применения настоящего документа. В отношении датированных ссылочных документов действительно только указанное издание. В отношении недатированных ссылок применимо последнее издание данного документа, включая любые поправки к нему.

ISO 1513, *Краски и лаки. Контроль и подготовка образцов для испытания*

ISO 5725-1, *Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения*

ISO 15528, *Краски, лаки и сырье для них. Отбор образцов*

1) Также известна как внемерная хроматография (SEC).

3 Термины и определения

Исходя из назначения данного документа, применимы следующие термины и определения.

3.1

гельпроникающая хроматография **gel permeation chromatography**

хроматографический метод, в котором полностью растворенные молекулы полимерного образца фракционируют на пористом материале колонки, разделение происходит в соответствии с размером молекулы (или, более точно, размером полимерного клубка, который образуется в данном растворителе для элюирования)

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Малые молекулы диффундируют в поры материала колонки более часто и, следовательно, замедляются в большей степени, чем крупные молекулы. Таким образом, крупные молекулы элюируют раньше, мелкие - позже. При заданных условиях испытания удерживаемый объем зависит исключительно от размера молекулы.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Это специальная форма жидкостной хроматографии.

4 Сущность метода

Определяют содержание полимеров, пробу затем разбавляют элюентом для получения концентрации меньше, чем 5 г/л и аликвота разбавленной пробы вводится в GPC систему. Измеряют концентрацию молекул, элюированных из колонки, для того чтобы уменьшить размер клубка с помощью чувствительного к концентрации прибора, типично дифференциального рефрактометра. Вычисляют молярную массу, величины M_n и M_w и выводят гетерогенность или полидисперсность M_w/M_n из полученной хроматограммы с помощью калибровочной кривой, которая была определена для данной GPC системы.

(standards.iteh.ai)

5 Аппаратура

5.1 Общие положения

ISO 13885-1:2008

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c6846ae8-b9e4-45aa-b07f-39549b6dffc8/iso-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c6846ae8-b9e4-45aa-b07f-39549b6dffc8/iso-13885-1-2008)

Аппарат должен состоять из компонентов, показанных на Рисунке 1, описание которых приводится ниже.

Важно, чтобы все компоненты, которые вступают в контакт с растворителем для элюирования или опробовательным раствором и стойки к ним, не проявляли бы эффектов адсорбции или памяти в какой-либо форме. Отдельные компоненты GPC аппарата, который в настоящем случае использует THF в качестве растворителя для элюирования, должен быть связан с помощью капиллярных трубок из нержавеющей стали или титана.

5.2 Подача растворителя для элюирования

Резервуар с растворителем для элюирования должен обеспечивать элюент адекватной защитой от внешнего влияния, например, атмосферы и света, если необходимо с помощью покрова из инертного газа над поверхностью жидкости. Резервуар с элюентом должен обладать достаточной вместимостью для создания равновесного состояния, устанавливаемого между растворителем для элюирования и поверхностью материала колонки, и проведения нескольких анализов.

Элюент должен быть дегазирован либо перед введением в резервуар, либо путем использования устройства, устанавливаемого между ним и насосом с целью предотвращения сбоев в работе насоса или образования пузырьков в детекторе. Применяемый метод дегазации, например, уловитель для пузырьков, линейная очистка гелием или вакуумная дегазация предлагаются на выбор.

5.3 Насос

Насос предназначается для создания ровного и, насколько это возможно, безимпульсного потока элюента. Скорость потока должна составлять 1 мл/мин (см., вместе с тем, Приложение А). Максимально допустимое изменение скорости потока должно составлять 0,1 %. Для выполнения этих требований насос должен эксплуатироваться с максимальной эффективностью при такой скорости истечения.

5.4 Система впрыска

Система впрыска служит для введения определенного заранее, точного количества пробного раствора в элюентный поток в быстром и равномерном режиме.

При заполнении газовой петли пробным раствором с последующим введением раствора пробы в петлю элюентного потока объем используемой жидкости должен быть достаточно большим, чтобы гарантировать, даже если отмечаются ламинарные эффекты, полное заполнение петли пробным раствором и последующее полное промывание.

Необходимо избегать эффектов памяти от предыдущего пробного раствора в системе впрыска посредством соответствующего проектирования или адекватного промывания.

5.5 Колонки

Аппарат должен иметь одну или несколько колонок, соединенных последовательно и уплотненных сферическим пористым материалом, с диаметром пор, соответствующим размеру анализируемых молекул полимеров.

Уплотненный материал типично состоит из стирол/дивинилбензольного (S/DVB) сополимера, полученного с помощью специального процесса полимеризации, который набухает только незначительно в растворителе и, следовательно, не будет обычно деформироваться при давлении, созданном при используемой скорости истечения.

Помимо этих микропористых сферических S/DVB частиц могут также использоваться уплотняющие материалы на основе других органических мономеров или двуокиси кремния (кремнезема). Критерий их применения заключается в том, что между их поверхностью и полимерными молекулами в пробе не происходит адсорбционного взаимодействия. Кроме того, анализируемая проба не изменится (ни химически, ни структурно) в хроматографической системе.

Некоторые полимеры могут взаимодействовать с поверхностью уплотнительного материала, например, посредством адсорбции, и другие эффекты могут иногда отрицательно влиять на механизм GPC разделения. Детали подобных эффектов и указания в отношении возможных корректирующих средств рассматриваются в Приложении С. Если необходимо сравнить анализы этих полимеров различными лабораториями, то эти лаборатории должны выработать детали условий испытания, которые не приводятся в настоящей части ISO 13885.

Одна из целей настоящей части ISO 13885 состоит в обеспечении того, чтобы результаты, полученные в различных лабораториях с помощью различных GPC аппаратов в отношении одной и той же пробы, были согласованы, насколько это возможно. Для достижения этого необходимо придерживаться минимальных требований, установленных ниже для пикового расширения (выражаемого через ряд теоретических тарелок) и эксплуатационные характеристики разделения.

а) Количество теоретических тарелок

Количество теоретических тарелок N определяют, для используемого аппарата, из ширины пика на полувысоте (см. Рисунок 2). Вводят 20 μ л раствора этиленбензола (концентрация 1 г/л) на колонку (см. Приложение А) и оценивают хроматограмму, полученную при тех же условиях, которые используются для анализа полимеров, согласно следующей формуле:

$$N = 5,54 \times \left(\frac{V_e}{W_{1/2}} \right)^2 \times \frac{100}{L} \quad (1)$$

где

V_e — удерживаемый объем до максимума пика;

$W_{1/2}$ — ширина пика на полувысоте (см. Рисунок 2) — используют одинаковые единицы в V_e и W ;

L — длина, в см, системы колонка/колонка.

Выражают полученный результат как количество теоретических тарелок на метр их суммарной длины. Для соответствия требованиям настоящей части ISO 13885 система колонок должна состоять не

менее чем из 20 000 штук/м.

Смотрите Приложение С в отношении образования “хвостов” и размытия фронта (асимметрии) пика, используемого при подсчете колонок.

b) Характеристика разделения

Для обеспечения адекватного разрешения кривая калибровки удерживаемого объема V_e относительно $\log_{10}M$ для используемой колончатой системы не должна превышать заданный градиент. Предпочтительно данный параметр следует измерять, используя пару эталонов полистирола, которые элюируют в площади максимума пика, для исследуемой пробы полимеров, или, определять из кривой калибровки и оценивать как

$$\frac{V_{e, M_x} - V_{e, (10 \times M_x)}}{A_c} > 6,0 \tag{2}$$

где

- V_{e, M_x} удерживаемый объем для полистирола молярной массы M_x , в см^3 ;
- $V_{e, (10 \times M_x)}$ удерживаемый объем для десятикратной молярной массы, в см^3 ;
- A_c площадь поперечного сечения колонки, в см^2 .

Выбирают M_x таким образом, чтобы максимум пика для исследуемой пробы полимера лежал приблизительно на середине расстояния между двумя удерживаемыми объемами.

5.6 Температурный контроль колонки

Проводят испытание при комнатной температуре (15 °C - 35 °C) при более высокой температуре, но максимум до 40 °C. Температура колонки не должна изменяться более чем на 1 °C в течение анализа (см. Приложение С).

5.7 Детектор

Используют детектор дифференциального рефлектометра. Объем ячеек не должен превышать 0,010 мл (см. Приложение А).

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Относительно причин применения детектора только одного типа см. Приложение С.

Если анализу подлежат пробы, состоящие из сополимеров или их смесей, убеждаются, что все компоненты обладают одинаковым коэффициентом отклика (отношение сигнала детектора к концентрации аналита в элюенте или, в случае дифференциального рефлектометра, специфическое приращение показателя преломления ν (обычно выражаемое как dn/dc), т.е. математически:

$$0,2 \text{ и } \frac{k_i}{k_j} \text{ и } 5 \tag{3}$$

где

- k_i и k_j коэффициенты отклика для компонентов i и j соответственно;
- dn/dc изменение показателя преломления n относительно изменения концентрации c .

Если отношение коэффициентов отклика не находится в диапазоне анализа серии проб, может использоваться отличный детектор или их сочетание. Если подлежат сравнению результаты, полученные различными лабораториями в отношении такой серии проб, должен использоваться детектор согласованного типа. При использовании отличного детектора причины его применения должны приводиться в протоколе испытания (см. также Приложение С).

Отклик детектора, полученный путем использования дозирок пробы, установленных в настоящей части ISO 13885, должен, при наименьшей установке на электронное демпфирование, проявлять уровень шума не меньше, чем 1 % максимальной высоты полимерного пика. Поскольку на уровень шума влияют изменения давления, температуры и истечения потока, особенно в дифференциальном рефлектометре, соответствующие меры необходимо принять для поддержания постоянной температуры и демпфирования импульсов.

5.8 Сбор данных

Сигналы, поступающие от детектора, регистрируются электронной системой сбора данных (см. Раздел 11 относительно деталей).

6 Растворитель для элюирования

Растворитель для элюирования должен состоять из тетрагидрофурана (THF), имеющего следующие технические условия:

- проба > 99,5 %;
- вода < 0,05 %;
- перекиси < 0,005 %.

Для предотвращения образования перекисей это вещество может быть стабилизирован до максимума в 250 частей/м 2,6-ди-tert-бутил-4-метифенолом.

Уровень перекиси в тетрагидрофуране необходимо проверять перед применением, например, с помощью индикаторных полосок.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — THF является легковоспламеняемым веществом. Пользователь настоящей части ISO 13885 должен применять соответствующие методики безопасности при обращении с ним.

В исключительных случаях, которые должны поясняться в протоколе испытания, может возникнуть необходимость во введение присадок в THF растворитель для элюирования, максимум до 10 г/л, с целью исключения проблем анализа некоторых проб (см. Приложение С относительно деталей).

Отбраковывают растворитель для элюирования после использования его с целью кондиционирования колонки и фактического анализа и не сливают обратно в резервуар.

7 Калибровка аппарата

7.1 Общие положения

Калибруют GPC аппарат с помощью ряда эталонов полистирола без боковых цепей узкого распределения молекулярной массы (см. Приложение С), молярные массы которых были определены независимыми, абсолютными методами. Результатом является получение калибровочной кривой для оценки GPC анализа проб полистирола. Если эта кривая используется для анализа проб других композиций, содержащих молекулы с другими структурами, полученный результат должен выражаться как "полистирол-эквивалентная молярная масса" [1].

7.2 Технические условия на эталон калибровки

Распределение молярной массы эталона должно быть уже, чем предельные значения, приводимые ниже, в зависимости от пик-массовой молярной массы M_p :

$$M_p < 2\,000 \text{ г/моль} \quad M_w/M_n \text{ и } 1,20$$

2 000 г/моль и $M_p < 10^6$ г/моль	M_w/M_n и 1,05
10^6 г/моль и M_p	M_w/M_n и 1,20

Коэффициент пик-асимметрии A/B для каждой хроматограммы, вычисленный из пиковых полуширин A и B при полувысоте до и после перпендикуляра через пиковый максимум, должен лежать в диапазоне

$$\frac{A}{B} = 1,00 \pm 0,15 \quad (4)$$

Полуширины A и B должны определяться из данных, собранных с помощью электронных средств, для пиков, определенных, по крайней мере, в 60 точках.

Следующие минимальные требования должны быть соблюдены при определении характеристик каждого отдельного эталона полистирола, используемого для калибровки:

- Не менее одного среднего значения молярной массы, M_n , M_w или M_z (см. уравнения в 11.3), должно быть определено с помощью абсолютного метода. M_p -значения используются для калибровки, однако, не существует абсолютного метода определения M_p , следовательно, методика определения M_p -значений (например, вычисление M_n и M_w или итеративной GPC калибровки, начиная с M_w -значений, ассоциируемых с максимумом пика и повторным вычислением M_w) должна точно определяться в спецификации стандарта.
- Не менее одного метода необходимо использовать для определения распределения молярной массы.
- Все параметры, приводимые в этих методах и используемые в вычислениях, должны быть указаны в протоколе испытания.
- Результаты и данные для каждой проанализированной партии, должны быть представлены в такой форме, которая поможет пользователю повторно оценить эти данные.

ПРИМЕЧАНИЕ Пример спецификации такого типа приводится в Приложении В.

Если калибровочные эталоны должны приводить плечо по любую сторону пика, предварительного пика или «хвостового» пика, площадь, отображаемая этими аномалиями, должна составлять меньше, чем 2,0 % пиковой площади, в противном случае эталон калибровки подлежит отклонению.

Гексилбензол ($M = 162$) должен использоваться в качестве эталона с наименьшей молярной массой на кривой калибровки.

Если эталоны калибровки в низкомолекулярном диапазоне разделены так, что пики отдельных олигомеров могут быть распознаны, их фактическая молярная масса, включая терминальные группы, должна использоваться в вычислениях.

7.3 Приготовление калибрующих растворов для впрыска

Встряхивают калибрующие растворы в элюенте при комнатной температуре и хранят также при комнатной температуре.

Фильтруют растворы вручную через 0,45 мкм мембранный фильтр. Если фильтр проявляет признаки блокирования, данный раствор не пригоден для целей калибровки.

Эти растворы должны использоваться в течение 48 ч.

Некоторые калибрующие эталоны могут быть инжескированы и проанализированы одновременно до тех пор, пока все пики остаются разделенными до нулевой линии.

Концентрация отдельных калибровочных эталонов во вводимом растворе, в зависимости от пик-максимальной молярной массы, должна составлять

$M_p < 50\ 000$ г/моль	1,0 г/л
50 000 г/моль и $M_p < 10^6$ г/моль	0,5 г/л
10^6 г/моль и M_p	0,1 г/л

Количества, вводимые в колонку, должны соответствовать вместимости этой колонки и определяются регулированием вводимого объема, а не концентрацией. Впрыскиваемые объемы, определенные в соответствии с требованиями Раздел 10, должны использоваться как в сериях калибровки, так и в анализах проб.

7.4 Условия для калибровочных серий

Условия для проведения калибровочной серии, за исключением концентрации инжектируемых растворов, должны быть идентичны условиям для анализов проб.

7.5 Измерение времени/объема удерживания

Объем удерживания V_e или время удерживания t_R должны измеряться от момента инъекции до точки на нулевой линии, при которой пик достигает своей максимальной высоты. При определении этой точки смещение нулевой линии 5 % высоты пика, измеренное от впуска до момента после пиков примесей, является допустимым. Если смещение больше или нулевая линия нестабильна в области пика, анализ должен быть повторен.

Время удерживания может быть измерено и проконтролировано по внутреннему эталону и, если необходимо, проводят коррекцию.

7.6 Нанесение калибровочной кривой

Кривая калибровки выводится при $\log_{10} M_p$ в качестве ординаты и объемом удерживания V_e или временем удерживания (или скорректированным временем удерживания) t_R в качестве абсциссы. По крайней мере, две точки калибровки подлежат измерению на декаду молярной массы, и, в целом, должно быть, по крайней мере, пять точек калибровки. В низком диапазоне молярной массы кривая калибровки должна экстраполироваться от их пика гексилбензола до пиков примесей.

В высоком диапазоне молярной массы пик первого элюированного калибровочного эталона будет лежать перед пределом высокой молярной массы пробы, и объем удерживания, соответствующий этому пределу, должен быть определен.

Результаты серий калибровки могут быть введены в компьютер или нанесены в форме таблицы или в форме одной или нескольких кривых регрессий. Для прямой проверки к этим результатам в форме твердой копии всегда должен осуществлять доступ. Поскольку оценка хроматограмм сопряжена с их переводом в кривые дифференциального распределения, где требуется обратная величина первого деривата калибровочной кривой (см. 11.4), можно дифференцировать уравнение $\log_{10} M = f(V_e \text{ или } t_R)$.

Для проверки того, насколько хорошо калибровочная кривая, полученная таким образом, отвечает измерениям, процентное отклонение для каждой точки калибровки, выводимое с помощью следующего уравнения:

$$\frac{M_{p, \text{эталонное значение}} - M_{p, \text{вычисленное}}}{M_{p, \text{эталонное значение}}}$$

должно строиться относительно V_e или t_R . Из данного графика можно установить, являются ли положительные или отрицательные отклонения произвольными по V_e или t_R оси. Аппроксимации калибровочной кривой, которые проявляют тренды в графике отклонений в определенные диапазоны элюирования, не пригодны. Если такие распределения остаточных погрешностей не могут быть уточнены регрессионными моделями (см. Приложение С), которыми располагают лаборатории, результаты, как можно ожидать, будут содержать значительные погрешности, что должно быть отражено в протоколе испытания.

Испытание на распределение остаточных погрешностей не должно проводиться на калибровочных кривых, полученных с помощью методов, в которых измеренные точки и точки калибровочной кривой автоматически совпадают, как в случае с соединенными последовательно прямыми линиями и с некомпенсированными сплайновыми алгоритмами. С этими методами должны использоваться другие средства для гарантии того, что вычисленные калибровочные кривые не содержат физически невозможных площадей, например, областей с положительным наклоном.

8 Отбор образцов

Берут типичную пробу испытываемого продукта согласно описанию в ISO 15528. Исследуют и подготавливают каждую пробу согласно описанию в ISO 1513.

9 Подготовка к испытанию

9.1 Подготовка раствора для впрыска

Взвешивают аликвоту полимерной пробы и растворяют в элюенте (см. Раздел 6) из резервуара хроматографа, в котором данная проба подлежит анализу. Хранят полученный раствор при комнатной температуре.

Концентрация раствора для впрыска не является независимой величиной. Она зависит от общего объема используемой колонки и вводимого объема. См. Раздел 10 относительно деталей.

Встряхивают раствор при комнатной температуре для обеспечения полной растворимости и гомогенизации; в случае проб, имеющих среднюю молярную массу меньше, чем 700 000 г/моль, может использоваться магнитная мешалка. Применение ультразвука не допускается вследствие риска деструкции. Также следует избегать применения теплоты. Исключений, например, для PVC, должны обосновываться в протоколе испытания.

Как правило, полимерные пробы взвешивают без растворителя. Если проба содержит растворитель и если она является чувствительной, первоначальный раствор можно использовать при его первоначальной концентрации, или ее следует осторожно концентрировать в вакууме при комнатной температуре перед взвешиванием. Содержание полимера первоначального раствора должно определяться отдельно; используемый метод должен быть указан в протоколе испытания. Если такие пробы дают перекрывающиеся пики растворителя и полимера, оценка должна ограничиваться незатронутой областью хроматограммы и пределом оценки, установленным в протоколе испытания через молярную массу. Когда сравнивают и оценивают несколько проб, выбранный предел оценки должен быть идентичным в каждом отдельном случае.

Удаляют нерастворимое инородное вещество, например, пигменты, наполнители и высокоударные компоненты, из вводимого раствора посредством соответствующих методов, например, ультрацентрифугования, фильтрации или мембранной фильтрации. Даже если раствор на первый взгляд кажется прозрачным, всегда рекомендуется фильтрация через мембранные фильтры с размером пор между 2 мкм и 0,2 мкм. Эти операции, наряду с любыми мерами предосторожности, предпринимаемыми для сохранения концентрации вводимого раствора, должны приводиться в протоколе испытания.

Если проба содержит нерастворимые частицы полимера, например, микрогель, в протоколе испытания необходимо подчеркнуть, что результаты GPC относятся только к растворимым компонентам. Внешний вид таких проб должен быть описан.

Вводимые растворы подлежат использованию в течение 48 ч.

9.2 Подготовка аппарата

Аппарат должен эксплуатироваться при условиях, указанных в Разделе 10. Во-первых, прокачивают растворитель для элюирования через весь аппарат до тех пор, пока уровень шума в детекторе не достигнет минимального значения, предпочтительно ниже приведенного в 5.7, и условия нулевой