
**Plastiques — Détermination de la masse
moléculaire moyenne et de la distribution
des masses moléculaires de polymères par
chromatographie d'exclusion stérique —**

Partie 5:

**Méthode utilisant la détection par
diffusion lumineuse**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

*Plastics — Determination of average molecular mass and molecular
mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography —*

ISO 16014-5:2012

Part 5: Method using light-scattering detection

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0423b78-189c-4723-b59c-569851775338/iso-16014-5-2012>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 16014-5:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c6423b78-f89e-4723-bb9e-569851775338/iso-16014-5-2012>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2012

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

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

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Symboles	2
5 Principe	2
5.1 SEC	2
5.2 SEC avec diffusion lumineuse	2
6 Réactifs	2
6.1 Éluant	2
6.2 Réactif pour évaluation de la colonne	3
6.3 Étalons pour étalonnage	3
6.4 Réactif pour marqueur de débit	3
6.5 Additifs	3
7 Appareillage	3
7.1 Généralités	3
7.2 Réservoir d'éluant	4
7.3 Système de pompage	4
7.4 Injecteur	4
7.5 Colonnes	4
7.6 Détecteur	5
7.7 Tube	5
7.8 Contrôle de la température	5
7.9 Dispositif d'enregistrement et de traçage de la courbe	5
7.10 Système de traitement des données	5
7.11 Autres éléments	5
8 Mode opératoire	5
8.1 Préparation des solutions d'étalonnage	5
8.2 Préparation d'une solution pour la détermination du point L	5
8.3 Préparation des solutions échantillons	6
8.4 Préparation de solutions pour l'évaluation des performances de la colonne	6
8.5 Réglage de l'appareillage	6
8.6 Paramètres de fonctionnement	6
8.7 Nombre de déterminations	6
9 Étalonnage	6
9.1 Étalonnage du détecteur sensible à la concentration et du détecteur de diffusion lumineuse	6
9.2 Détermination du volume de retard	8
9.3 Normalisation de la sensibilité du détecteur	8
9.4 Détermination de l'incrément de l'indice de réfraction	8
10 Acquisition et traitement des données	8
10.1 Acquisition des données	8
10.2 Évaluation des données et correction des chromatogrammes	9
10.3 Traitement des données	9
11 Expression des résultats	10
11.1 Courbe d'étalonnage	10
11.2 Calcul de la masse moléculaire moyenne	12
11.3 Courbe de la distribution des masses moléculaires différentielles	13
11.4 Courbe de la distribution des masses moléculaires cumulées	13
12 Fidélité	13
13 Rapport d'essai	13

13.1	Généralités	13
13.2	Appareillage et paramètres de mesure	13
13.3	Étalonnage du système	13
13.4	Courbe d'étalonnage	14
13.5	Résultats	14
Annexe A (informative) Essai interlaboratoires		15
Annexe B (informative) Informations relatives à la diffusion lumineuse		17
Annexe C (informative) Courbe d'étalonnage pour une plage de masses moléculaires faibles		21
Bibliographie		23

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 16014-5:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c6423b78-f89e-4723-bb9e-569851775338/iso-16014-5-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c6423b78-f89e-4723-bb9e-569851775338/iso-16014-5-2012>

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 16014-5 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 61, *Plastiques*, sous-comité SC 5, *Propriétés physicochimiques*.

L'ISO 16014 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Plastiques — Détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique*:

- *Partie 1: Principes généraux*
- *Partie 2: Méthode d'étalonnage universelle*
- *Partie 3: Mesurage aux basses températures*
- *Partie 4: Mesurage aux températures élevées*
- *Partie 5: Méthode utilisant la détection par diffusion lumineuse*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 16014-5:2012
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c6423b78-f89e-4723-bb9e-16014-5-2012>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 16014-5:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c6423b78-f89e-4723-bb9e-569851775338/iso-16014-5-2012>

Plastiques — Détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique —

Partie 5: Méthode utilisant la détection par diffusion lumineuse

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 16014 spécifie une méthode générale pour la détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses moléculaires de polymères à l'aide de la SEC-LS, c'est-à-dire de la chromatographie d'exclusion stérique associée à la détection par diffusion lumineuse. La masse moléculaire moyenne et la distribution des masses moléculaires sont calculées à partir des données de masse moléculaire et des concentrations en masse déterminées en continu avec le temps d'élution. La masse moléculaire à chaque temps d'élution est déterminée dans l'absolu en associant un détecteur à diffusion lumineuse à un détecteur sensible aux concentrations. La méthode SEC-LS est donc classée comme méthode absolue.

En ce qui concerne l'applicabilité de la méthode, voir l'ISO 16014-1:2012, A.1.

iTeh STANDARD PREVIEW

2 Références normatives (standards.iteh.ai)

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 472, *Plastiques — Vocabulaire*

ISO 16014-1:2012, *Plastiques — Détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique — Partie 1: Principes généraux*

ISO 16014-2, *Plastiques — Détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique — Partie 2: Méthode d'étalonnage universelle*

ISO 16014-3:2012, *Plastiques — Détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique — Partie 3: Mesurage aux basses températures*

ISO 16014-4:2012, *Plastiques — Détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique — Partie 4: Mesurage aux températures élevées*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 472 et l'ISO 16014-1 ainsi que les suivants s'appliquent.

3.1

détection par diffusion lumineuse

détection LS

technique permettant de déterminer la masse ou la taille des molécules de polymère en solution en mesurant la lumière diffusée par les molécules de polymère

3.2
incrément de l'indice de réfraction

dn/dc

taux de variation de l'indice de réfraction n d'une solution de polymères en fonction de la concentration en masse c

NOTE 1 Dans la littérature, il est également appelé «incrément de l'indice de réfraction spécifique».

NOTE 2 La valeur limite de dn/dc à concentration zéro est couramment utilisée dans la diffusion lumineuse.

3.3
point L

point de données mesurées d'un composé de faible masse moléculaire sur le graphique de la masse moléculaire en fonction du temps d'élution, utilisé pour la justification de l'ajustement polynomial de la courbe d'étalonnage et/ou pour le tracé de la courbe d'étalonnage

NOTE Dans la zone des masses moléculaires faibles, le signal LS est trop faible pour calculer la masse moléculaire. Il est donc nécessaire de mesurer le point L pour la justification ou le tracé de la courbe d'étalonnage de la masse moléculaire pour la totalité de la plage des masses moléculaires. Le point L est déterminé en mesurant un oligomère du polymère ou un composé organique ayant une structure chimique similaire à l'oligomère.

4 Symboles

R_g	rayon de rotation de la molécule de polymère en solution	nm
A_2	second coefficient du viriel d'une molécule de polymère en solution	$\text{cm}^3 \text{ mol g}^{-2}$
c	concentration en masse du polymère en solution	g cm^{-3}
dn/dc	incrément de l'indice de réfraction	cm g^{-1}
H_i	intensité de signal excédentaire d'un détecteur de concentration au i ème temps d'élution	
$I_{LS,i}$	intensité de signal excédentaire d'une lumière diffusée au i ème temps d'élution	
V_e	volume élué durant le temps d'acquisition des données (intervalle)	cm^3

5 Principe

5.1 SEC

Pour une présentation concernant la chromatographie d'exclusion en général, voir l'ISO 16014-1:2012, Article 4.

5.2 SEC avec diffusion lumineuse

En SEC-LS, les molécules de polymère éluées à partir de colonnes de chromatographie d'exclusion stérique sont irradiées par un faisceau de lumière visible monochromatique. La lumière diffusée par les molécules est détectée en continu par un détecteur de diffusion lumineuse. Comme l'éluat est constitué d'une solution de polymère diluée, l'intensité de la lumière diffusée est approximativement proportionnelle au produit de la masse moléculaire et de la concentration en masse des molécules de polymère. L'intensité lumineuse diffusée divisée par la concentration donne donc la masse moléculaire à un temps d'élution particulier. Les valeurs de la masse moléculaire et la concentration en masse ou la fraction massique à chaque temps d'élution sont utilisées pour calculer la distribution des masses moléculaires et la masse moléculaire moyenne du polymère.

6 Réactifs

6.1 Éluant

Pour une présentation générale des éluants, voir l'ISO 16014-1:2012, 5.1.

Pour des exemples d'éluants utilisés pour les mesurages par SEC à des températures inférieures et supérieures à 60 °C, voir respectivement l'Annexe B de l'ISO 16014-3:2012 et l'Annexe B de l'ISO 16014-4:2012.

6.2 Réactif pour évaluation de la colonne

Des exemples de composés à faible masse moléculaire utilisés pour l'évaluation de la colonne sont donnés dans l'ISO 16014-3:2012, 5.2, pour des mesurages à des températures inférieures à 60 °C et dans l'ISO 16014-4:2012, 5.2, pour des mesurages à des températures supérieures à 60 °C.

6.3 Étalons pour étalonnage

Comme les rapports de Rayleigh du toluène et du benzène sont bien connus, ces solvants sont recommandés pour déterminer la constante d'étalonnage du détecteur de diffusion lumineuse (voir B.2 en Annexe B).

Des solutions aqueuses de chlorure de potassium (KCl) ou de chlorure de sodium (NaCl) sont utilisées pour déterminer la constante d'étalonnage d'un détecteur d'indice de réfraction. La relation de dépendance à la concentration de l'indice de réfraction différentiel des solutions est utilisée pour calculer la constante.

Un polymère monodispersé à faible masse moléculaire est utilisé pour déterminer le volume de retard entre le détecteur de diffusion lumineuse et le détecteur sensible à la concentration. Ce polymère peut également être utilisé pour l'étalonnage de la dépendance angulaire de la sensibilité d'un détecteur de diffusion lumineuse à angles multiples. Il convient que le rayon de rotation R_g de la molécule de polymère utilisée pour étalonner la sensibilité du détecteur soit de préférence inférieur à 10 nm. Un rayon de rotation inférieur à 5 nm est souhaitable. D'autres composés dont la valeur R_g est bien connue peuvent également être utilisés.

Des matériaux de référence polymères sont utilisés pour des intervalles d'étalonnage de la masse moléculaire compris entre 20 000 et 50 000.

Des composés organiques de faible masse moléculaire ou des oligomères du polymère dans l'échantillon étudié sont utilisés pour déterminer le «point L».

6.4 Réactif pour marqueur de débit

Voir l'ISO 16014-1:2012, 5.4.

Pour des exemples de composés destinés à être utilisés comme marqueur de débit, voir l'ISO 16014-3:2012, 5.4 pour des mesurages à des températures inférieures à 60 °C et l'ISO 16014-4:2012, 5.4, pour des mesurages à des températures supérieures à 60 °C.

6.5 Additifs

Voir l'ISO 16014-1:2012, 5.5.

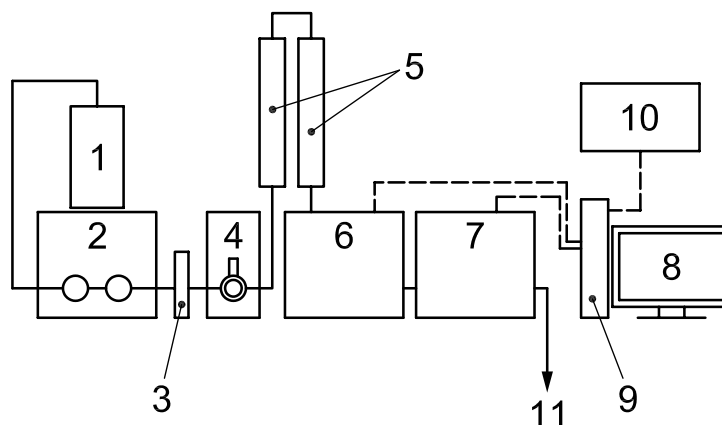
Des exemples d'additifs sont donnés dans l'ISO 16014-3:2012, 5.5, pour des mesurages à des températures inférieures à 60 °C et dans l'ISO 16014-4:2012, 5.5, pour des mesurages à des températures supérieures à 60 °C.

7 Appareillage

7.1 Généralités

Un schéma type de système SEC-LS est présenté à la Figure 1; celui-ci est similaire au système présenté dans l'ISO 16014-1:2012, Figure 1. La principale différence est qu'un détecteur de diffusion lumineuse est connecté en série avec le détecteur sensible à la concentration. Le détecteur de diffusion lumineuse et le détecteur sensible à la concentration peuvent également être connectés en parallèle. Tout élément satisfaisant aux exigences de performances spécifiées pour la présente méthode peut être utilisé.

Des systèmes SEC-LS disponibles dans le commerce ou des systèmes SEC-LS assemblés en laboratoire peuvent être utilisés pour cette méthode, à condition qu'ils satisfassent aux niveaux de performances requis.



Légende

1 réservoir d'éluant	5 colonnes	9 ordinateur
2 pompe	6 détecteur de diffusion lumineuse	10 imprimante
3 filtre en ligne	7 détecteur sensible à la concentration	11 vers rebut
4 injecteur	8 écran	

Figure 1 — Représentation schématique d'un système SEC-LS type

7.2 Réservoir d'éluant

Voir l'ISO 16014-1:2012, 6.2 et l'ISO 16014-3:2012, 6.2.

7.3 Système de pompage

Voir l'ISO 16014-1:2012, 6.3 et l'ISO 16014-3:2012, 6.3.

7.4 Injecteur

Voir l'ISO 16014-1:2012, 6.4 et l'ISO 16014-3:2012, 6.4.

7.5 Colonnes

7.5.1 Généralités

Voir l'ISO 16014-1:2012, 6.5.1, l'ISO 16014-3:2012, 6.5 et l'ISO 16014-4:2012, 6.5.

7.5.2 Détermination du nombre de plaques théoriques

Voir l'ISO 16014-1:2012, 6.5.2.

7.5.3 Détermination du facteur de résolution

Voir l'ISO 16014-1:2012, 6.5.3.

7.5.4 Détermination du facteur d'asymétrie

Voir l'ISO 16014-1:2012, 6.5.4.

7.6 Détecteur

7.6.1 Détecteur sensible à la concentration

Voir l'ISO 16014-1:2012, 6.6.

7.6.2 Détecteur de diffusion lumineuse

Ce détecteur doit surveiller en continu l'intensité de la lumière diffusée par l'éluant provenant des colonnes. Certains détecteurs de diffusion lumineuse disponibles dans le commerce pouvant être utilisés comprennent des détecteurs uniques disposés à très petit angle et des détecteurs qui peuvent être disposés à deux angles ou plus.

Pour éviter l'étalement des pics du chromatogramme, le volume de la cellule de débit doit être le plus faible possible.

7.7 Tube

Voir l'ISO 16014-1:2012, 6.7.

7.8 Contrôle de la température

Voir l'ISO 16014-1:2012, 6.8.

7.9 Dispositif d'enregistrement et de traçage de la courbe

Voir l'ISO 16014-1:2012, 6.9.

7.10 Système de traitement des données

Voir l'ISO 16014-1:2012, 6.10.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c6423b78-f89e-4723-bb9e-569851775338/iso-16014-5-2012>

7.11 Autres éléments

Voir l'ISO 16014-1:2012, 6.11.

Un filtre monté en ligne est nécessaire afin d'éliminer des particules pouvant provoquer un bruit de fond (impulsions fines) en sortie du détecteur de diffusion lumineuse.

8 Mode opératoire

8.1 Préparation des solutions d'étalonnage

Préparer des solutions de polymère monodispersé afin de déterminer le volume de retard entre les deux détecteurs. La concentration des solutions doit être telle que le détecteur de diffusion lumineuse et le détecteur sensible à la concentration produisent une intensité de signal suffisante pour le traitement des données. Une concentration de polymère type est de 5 mg/ml à 10 mg/ml pour les polymères à faible masse moléculaire.

Ces solutions de polymère peuvent également être utilisées pour corriger ou normaliser la sensibilité du détecteur de diffusion lumineuse.

8.2 Préparation d'une solution pour la détermination du point L

Une solution permettant de déterminer le point L peut être préparée, si nécessaire, en dissolvant des oligomères appropriés ou d'autres composés dont la masse moléculaire est faible dans un solvant approprié. Typiquement, la concentration de cette solution est de 1 mg/ml à 5 mg/ml.

8.3 Préparation des solutions échantillons

Voir l'ISO 16014-3:2012, 7.2, pour des mesurages à des températures inférieures à 60 °C, et l'ISO 16014-4:2012, 7.2, pour des mesurages à des températures supérieures à 60 °C.

8.4 Préparation de solutions pour l'évaluation des performances de la colonne

Voir l'ISO 16014-3:2012, 7.3.

8.5 Réglage de l'appareillage

Voir l'ISO 16014-3:2012, 7.4.

8.6 Paramètres de fonctionnement

8.6.1 Débit

Voir l'ISO 16014-3:2012, 7.5.1.

8.6.2 Masses d'injection et volumes d'injection

Voir l'ISO 16014-3:2012, 7.5.2.

8.6.3 Température de la colonne

Voir l'ISO 16014-3:2012, 7.5.3.

8.6.4 Sensibilité du détecteur

L'intensité du signal dépend de la quantité d'échantillon injectée, de l'incrément de l'indice de réfraction spécifique dn/dc pour un détecteur d'indice de réfraction, de l'absorbance par concentration unitaire en masse pour un détecteur UV, et de la masse moléculaire moyenne de l'échantillon pour un détecteur de diffusion lumineuse. La sensibilité du détecteur doit être réglée afin d'obtenir, pour l'échantillon, un signal de crête puissant afin de garantir un traitement précis des données.

La relation linéaire entre la concentration de soluté et la hauteur du pic doit être maintenue en ne modifiant pas le paramétrage de la sensibilité. Les sensibilités recommandées sont comprises entre 1×10^{-5} et 9×10^{-4} unités RI pleine échelle pour un détecteur d'indice de réfraction et entre 0,1 et 0,9 unités d'absorbance pleine échelle pour un détecteur UV.

8.7 Nombre de déterminations

Voir l'ISO 16014-3:2012, 7.6.

9 Étalonnage

9.1 Étalonnage du détecteur sensible à la concentration et du détecteur de diffusion lumineuse

9.1.1 Généralités

Étant donné que la méthode SEC-LS est une méthode absolue, les détecteurs sensible à la concentration et de diffusion lumineuse doivent être convenablement étalonnés afin de donner respectivement le rapport de Rayleigh et la concentration en masse corrects à chaque temps d'élution. Lorsque l'on utilise un détecteur d'indice de réfraction comme détecteur sensible à la concentration, les constantes d'étalonnage du détecteur d'indice de réfraction et du détecteur de diffusion lumineuse doivent être déterminées au moyen de l'une des trois méthodes d'étalonnage données en 9.1.2, 9.1.3 et 9.1.4. Si un autre type de détecteur sensible à la