ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57268.5— 2016 (ИСО 16014-5:2012)

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии

Часть 5

Метод детектирования по рассеянию света

**(ISO 16014-5:2012,
Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 5: Method using light-scattering detection, MOD)**

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» совместно с Открытым акционерным обществом «НПО Стеклопластик» при участии Объединения юридических лиц «Союз производителей композитов» и Автономной некоммерческой организации «Центр нормирования, стандартизации и классификации композитов» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 497 «Композиты, конструкции и изделия из них»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 ноября 2016 г. № 1703-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 16014-5:2012 «Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 5. Метод детектирования по рассеянию света» (ISO 16014-5:2012 «Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 5: Method using light-scattering detection», MOD) путем изменения отдельных фраз (слов, значений показателей), включенных в текст стандарта для учета особенностей российской национальной стандартизации и выделенных курсивом.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

В настоящем стандарте ссылки на стандарты: ИСО 472, ИСО 16014-1, ИСО 16014-2, ИСО 16014-3 и ИСО 16014-4 заменены ссылками на соответствующие национальные и межгосударственные стандарты.

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДА.

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой указанного международного стандарта приведено в дополнительном приложении ДБ

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Октябрь 2019 г.

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© ISO, 2012 — Все права сохраняются
© Стандартинформ, оформление, 2016, 2019

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Обозначения 2
5 Сущность метода 2
6 Реактивы 3
7 Оборудование 4
8 Проведение испытания 5
9 Калибровка 6
10 Сбор и обработка данных 8
11 Оформление результатов 9
12 Прецизионность 12
13 Протокол испытания 12
Приложение А (справочное) Межлабораторное испытание 14
Приложение В (справочное) Информация о рассеянии света 15
Приложение С (справочное) Построение калибровочной кривой в области низких молекулярных масс 19
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте 21
Приложение ДБ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта 22
Библиография 23

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕРНЫЕ

Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии

Часть 5

Метод детектирования по рассеянию света

Polymer composites. Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography. Part 5. Method using light-scattering detection

Дата введения —2017—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт *распространяется на полимерные композиты* и устанавливает общий метод определения средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии с детектированием по рассеянию света (ЭХ-ДРС), то есть методом эксклюзионной хроматографии (ЭХ) с детектированием по рассеянию света. Расчет средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения проводят по значениям молекулярной массы и массовой концентрации, непрерывно определяемым в ходе испытания. Значения молекулярной массы в каждый момент времени выхода рассчитывают абсолютным способом путем одновременного использования концентрационного детектора и детектора по рассеянию света (ДРС). По этой причине настоящий метод относят к абсолютным методам испытаний.

Дополнительную информацию по области применения метода — см. в ГОСТ Р 57268.1 (приложение А).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ *32794—2014 Композиты полимерные. Термины и определения*

ГОСТ Р *57268.1—2016 (ИСО 16014-1:2012) Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 1. Основы метода*

ГОСТ Р 57268.2 (ИСО 16014-2:2012) Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 2. Калибровка системы

ГОСТ Р 57268.3—2016 (ИСО 16014-3:2012) Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 3. Низкотемпературный метод

ГОСТ Р 57268.4—2016 (ИСО 16014-4:2012) Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 4. Высокотемпературный метод

Издание официальное

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по *ГОСТ 32794* и *ГОСТ Р 57268.1*, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **детектирование по рассеянию света** (light-scattering detection): Метод определения массы или размера молекул полимера в растворе путем измерения рассеянного ими света.

3.2 **инкремент показателя преломления d*n*/d*c*** (refractive index increment): Скорость изменения показателя преломления n раствора полимера в зависимости от его массовой концентрации c.

Примечание — В расчетах по рассеянию света обычно используют предельное значение этого показателя при нулевой концентрации раствора полимера.

3.3 **Л-точка** (L-point): Положение максимума хроматографического пика низкомолекулярного соединения, расположенного на графике зависимости *десятичного логарифма* молекулярной массы от времени выхода, используемое для подтверждения полиномиального характера калибровочной кривой и/или ее построения.

Примечание — В области низких молекулярных масс чувствительность ДРС для расчета молекулярных масс недостаточна. По этой причине для построения или подтверждения калибровочной кривой во всем интервале определяемых значений молекулярной массы устанавливают положение Л-точки. Положение этой точки определяют по олигомерной фракции полимера или органическому соединению с близкой к олигомеру структурой.

4 Обозначения

A_2 — второй вириальный коэффициент для молекулы полимера в растворе, см^3·моль/г^2;

c — массовая концентрация полимера в растворе, г/см^3;

dn/dc — инкремент показателя преломления, см/г;

I_{LS} — прирост интенсивности сигнала рассеяния света в i-й момент времени выхода;

H_i — прирост интенсивности сигнала концентрационного детектора в i-й момент времени выхода (по сравнению с базовой линией);

R_g — радиус вращения молекулы для полимера в растворе, нм;

V_e — объем подвижной фазы, прошедшей через хроматографическую колонку за интервал сбора данных, см^3.

5 Сущность метода

5.1 Метод эксклюзионной хроматографии

Метод эксклюзионной хроматографии — по *ГОСТ Р 57268.1 (раздел 4)*.

5.2 Эксклюзионная хроматография с детектированием по рассеянию света

При испытании по настоящему методу молекулы полимера на выходе из хроматографической колонки (или их серии) облучают пучком видимого монохроматического света. Детектирование рас-

сеянного молекулами света непрерывно регистрируют с помощью ДРС. Подвижная фаза на выходе из хроматографической колонки представляет собой разбавленный раствор полимера, поэтому интенсивность рассеянного света практически пропорциональна его молекулярной массе и массовой концентрации. Таким образом, деление текущих значений интенсивности рассеянного света на концентрацию позволяет получить соответствующее значение молекулярной массы. Совокупность значений молекулярной массы и массовой концентрации в каждый момент времени используют для расчета молекулярно-массового распределения и средней молекулярной массы образца пробы полимера.

6 Реактивы

6.1 Элюент (подвижная фаза)

Общие требования к подвижной фазе — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 5.1).

Примеры подвижных фаз, используемых в ЭХ, при температуре хроматографической колонки (или их серии) не более 60 °С приведены в *ГОСТ Р 57268.3* (приложение А), а при температуре свыше 60 °С — в *ГОСТ Р 57268.4* (приложение А).

6.2 Реагент для оценки качества хроматографической колонки

Примеры реагентов для оценки качества хроматографической колонки (или их серии) при температуре не более 60 °С приведены в *ГОСТ Р 57268.3* (подраздел 5.2), а при температуре свыше 60 °С — в *ГОСТ Р 57268.4 (подраздел 5.2).*

6.3 Стандартные образцы для проведения калибровки

По причине широкого использования значений коэффициента Рэлея для бензола и толуола для определения калибровочной постоянной для ДРС рекомендуется использовать эти два растворителя в соответствии с В.2 (приложение В).

Для определения калибровочной постоянной рефрактометрического детектора используют водные растворы хлоридов натрия и калия. Для расчета постоянной используют зависимость производной показателя преломления раствора от его массовой концентрации.

Для определения объема задержки между обоими детекторами используют образец низкомолекулярного монодисперсного олигомера. При использовании многоуглового детектора по рассеянию света образец этого олигомера целесообразно также использовать для нормирования зависимости интенсивности рассеяния света от угла регистрации. Рекомендуется, чтобы радиус вращения молекулы полимера R_g, используемой для нормирования чувствительности детектора, составлял не более 10 нм (предпочтительно не более 5 нм). Допускается также использовать и другие компоненты с известным значением R_g.

Для проведения калибровки в интервале значений молекулярной массы 20000—50000 используют полимерные образцы сравнения.

Для определения положения Л-точки используют низкомолекулярные органические соединения или олигомерные фракции испытуемого полимера.

6.4 Реактив для контроля скорости потока (внутренний стандарт)

Реактив для контроля скорости потока — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 5.4).

Примеры таких соединений при температуре не более 60 °С приведены в *ГОСТ Р 57268.3* (подраздел 5.4), а при температуре свыше 60 °С — в *ГОСТ Р 57268.4* (подраздел 5.4).

6.5 Добавки

Добавки — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 5.5).

Примеры добавок в подвижную фазу при температуре не более 60 °С приведены в *ГОСТ Р 57268.3* (подраздел 5.5), а при температуре свыше 60 °С — в *ГОСТ Р 57268.4* (подраздел 5.5).

7 Оборудование

7.1 Общая схема

Принципиальная схема системы для ЭХ-ДРС показана на рисунке 1 и практически не отличается от системы, приведенной в *ГОСТ Р 57268.1* (рисунок 1). Основное отличие состоит в одновременном использовании концентрационного детектора и детектора по рассеянию света, которые допускается устанавливать параллельно или последовательно. При условии соответствия требованиям метода допускается использовать любые дополнительные компоненты.

При условии соответствия требованиям метода допускается использовать как коммерчески доступные, так и самодельные системы.

7.2 Резервуар для подвижной фазы

Резервуар для подвижной фазы — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 6.2).

Температуры резервуара и хроматографической колонки (или их серии) не обязательно поддерживать одинаковыми.

7.3 Насосы

Насосы — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 6.3).

Для обеспечения отклонения скорости потока подвижной фазы от заданного значения не более 0,3 % температуру насосов поддерживают постоянной. Тем не менее, температуры насосов и хроматографической колонки (или их серии) не обязательно поддерживать одинаковыми.

7.4 Блок ввода пробы (инжектор)

Блок ввода пробы — по *ГОСТ Р 57268.3* (подраздел 6.4) или *ГОСТ Р 57268.4* (подраздел 6.4) в зависимости от используемого метода.

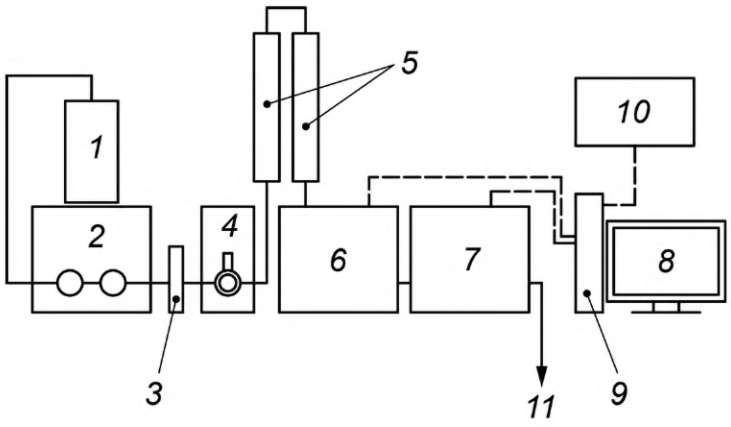
7.5 Хроматографические колонки

7.5.1 Хроматографические колонки — по *ГОСТ Р 57268.1* (пункт 6.5.1), а также *ГОСТ Р 57268.3* (подраздел 6.5) или *ГОСТ Р 57268.4* (подраздел 6.5) в зависимости от используемого метода.

7.5.2 Определение числа теоретических тарелок хроматографической колонки (или их серии) — по *ГОСТ Р 57268.1* (пункт 6.5.2).

7.5.3 Определение разрешения хроматографической колонки (или их серии) — по *ГОСТ Р 57268.1* (пункт 6.5.3).

7.5.4 Определение коэффициента асимметрии хроматографической колонки (или их серии) — по *ГОСТ Р 57268.1* (пункт 6.5.4).



1 — резервуар для подвижной фазы; *2* — насосы; *3* — фильтр для подвижной фазы; *4* — блок ввода пробы; *5* — хроматографические колонки; *6* — ДРС; *7* — концентрационный детектор; *8* — экран; *9* — компьютер; *10* — принтер; *11* — слив

Рисунок 1 — Принципиальная схема системы для ЭХ-ДРС

7.6 Детектор

7.6.1 Концентрационный детектор — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 6.6).

7.6.2 При использовании детектора по рассеянию света обеспечивают непрерывное детектирование интенсивности света, рассеянного выходящей из хроматографической колонки (или их серии) подвижной фазой. Перечень коммерчески доступных детекторов по рассеянию света, удовлетворяющих требованиям метода, включает как простые детекторы, работающие при очень малых углах регистрации, так и детекторы, которые могут работать при двух и более углах регистрации.

Для предотвращения уширения полосы на хроматограмме объем проточной ячейки детектора должен быть минимальным.

7.7 Соединительные трубки

Соединительные трубки — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 6.7).

7.8 Система контроля температуры

Система контроля температуры — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 6.8).

7.9 Устройство регистрации данных и графопостроитель (плоттер)

Устройство регистрации данных и графопостроитель (плоттер) — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 6.9).

7.10 Система обработки данных

Система обработки данных — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 6.10).

7.11 Другие компоненты

Другие компоненты — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 6.11).

При необходимости удаления твердых частиц, которые могут приводить к шумам (резким сигналам) при детектировании сигнала, в проточную систему устанавливают фильтр.

8 Проведение испытания

8.1 Приготовление растворов для проведения калибровки

Для определения объема задержки между детекторами готовят растворы монодисперсного олигомера. Концентрация растворов должна обеспечивать значительную интенсивность сигнала обоих детекторов для сбора и обработки полученных данных. Для олигомеров с низкой молекулярной массой ее типичное значение находится в интервале значений от 5 до 10 г/дм^3.

Приготовленные растворы полимеров допускается также использовать для проведения коррекции или нормирования чувствительности ДРС.

8.2 Приготовление раствора для определения положения Л-точки

При необходимости раствор для определения положения Л-точки готовят путем растворения соответствующих олигомеров или других низкомолекулярных соединений в подходящем растворителе. Типичная концентрация раствора составляет от 1 до 5 г/дм^3.

8.3 Приготовление растворов образцов

Растворы образцов — по *ГОСТ Р 57268.3* (подраздел 7.2) или *ГОСТ Р 57268.4* (подраздел 7.2), в зависимости от условий проведения испытания методом ЭХ-ДРС.

8.4 Приготовление растворов реактивов для оценки качества хроматографической колонки

Приготовление растворов реактивов для оценки качества хроматографической колонки (или их серии) — по *ГОСТ Р 57268.3* (подраздел 7.3).

8.5 Подготовка оборудования

Подготовка оборудования — по *ГОСТ Р 57268.3* (подраздел 7.4).

8.6 Условия проведения испытания

8.6.1 Скорость потока подвижной фазы — по *ГОСТ Р 57268.3* (пункт 7.5.1).

8.6.2 Вводимые количества и объемы проб образцов — по *ГОСТ Р 57268.3* (пункт 7.5.2).

8.6.3 Температура хроматографической колонки — по *ГОСТ Р 57268.3* (пункт 7.5.3).

8.6.4 Интенсивность сигнала детектора зависит от количества введенного образца, инкремента показателя преломления d*n*/d*c* для рефрактометрического детектора, показателя поглощения на единицу массовой концентрации для ультрафиолетового детектора и средней молекулярной массы образца для ДРС. *Рекомендуется* установить чувствительность детектора таким образом, чтобы получить интенсивный сигнал пика образца для обеспечения корректной обработки данных.

Для сохранения линейной зависимости между концентрацией испытуемого соединения и высотой его пика поддерживают чувствительность детектирования на одинаковом уровне. Рекомендуемые значения чувствительности детектирования находятся в интервале значений от $1 \cdot 10^{-5}$ до $9 \cdot 10^{-4}$ единиц показателя преломления при полной шкале для рефрактометрического детектора и в интервале значений от 0,1 до 0,9 единиц поглощения (оптической плотности) при полной шкале для ультрафиолетового детектора.

8.7 Количество параллельных измерений

Количество параллельных измерений — по *ГОСТ Р 57268.3* (подраздел 7.6).

9 Калибровка

9.1 Калибровка концентрационного детектора и ДРС

9.1.1 По причине абсолютного характера метода ЭХ-ДРС для получения в каждый момент времени корректных значений коэффициента Рэлея и массовой концентрации проводят калибровку обоих детекторов. При использовании рефрактометрического детектора в качестве концентрационного калибровочные постоянные для обоих детекторов определяют по одному из трех методов калибровки, описанных в 9.1.2—9.1.4. При использовании детектора другого типа в качестве концентрационного, например фотометрического детектора в УФ и видимой областях спектра или инфракрасного детектора, калибровочные постоянные для обоих детекторов определяют с помощью методов, описанных в 9.1.3 и 9.1.4. Относительная погрешность определения калибровочных постоянных прямо пропорциональна погрешностям при определении молекулярной массы в каждый момент времени и средней молекулярной массы.

9.1.2 Калибровочную постоянную k_{RI} для рефрактометрического детектора с помощью метода калибровки А определяют путем измерения интенсивности выходящего сигнала детектора I_{RI} для одного или нескольких растворов стандартных образцов, например водного раствора хлорида натрия с известными значениями d*n*/d*c* и концентрации *c*, и последующего расчета по формуле

$$k_{RI} = (\mathrm{d}n/\mathrm{d}c) \cdot (c/I_{RI}). \quad (1)$$

Калибровочную постоянную для ДРС определяют путем деления интенсивности выходящего сигнала детектора для соответствующего стандартного образца на соответствующее значение его коэффициента Рэлея. Для калибровки рекомендуется использовать чистый фильтрованный толуол по причине широкого использования его коэффициента Рэлея и высокой интенсивности рассеянного им света.

Массовую концентрацию c_i в каждый момент времени рассчитывают с помощью полученной калибровочной постоянной k_{RI} по формуле

$$c_i = \frac{k_{RI}}{(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)} H_i, \quad (2)$$

где H_i — интенсивность сигнала рефрактометрического детектора в момент времени *i*.

9.1.3 Калибровочную постоянную k_{RI} для концентрационного детектора с помощью метода калибровки В определяют по хроматограмме введенного образца полимера с массой m_{Tot} и известным значением dn/dc, например раствора полистирола в тетрагидрофуране, по формуле

$$k_{RI} = \frac{m_{Tot}}{V_e} \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right) \cdot \frac{1}{\sum_i H_i}, \quad (3)$$

где V_e — объем прошедшей через хроматографическую колонку (или их серию) подвижной фазы за время выхода хроматографического пика образца полимера, см^3;

H_i — интенсивность сигнала рефрактометрического детектора в момент времени i.

При проведении калибровки и последующего испытания образца обеспечивают постоянную скорость потока подвижной фазы. Этот метод калибровки предполагает, что все введенное количество образца полимера полностью выходит из хроматографической колонки (или их серии).

Калибровочную постоянную для ДРС определяют по методу калибровки А, описанному в 9.1.2.

9.1.4 Метод проведения калибровки С основан на получении хроматограмм от обоих детекторов путем введения раствора стандартного образца полимера с известными значениями среднемассовой молекулярной массы M_w и инкремента показателя преломления dn/dc. Обобщенную калибровочную постоянную k_c рассчитывают по формуле

$$k_c = \left(\frac{dn}{dc}\right) \cdot M_w \cdot \frac{\sum_i H_i}{\sum_i I_{LS,i}}, \quad (4)$$

где $I_{LS,i}$ — интенсивность сигнала рассеянного света, соответствующая i-му моменту времени (с учетом времени задержки между детекторами).

При использовании метода калибровки С значения молекулярной массы M_i в момент времени выхода i рассчитывают непосредственно из значения рассчитанной калибровочной постоянной по формуле

$$M_i = \frac{k_c}{(dn/dc)} \cdot \frac{I_{LS,i}}{H_i}. \quad (5)$$

При определении молекулярной массы с помощью двухуглового ДРС допускается скорректировать зависимость интенсивности рассеянного света от угла регистрации. В таких случаях калибровочную постоянную k_c концентрационного детектора рассчитывают по формуле

$$k_c = \frac{(dn/dc)\, cV_i}{A_p\, V_e}, \quad (6)$$

где c — массовая концентрация введенного раствора образца, г/см^3;

V_i — объем введенного раствора образца, см^3;

A_p — общая площадь пика, мВ·мин;

V_e — объем прошедшего через хроматографическую колонку элюента за время выхода хроматографического пика образца полимера, см^3.

9.2 Определение объема задержки

Объем задержки между детекторами определяют путем опускания перпендикуляров из вершин пиков на обеих хроматограммах и сравнением полученных значений. При изменении объема соединительных трубок между детекторами объем задержки следует определить заново.

9.3 Нормирование чувствительности многоуглового ДРС

При использовании многоуглового ДРС для подтверждения постоянства значения коэффициента Рэлея при одинаковых интенсивностях рассеянного света ее значение при разных углах регистрации определяют независимо по значениям соответствующих сигналов. Эту процедуру проводят путем введения раствора полимера в соответствии с 6.3 и детектирования выходящего сигнала с помощью каждого из детекторов. Затем выходной сигнал от каждого из детекторов нормируют по отношению к стандартному углу регистрации. Для этой цели обычно выбирают угол 90°.

9.4 Определение инкремента показателя преломления

При выполнении испытания методом ЭХ-ДРС при одновременном использовании рефрактометрического детектора и ДРС для расчета абсолютной молекулярной массы образца полимера требуется значение инкремента показателя преломления d*n*/d*c*. Значение d*n*/d*c* рассчитывают из экспериментальных данных или получают из литературы согласно В.3 (приложение В).

Указывают такие параметры испытания, как значение показателя d*n*/d*c*, тип используемого рефрактометрического детектора, используемую длину волны, подвижную фазу и ее температуру, а также используемый метод для расчета d*n*/d*c*. При расчете d*n*/d*c* образца полимера с помощью стандартного образца сравнения с известным значением d*n*/d*c* также указывают используемый метод для расчета молекулярной массы образца полимера.

10 Сбор и обработка данных

10.1 Сбор данных

Сбор данных — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 8.1).

10.2 Оценка полученных данных и коррекция хроматограмм

Оценка полученных данных и коррекция хроматограмм — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 8.2).

10.3 Обработка данных

10.3.1 Разметку базовой линии для хроматографического пика образца полимера на концентрационной хроматограмме (хроматограмме, полученной с помощью концентрационного детектора) проводят в соответствии с *ГОСТ Р 57268.1* (пункт 8.3.1). Под базовой линией для хроматографического пика образца полимера на хроматограмме с применением ДРС предполагается прямая линия, проведенная между точками непосредственно перед его началом и концом.

10.3.2 Обработку концентрационной хроматограммы проводят в соответствии с *ГОСТ Р 57268.1* (пункт 8.3.2). Интервал определяемых значений молекулярной массы, рассчитанный для хроматограммы с применением ДРС, должен полностью соответствовать указанному в 10.3.1.

10.3.3 После разметки базовой линии и определения интервала определяемых значений молекулярной массы (10.3.1 и 10.3.2) рассчитывают совокупность данных по интенсивности сигнала H_i из концентрационной хроматограммы и интенсивности сигнала $I_{LS,i}$ из хроматограммы с применением ДРС в момент времени i выхода образца полимера.

10.3.4 Значения молекулярной массы M_i в момент времени выхода i рассчитывают по показателям интенсивности сигнала H_i и $I_{LS,i}$, концентрации и объему введенного образца, скорости потока подвижной фазы, калибровочной постоянной, инкременту показателя преломления d*n*/d*c*, показателю преломления подвижной фазы и т. д.

При использовании для калибровки метода А или В (см. 9.1.2 и 9.1.3) M_i рассчитывают по формуле

$$M_i = Kc\Delta R_\Theta, \qquad (7)$$

где ΔR_Θ — превышение коэффициента Рэлея (см. приложение В), рассчитанное по значениям $I_{LS,i}$ и калибровочной постоянной для ДРС;

K — оптическая постоянная, определяемая по формуле

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 (\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)^2}{\lambda_0{}^4 N_A}, \quad (8)$$

где n — показатель преломления подвижной фазы;

λ_0 — длина волны падающего света в вакууме;

N_A — постоянная Авогадро.

При выполнении испытания при высокой температуре из-за изменения плотности или объема подвижной фазы корректируют или экспериментально определяют все показатели, в частности, массовую концентрацию образца, объем вводимой пробы, скорость потока подвижной фазы, калибровочные постоянные детекторов, инкремент показателя преломления dn/dc и показатель преломления подвижной фазы.

10.3.5 При расчете молекулярной массы образца полимера в каждый момент времени рекомендуется учитывать значения второго вириального коэффициента A_2 в соответствии с В.1 (приложение В). Однако во многих случаях из-за незначительности показателя A_2 допускается при расчетах им пренебречь. Если же для расчета молекулярной массы коэффициент A_2 учтен, его значение необходимо отразить в итоговом отчете.

11 Оформление результатов

11.1 Калибровочная кривая

11.1.1 Расчет средней молекулярной массы образца и его молекулярно-массового распределения проводят по калибровочной кривой или зависимости *десятичного логарифма* молекулярной массы от времени удерживания, построенной по одному из двух нижеперечисленных методов. Первый из них является обычным способом расчета, а второй позволяет провести более детальную и корректную обработку данных.

11.1.2 По методу А молекулярную массу M_i в момент времени i рассчитывают из обеих полученных хроматограмм (см. 9.1.4 и 10.3.5). При целесообразности или необходимости строят калибровочную кривую по значениям *десятичного логарифма* рассчитанной молекулярной массы в зависимости от времени выхода с помощью метода наименьших квадратов в соответствии с *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 9.1). С помощью калибровочной кривой и концентрационной хроматограммы рассчитывают среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы M_n и M_w согласно *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 9.2). В случае полидисперсности M_n/M_w не более 1,2 рассчитывают и приводят в итоговом отчете только среднемассовую молекулярную массу M_w. В случае полидисперсности M_n/M_w свыше 1,2 рассчитывают и приводят в итоговом отчете значения обеих средних молекулярных масс, молекулярно-массовое распределение, а также включают в отчет используемую калибровочную кривую и обе полученные хроматограммы.

11.1.3 По методу В молекулярную массу M_i в момент времени i рассчитывают из обеих полученных хроматограмм (см. 9.1.4 и 10.3.5). Строят калибровочную кривую по значениям *десятичного логарифма* рассчитанной молекулярной массы в зависимости от времени выхода с помощью метода наименьших квадратов. В случае полидисперсности M_n/M_w не более 1,2 рассчитывают и приводят в итоговом отчете только среднемассовую молекулярную массу M_w. В случае полидисперсности M_n/M_w свыше 1,2 проверяют соответствие положения Л-точки интервалу определяемых значений молекулярной массы для используемой калибровочной кривой. В положительном случае рассчитывают и приводят в итоговом отчете обе средние молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение, расстояние между положениями Л-точки и калибровочной кривой, а также включают в отчет используемую калибровочную кривую и обе полученные хроматограммы.

Примечание — Положение Л-точки определяют путем испытания олигомерных фракций образца полимера или *низкомолекулярного* органического соединения с похожей химической структурой.

В случае несоответствия положения Л-точки интервалу определяемых значений молекулярной массы по используемой калибровочной кривой строят универсальную калибровочную кривую с помощью стандартных образцов молекулярной массы по *ГОСТ Р 57268.2*. В случае соответствия положения Л-точки интервалу определяемых значений молекулярной массы для универсальной калибровочной

кривой рассчитывают и приводят в итоговом отчете обе средние молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение, расстояние между положениями Л-точки и *универсальной* калибровочной кривой, а также включают в отчет используемую универсальную калибровочную кривую и обе полученные хроматограммы.

В случае несоответствия положения Л-точки интервалу определяемых значений молекулярной массы по универсальной калибровочной кривой строят другую калибровочную кривую, которая будет включать Л-точку. По этой калибровочной кривой рассчитывают и приводят в итоговом отчете средние молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение, расстояние между положениями Л-точки и калибровочной кривой, а также включают в отчет используемую калибровочную кривую и обе полученные хроматограммы.

Примечание — По причине доступности значений средней молекулярной массы для стандартных образцов молекулярной массы и образца полимера при аналогичных значениях времени выхода универсальную калибровочную кривую допускается строить без использования *коэффициентов* в уравнении *Марка-Куна-Хаувинка*.

Оба метода представлены на рисунках 2 и 3 в виде блок-схем.

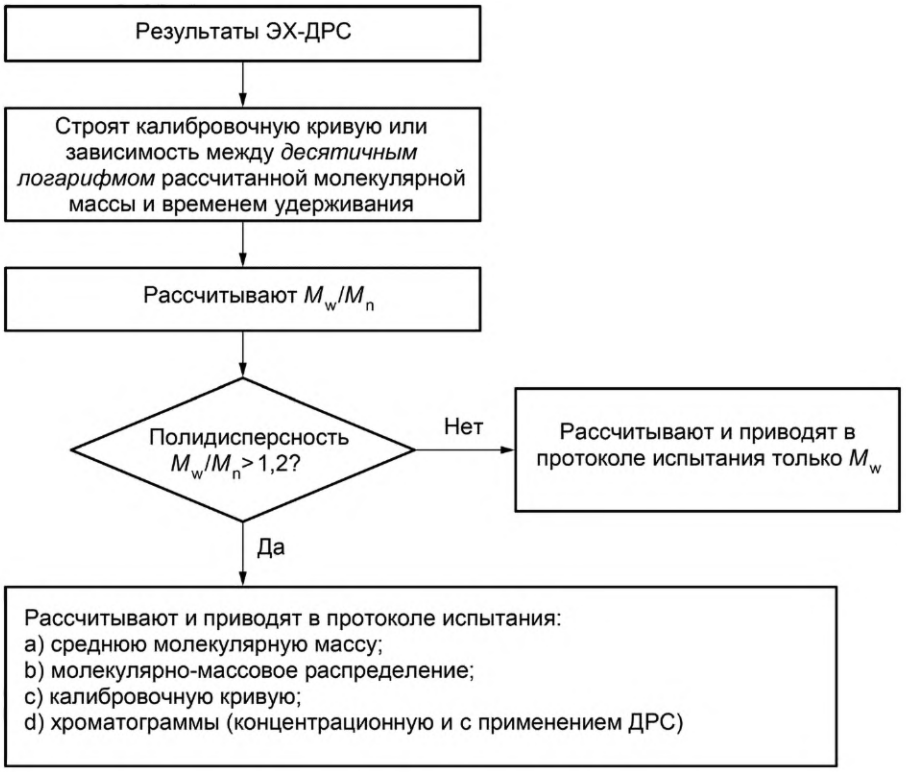


Рисунок 2 — Блок-схема метода А

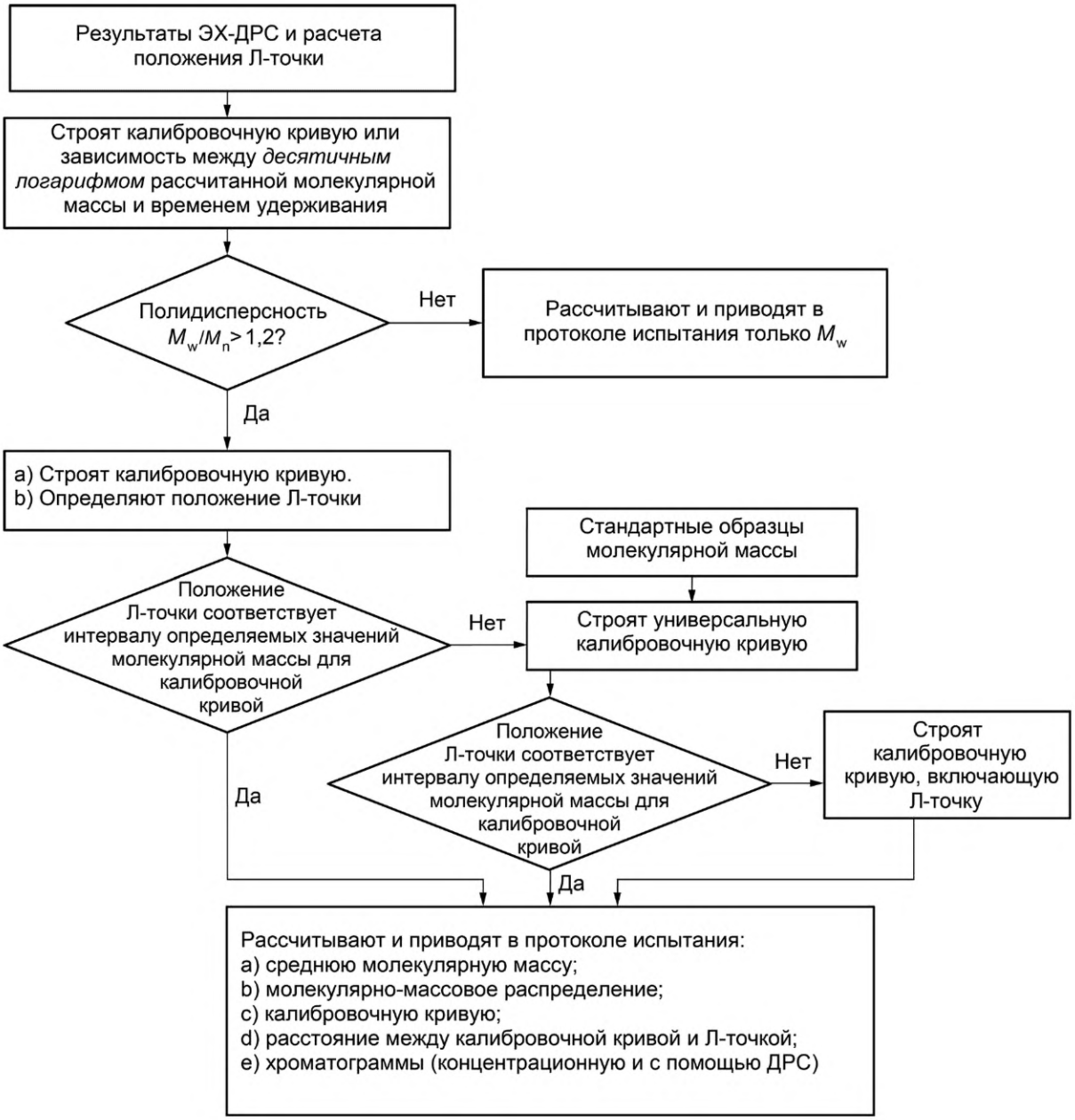


Рисунок 3 — Блок-схема метода В

11.2 Расчет средней молекулярной массы

Расчет средней молекулярной массы — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 9.2).

11.3 Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения

Дифференциальная кривая молекулярно-массового распределения — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 9.3).

11.4 Интегральная кривая молекулярно-массового распределения

Интегральная кривая молекулярно-массового распределения — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 9.4).

12 Прецизионность

Прецизионность данного метода была определена в ходе межлабораторного испытания с использованием образцов полистирола. Результаты межлабораторного испытания приведены в приложении А.

13 Протокол испытания

13.1 Общая информация

Общая информация — по *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 11.1).

13.2 Оборудование и условия испытания

Протокол включает следующую информацию:

a) тип оборудования для ЭХ-ДРС, модель и наименование производителя;

b) тип наполнителя для каждой хроматографической колонки, размер частиц сорбента и наименование производителя;

c) температуру хроматографической колонки (или их серии);

d) число теоретических тарелок, разрешение и коэффициент асимметрии для используемой хроматографической колонки (или их серии), а также низкомолекулярное соединение и стандартный образец молекулярной массы с узким молекулярно-массовым распределением, используемые для их расчета в соответствии с *ГОСТ Р 57268.1* (подраздел 6.5);

e) состав подвижной фазы и добавок к ней, а также используемое значение скорости потока;

f) тип концентрационного детектора, модель и наименование производителя, а в случае использования рефрактометрического детектора — также длину волны света;

g) температуру проточной ячейки концентрационного детектора;

h) тип детектора по рассеянию света, модель и наименование производителя;

i) длину волны падающего луча света;

j) угол(ы) регистрации света, используемый(е) для проведения нормирования;

k) температуру проточной ячейки детектора по рассеянию света;

l) концентрацию и объем вводимого раствора образца полимера;

m) тип системы для сбора, обработки данных и их оформления, модель и наименование производителя;

n) номер версии используемого программного обеспечения.

13.3 Проведение калибровки системы

Протокол включает следующую информацию:

a) используемый метод для калибровки, т. е. метод A, B или C;

b) объем задержки между детекторами;

c) концентрацию и объем введенного раствора стандартного образца для калибровки;

d) характеристики используемых растворов стандартных образцов, в частности, их среднюю молекулярную массу;

e) коэффициент Рэлея растворителя, используемого для калибровки ДРС;

f) значение второго вириального коэффициента A_2 (при использовании);

g) значение dn/dc и источник его получения;

h) радиус вращения молекулы R_g, используемой для нормирования чувствительности ДРС.

13.4 Калибровочная кривая

Протокол включает следующую информацию:

a) подробности метода, используемого для математической обработки калибровочной кривой, включая формулу;

b) копию калибровочной кривой.

13.5 Результаты

Протокол включает следующую информацию:

a) характеристические точки на хроматограмме (t_a, t_b, t_c, t_d, $t_{1000,}$ при их наличии);

b) рассчитанные средние молекулярные массы M_n, M_w, M_z, M_v, полидисперсность M_w/M_n, а также интервал определяемых значений молекулярной массы (см. 10.3.2);

c) обе полученные хроматограммы, а также дифференциальное и интегральное молекулярно-массовое распределение в табличной или графической форме.

Приложение А
(справочное)

Межлабораторное испытание

А.1 Общая информация

Точность настоящего метода была определена в ходе межлабораторного испытания, выполненного в 2004 г. в соответствии со стандартами [1] и [2].

А.2 Условия проведения испытания

Контрольные образцы, включающие по одному образцу полидисперсного полистирола ПС-1, монодисперсного полистирола ПС-2 и монодисперсного полистирола для проведения калибровки, были распределены в лаборатории, принимавшие участие в испытаниях. Условия и статистически обработанные результаты межлабораторного испытания представлены в таблицах А.1; А.2 соответственно.

Таблица А.1 — Условия межлабораторного испытания

Параметр испытания	Значение параметра
Образцы полимера	Полистирол ПС-1 (полидисперсный). Полистирол ПС-2 (монодисперсный)
Размеры хроматографической колонки	Внутренний диаметр — 7,8 мм или 8,0 мм, длина — 30 см (в большинстве случаев используют две последовательно соединенные колонки с линейной калибровочной кривой)
Сорбент (наполнитель хроматографической колонки)	Гель на основе полистирола
Подвижная фаза	Тетрагидрофуран
Скорость потока	1 $см^3$/мин
Температура хроматографической колонки	40 °С
Количество и объем введенного образца	В большинстве случаев, 1 г/$дм^3$, 100 мкл
Количество лабораторий	20
Типы ДРС	Многоугловой (15 лабораторий). Двухугловой (2 лаборатории). Малоугловой (3 лаборатории)

А.3 Результаты межлабораторного испытания

Результаты испытания, представленные в виде повторяемости и воспроизводимости полученных данных, представлены в таблице А.2.

Таблица А.2 — Результаты межлабораторного испытания по методу ЭХ-ДРС

Образец полимера	Средние значения M_n и M_w [1)]	Повторяемость s_R, % [1)]	Воспроизводимость s_R, % [1)]
ПС-1	M_n = 179 000 (0/20) [2)] M_w = 455 000 (0/20)	2,9 0,8	13,2 4,6
ПС-2	M_n = 420 000 (1/20) M_w = 427 000 (1/20)	0,6 0,5	5,7 4,6

[1)] Отброшенные значения устраняли по методам Граббса и Кохрена.

[2)] Показатели в скобках показывают соотношение «общее — отброшенные значения» / «общее количество лабораторий».

Приложение В
(справочное)

Информация о рассеянии света

В.1 Основы рассеяния света

При прохождении пучка видимого монохроматического света через раствор полимера происходит его рассеяние молекулами растворенного полимера и самого растворителя по всем направлениям. Для большинства растворов полимеров рассеяние света называется Рэлеевским. Поскольку интенсивность рассеянного раствором света прямо пропорциональна интенсивности первичного пучка I_0, объему рассеяния V и обратному квадрату расстояния между образцом и детектором r^2, удобно ввести показатель пониженной интенсивности, называемый коэффициентом Рэлея R_θ

$$R_\theta = \frac{I_\theta r^2}{I_0 V}, \tag{В.1}$$

где I_θ — регистрируемая интенсивность рассеянного света при угле регистрации θ. Поскольку при расчете R_θ сложно учесть геометрические особенности ДРС, для расчетов часто используют значение R_θ для чистого толуола.

Превышение коэффициента Рэлея ΔR_θ для разбавленного раствора полимера часто рассчитывают по уравнению Дебая

$$\frac{K_c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 c + ..., \tag{В.2}$$

где θ — угол рассеяния;

K — оптическая постоянная, рассчитываемая по формуле (В.3) (см. 10.3.4).

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda_0^4 N_A}, \tag{В.3}$$

где $P(\theta)$ — коэффициент рассеяния частиц, характеризующий зависимость интенсивности рассеянного света от угла регистрации. При малых углах регистрации значение $P(\theta)$ рассчитывают по формуле (В.4).

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{16\pi^2 n^2}{3\lambda_0^2} + R_g^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + ... \tag{В.4}$$

Следует отметить, что уравнение (В.2) предполагает вертикально поляризованную природу падающего света и неполяризованную природу отраженного.

Экстраполяция значений $K_c/\Delta R_\theta$, полученных при разных углах регистрации и концентрациях, к значениям $\theta = 0$ и $c = 0$ приводит к M_w^{-1}. Для большинства ДРС экстраполяцию к значениям $c = 0$ не применяют, поскольку предполагают, что на выходе из хроматографической колонки (или их серии) подвижная фаза представляет собой и так достаточно разбавленный раствор полимера. В зависимости от природы полимера часто используют и другие виды зависимостей, например график Берри.

Стоит отметить, что экстраполяцию к значениям $\theta = 0$ следует проводить в области малых углов регистрации, называемой областью Гунье, т. е.

$$\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) < \frac{\lambda_0}{4\pi n R_g}. \tag{В.5}$$

В.2 Коэффициенты Рэлея растворителей

Для проведения калибровки ДРС используют коэффициент Рэлея для чистого растворителя, например толуола. В таблице В.1 приведены данные, взятые из технической литературы, по значениям коэффициента Рэлея для некоторых наиболее часто использующихся растворителей. Приведенные значения получены при воздействии вертикально поляризованного падающего света при длине волны 632,8 нм и рассчитаны для неполяризованного рассеянного света.

Таблица В.1 — Значения коэффициента Рэлея для наиболее важных растворителей (λ_0 = 632,8 нм)

Растворитель	Коэффициент Рэлея, $см^{-1}$	Температура, °С
Бензол	$12{,}63 \cdot 10^{-6}$	23
	$11{,}84 \cdot 10^{-6}$	22
Толуол	$14{,}06 \cdot 10^{-6}$	23
	$13{,}59 \cdot 10^{-6}$	22
Метанол	$2{,}85 \cdot 10^{-6}$	23
	$2{,}71 \cdot 10^{-6}$	22
Вода	$0{,}90 \cdot 10^{-6}$	23
	$0{,}92 \cdot 10^{-6}$	22

Стоит отметить, что значения при различных температурах немного отличаются друг от друга. Эти отличия прямо влияют на рассчитываемые средние молекулярные массы.

В.3 Инкремент показателя преломления

Поскольку интенсивность рассеяния света пропорциональна квадрату d*n*/d*c*, то для получения точных результатов необходимо точное определение d*n*/d*c*. Значение показателя d*n*/d*c*, используемое при испытании образца методом ЭХ-ДРС, рассчитывают по одному из нижеуказанных способов:

- измерением значения d*n*/d*c* с помощью рефрактометрического детектора;
- измерением и расчетом значения d*n*/d*c* по известным значениям введенного количества образца и калибровочной постоянной рефрактометрического детектора, присоединенного к системе для ЭХ;
- измерением и расчетом значения d*n*/d*c* по известным значениям введенного количества образца и d*n*/d*c* материала сравнения;
- из данных, полученных из технической литературы.

Инкремент показателя преломления d*n*/d*c* определяют как первую производную показателя преломления раствора полимера по его массовой концентрации *c*. В литературе для этого термина можно также встретить термин «инкремент удельного показателя преломления». При измерениях по рассеянию света обычно используют предельное значение d*n*/d*c* к нулевой концентрации раствора.

Для экспериментального расчета d*n*/d*c* используют две формулы. В первой из них значение d*n*/d*c* рассчитывают как предельное значение при нулевой концентрации по формуле

$$\frac{dn}{dc} = \lim_{c \to 0} \frac{\Delta n}{c}, \qquad (В.6)$$

где Δn — разница в показателях преломления между раствором и растворителем;

c — массовая концентрация раствора полимера.

Согласно другой формуле, значение d*n*/d*c* определяют по наклону графика зависимости показателя Δn от c. Значения показателя d*n*/d*c* некоторых важных полимеров приведены в таблице В.2.

Таблица В.2 — Значения показателя d*n*/d*c* для некоторых полимеров (λ_0 = 632,8 нм)

Полимер	Растворитель[1)]	Температура, °С	d*n*/d*c*, см^3/г
Полиэтилен	1-Хлорнафталин	135	–0,183
Полиэтилен (ПЭВП)	ОДХБ	145	–0,056[2)]
Полиэтилен (ПЭВП)	ТХБ	135	–0,104
Полипропилен	1-Хлорнафталин	135	–0,177
Полипропилен	ТХБ	135	–0,105
Полибутадиен	ТГФ	26	0,1295
Полиизопрен	ТГФ	20	0,124
Полистирол	ДМФА	20	0,165
Полистирол	ТГФ	25	0,186
Полистирол	Хлороформ	—	0,155
Поливинилхлорид	ТГФ	23	0,101
Поливинилацетат	ТГФ	25	0,0517
Поли(метилметакрилат)	ТГФ	25	0,086
Поли(метилметакрилат)	ГФИП	25	0,19
Нейлон 6	ГФИП	25	0,2375
Нейлон 66	ГФИП	25	0,241
Поликарбонат бисфенола А	ТГФ	23	0,177
Полибутилентерефталат	ГФИП	25	0,236
Полиэтилентерефталат	ГФИП	25	0,243
Полиуретан	ТГФ	25	0,0863
Эпоксидная смола	ТГФ	23	0,187
Поли(этиленоксид)	Метанол	25	0,142
Полиакриловая кислота	ТГФ	23	0,0994

[1)] ТГФ — тетрагидрофуран; ГФИП — 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропанол; ДМФА — *N*,*N*-диметилформамид; ОДХБ — 1,2-дихлорбензол; ТХБ — 1,2,4-трихлорбензол.

[2)] В другом источнике приведено значение –0,078.

В.4 Зависимость между радиусом вращения молекулы и средней молекулярной массой

Для нормирования чувствительности ДРС часто используют радиус молекулы вращения полистирола. Значение R_g, нм, для полистирола в тетрагидрофуране допускается рассчитывать по следующей экспериментально полученной формуле

$$R_g = 2{,}45 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0{,}546}, \qquad (В.7)$$

где *M — средняя молекулярная масса, соответствующая максимуму хроматографического пика полимера.*

В.5 Показатель преломления растворителей

Примеры значений показателя преломления некоторых важных растворителей приведены в таблице В.3.

Таблица В.3 — Значения показателя преломления некоторых растворителей

Растворитель	Показатель преломления	Длина волны, нм	Температура, °С
Хлороформ	1,4407	633	25
1-Хлорнафталин	1,5323	633	140
1,2-Дихлорбензол	1,551	589	25
N,*N*-Диметилформамид (ДМФА)	1,4305	633	25
Диметилсульфоксид (ДМСО)	1,4773	633	25
1,1,1,3,3,3-Гексафторизопропанол (ГФИП)	1,2752	589	25
Метанол	1,3724	633	25
1-Метил-2-пирролидон	1,4675	589	25
Тетрагидрофуран (ТГФ)	1,405	633	25
Толуол	1,4898	633	25
1,2,4-Трихлорбензол (ТХБ)	1,502	633	135
Вода	1,3323	633	25

В.6 Эффект влияния второго вириального коэффициента на молекулярную массу

При расчете молекулярной массы образца полимера методом ЭХ-ДРС необходимо оценить влияние второго члена в уравнении (В.2), включающем коэффициент A_2. Вместе с тем, во многих случаях из-за очень низкой концентрации полимера в подвижной фазе влиянием второго члена допускается пренебречь, т.к. его ожидаемое значение намного меньше значения первого слагаемого $1/M_w$.

Расчет значения этого показателя приведен ниже на примере полистирола в тетрагидрофуране. Для расчета использовали следующие данные: молекулярную массу полистирола $1 \cdot 10^5$ г/моль; второй вириальный коэффициент $A_2 = 5{,}78 \cdot 10^{-4}$ см$^3 \cdot$г$^{-1} \cdot$моль; концентрацию образца 2 г/дм^3; объем введенного раствора 0,2 см^3; объем подвижной фазы, содержащей полимер, — 5 см^3.

Рассчитанное значение второго слагаемого составляет:

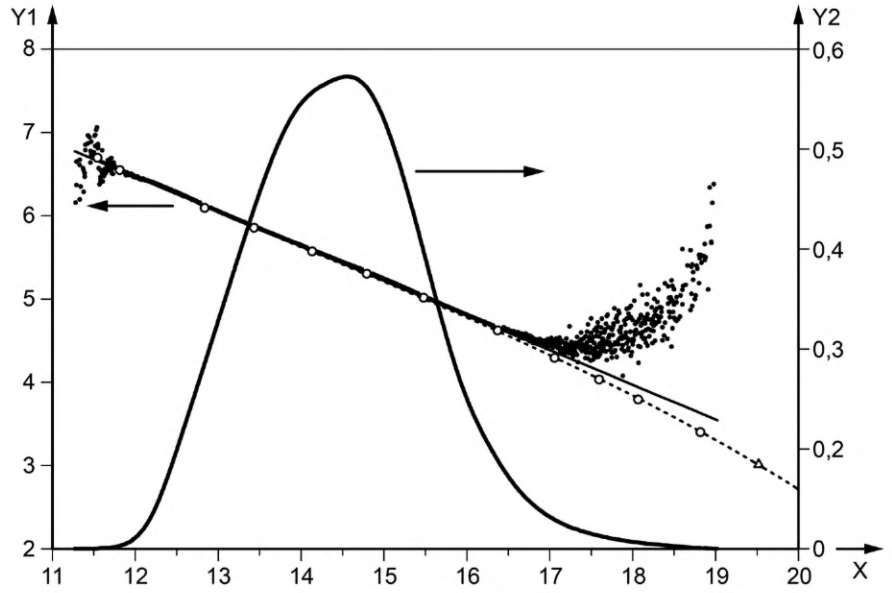
$$2A_2 c = 2 \cdot (5{,}78 \cdot 10^{-4}) \cdot 0{,}002 \cdot \left(\frac{0{,}2}{5}\right) = 9{,}52 \cdot 10^{-8} \qquad \text{(В.8)}$$

и намного меньше значения первого слагаемого $1/M_w = 1 \cdot 10^{-5}$.

Приложение С
(справочное)

Построение калибровочной кривой в области низких молекулярных масс

Как показано на рисунке С.1, часто наблюдается, что зависимость *десятичного логарифма рассчитанных значений* молекулярной массы от времени выхода и калибровочная кривая, экстраполируемые из области высоких молекулярных масс, отклоняются от точной калибровочной кривой в низкомолекулярной области. На рисунке С.1 можно увидеть, что реальное значение среднечисловой молекулярной массы M_n *меньше значений*, рассчитанных на основании обеих зависимостей. Поэтому для получения корректных значений M_n необходимо построить зависимость *десятичного логарифма значений* молекулярной массы от времени выхода с использованием низкомолекулярных стандартных образцов или соединений. Для построения более точных калибровочных кривых предложена идея о включении Л-точки. Следует также отметить, что калибровочная кривая, экстраполируемая к области высоких молекулярных масс, немного отклоняется от точной зависимости.



X — время удерживания (мин); Y1 — lg*M*; Y2 — концентрация $c \cdot 10^4$ (г/см^3)

Рисунок С.1 — Концентрационная хроматограмма (сплошная кривая)
и зависимость *десятичного логарифма рассчитанных значений* молекулярной массы
от времени выхода (черные точки) для образца ПС-1, используемого в межлабораторном испытании

Прямолинейная калибровочная кривая, описываемая уравнением первого порядка и обработанная методом наименьших квадратов, построена по измеренным значениям молекулярной массы для образца полидисперсного полимера (черные точки) и изображена на настоящем рисунке в виде тонкой сплошной линии. Калибровочная кривая, описываемая уравнением третьего порядка и обработанная методом наименьших квадратов, получена для образцов монодисперсного полистирола (пустые кружки) и изображена на настоящем рисунке в виде тонкой пунктирной линии. Положение Л-точки показано для подтверждения корректности полиномиальной обработки полученных данных (пустой треугольник в нижнем правом углу).

При выполнении межлабораторного испытания, описанного в приложении А, среднечисловую молекулярную массу образца ПС-1 дополнительно определяли методом мембранной осмометрии. В таблице С.1 приведены значения, полученные обоими методами.

Таблица С.1 — Значения среднечисловой молекулярной массы M_n образца ПС-1, рассчитанной различными способами

Молекулярная масса	По данным межлабораторного испытания (приведено среднее значение 20 измерений)	По обычной линейной калибровочной кривой[1)]	По калибровочной кривой третьего порядка[2)]	По методу мембранной осмометрии
M_n	179000	155200	141800	143000

[1)] По данным, полученным от одной из лабораторий-участников.

[2)] Построена по зависимости молекулярной массы от времени выхода у вершины пика для образцов монодисперсного полистирола.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 32794	NEQ	ISO 472:1999 «Пластмассы. Словарь»
ГОСТ Р 57268.1—2016 (ИСО 16014-1:2012)	MOD	ISO 16014-1:2012 «Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 1. Основные принципы»
ГОСТ Р 57268.2 (ИСО 16014-2:2012)	MOD	ISO 16014-2:2012 «Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 2. Калибровка системы»
ГОСТ Р 57268.3—2016 (ИСО 16014-3:2012)	MOD	ISO 16014-3:2012 «Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 3. Низкотемпературный метод»
ГОСТ Р 57268.4—2016 (ИСО 16014-4:2012)	MOD	ISO 16014-4:2012 «Пластмассы. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 4. Высокотемпературный метод»

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- MOD — модифицированные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

Приложение ДБ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Таблица ДБ.1

Структура настоящего стандарта		Структура международного стандарта ISO 16014-5:2012	
Приложения	A	Приложения	A
	B		B
	C		C
	ДА		—
	ДБ		—

Примечания

1 Сопоставление структур стандартов приведено, начиная с приложений, т. к. предыдущие разделы стандартов и их иные структурные элементы (за исключением предисловия) идентичны.

2 Внесены дополнительные приложения ДА и ДБ в соответствии с требованиями, установленными в ГОСТ Р 1.7.

Библиография

[1] ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

[2] ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

УДК 678.01:536.468:006.354 ОКС 13.220.40

Ключевые слова: полимерные композиты, средняя молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, эксклюзионная хроматография, калибровка системы

Редактор *Г.Н. Симонова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 17.10.2019. Подписано в печать 06.11.2019. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,77.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,

117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru