

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Teil 1: Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel

DIN
55672-1

ICS 71.040.40; 83.080.00; 87.040

Deskriptoren: Gelpermeationschromatographie, Flüssigkeitschromatographie, Molmasse

Gel permeation chromatography (GPC) — Part 1: Tetrahydrofuran (THF) as elution solvent

Chromatographie par perméation du gel — Partie 1: Avec tétrahydrofurane (THF)

Zusammenhang mit ASTM D 3593-80 und ASTM D 3536-76 siehe Erläuterungen.

In dieser Norm bedeutet % bei Angaben von Gehalten Massenanteil in Prozent.

Inhalt

	Seite
1 Anwendungsbereich	1
2 Begriff	1
3 Kurzbeschreibung des Verfahrens	2
4 Geräte	2
5 Reagenzien (Elutionsmittel)	3
6 Kalibrierung der Apparatur	4
7 Probenahme	5
8 Vorbereitung der Prüfung	5
9 Analysenparameter	5
10 Datenerfassung und Auswertung	6
11 Präzision des Verfahrens	7
12 Prüfbericht	8
Zitierte Normen und andere Unterlagen	11
Erläuterungen	11

1 Anwendungsbereich

Die Norm beschreibt das Verfahren und die Prüfbedingungen zur Ermittlung der Molmassenverteilung und der Molmassenmittelwerte M_n (Zahlenmittel) und M_w (Gewichtsmittel) von THF(Tetrahydrofuran)-löslichen Polymeren durch Gelpermeationschromatographie (GPC)¹⁾.

Auf Grund von spezifischen Wechselwirkungen (z.B. Adsorption) in dem System aus zu analysierender Probe/Elutionsmittel/Trennmittel ist es möglich, daß dieses Verfahren trotz guter Wiederholbarkeit der resultierenden Chromatogramme auf einzelne Polymere nicht angewandt werden kann.

Das Prüfverfahren ist kein Absolutverfahren, sondern erfordert eine Kalibrierung, die mit kommerziell verfügbaren, linear aufgebauten und nach unabhängigen Absolutverfahren charakterisierten Polystyrol-Standards durchgeführt wird. Die Ergebnisse können daher für alle chemisch anders aufgebauten Polymerproben nur als Relativwerte innerhalb gleichartig aufgebauter Probengruppen verwendet werden.

Die Festlegungen dieser Norm sind nicht geeignet für GPC-Analysen von Polymerproben mit M_w -Werten größer 10^6 g/mol (siehe Erläuterungen).

Im Rahmen dieser Norm werden ferner keine Korrekturverfahren (z.B. Elimination der Peakverbreiterung) durchgeführt. Wenn absolute Molmassenwerte benötigt werden, so ist auf ein Absolutverfahren (z.B. Membranosmometrie für M_n oder Lichtstreuung für M_w) zurückzugreifen.

2 Begriff

Gelpermeationschromatographie: Die Gelpermeationschromatographie ist eine spezielle Form der Flüssigkeitschromatographie. Die molekulardispers gelösten Moleküle einer Polymerprobe werden nach der Größe der solvatisierten Polymerknäuel in dem Elutionsmittel an einer porösen Trennmatrix fraktioniert. Dabei können kleine Moleküle häufiger in die Poren der Trennmatrix diffundieren und werden so stärker retardiert als große Moleküle. Große Moleküle werden früher, kleine Moleküle später eluiert. Das Elutionsvolumen ist eine eindeutige Funktion der Knäuelgröße der analysierten Moleküle unter den gegebenen Versuchsbedingungen.

¹⁾ Im angelsächsischen Schrifttum auch "size exclusion chromatography of polymers" = SEC, übersetzt "Größenausschlußchromatographie von Polymeren".

Fortsetzung Seite 2 bis 14

Normenausschuß Anstrichstoffe und ähnliche Beschichtungsstoffe (FA) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Normenausschuß Kunststoffe (FNK) im DIN

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN

3 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Auf Grund des vorher zu bestimmenden Polymergehaltes der zu untersuchenden Probe wird eine verdünnte Lösung (Konzentration $< 5 \text{ g/l}$) in dem Elutionsmittel hergestellt und ein aliquoter Teil dieser Probenlösung in das GPC-Trennsystem injiziert. Die Konzentration der aus den Trennsäulen nach fallender Knäuelgröße eluierten Moleküle wird mit einem konzentrationsempfindlichen Detektor (typischerweise ein Differentialrefraktometer) gemessen. Aus dem resultierenden Chromatogramm werden dann mit einer zuvor für das System bestimmten Kalibrierkurve die relative Molmassenverteilung und die relativen Größen M_n , M_w bzw. der Heterogenitäts- oder Polydispersitätsindex M_w/M_n berechnet.

4 Geräte

Die notwendige Apparatur besteht aus den in Bild 1 (siehe Seite 9) gezeigten Komponenten, die im folgenden näher beschrieben werden.

ANMERKUNG: Bei der Auswahl der Apparatur ist generell sicherzustellen, daß alle Teile, die mit dem Elutionsmittel oder der Probenlösung in Berührung kommen, gegen diese beständig sind und keine irgendwie gearteten Adsorptions- und Memoryeffekte zeigen. Die einzelnen Module der hier für THF als Elutionsmittel beschriebenen GPC-Apparatur müssen mit Stahlkapillaren miteinander verbunden werden.

4.1 Elutionsmittelversorgung

Das Vorratsgefäß für das Elutionsmittel soll das Elutionsmittel ausreichend gegen äußere Einflüsse (Luftkontakt, Lichteinfall) abschirmen, eventuell unter Verwendung eines Schutzgases oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche. Das Vorratsgefäß für das Elutionsmittel enthält mindestens einen für die Gleichgewichtseinstellung der Apparatur und für mehrere Wiederholungsanalysen ausreichenden Vorrat des benutzten Elutionsmittels.

Störungen beim Ansaugen durch die Pumpe oder Dekompressionsblasen im Detektor sind durch Entgasen des Elutionsmittels vor dem Einfüllen in das Vorratsgefäß für das Elutionsmittel oder durch eine zwischen dem Vorratsgefäß für das Elutionsmittel und Pumpe eingebaute Vorrichtung zu verhindern. Das Prinzip der Entgasung (z.B. Blasenfalle, online-Begasung mit Helium, Vakuum-entgasung) ist freigestellt, muß aber im Prüfbericht angegeben werden.

4.2 Pumpe

Die Pumpe sorgt für einen möglichst gleichmäßigen und pulsationsfreien Transport des Elutionsmittels durch die Trennsäulen. Der Durchfluß beträgt 1 ml/min . Zur Erfüllung dieser Aufgaben muß der optimale Förderbereich der Pumpe bei diesem Durchfluß und dem sich dabei einstellenden Gegendruck liegen.

Durch eine entsprechende Konstruktion der Pumpe oder durch einen nachgeschalteten Pulsationsdämpfer ist sicherzustellen, daß die in 4.6 geforderten Festlegungen des Detektorrauschens eingehalten werden können.

Der für die Elution einer bestimmten Molekülgröße wesentliche Parameter ist das Elutionsvolumen seit Injektion der Probenlösung, dessen Wiederholpräzision besser als 0,3% sein muß. Wird das Elutionsvolumen nicht durch ein Volumeter mit bauartgegebener ausreichender Genauigkeit gemessen, sondern nur indirekt über die Elutionszeit bestimmt, so ergeben sich zusätzliche Anforderungen an die Förderkonstanz und Wieder-

holpräzision der benutzten Pumpen, denn die derzeit auch über längere Betriebszeiten hinweg realisierbare Konstanz und Wiederholpräzision von etwa 1% ist nicht ausreichend für die angestrebte Wiederholpräzision der Molmassenresultate. Bei Auswertungen der Chromatogramme auf Zeitbasis ist daher durch geeignete Maßnahmen, die im Prüfbericht zu beschreiben sind (z.B. Korrekturen anhand von mitanalysierten internen Standards), die Übereinstimmung der Durchflußbedingungen bei Kalibrierung und Analyse formal sicherzustellen.

4.3 Injektionssystem

Das Injektionssystem dient zur Einbringung einer exakt vorgegebenen Menge der Probenlösung in einem möglichst scharf begrenzten Elutionsmittelintervall in das chromatographische Trennsystem. Dieses Einbringen kann manuell oder automatisch erfolgen.

Bei der Füllung und bei dem Einschleusen in den chromatographischen Flüssigkeitsstrom ist durch ausreichend große Spülvolumina sicherzustellen, daß auch bei Vorliegen von Laminar-Strömungs-Effekten das Volumen der Injektionsvorrichtung völlig mit der Probenlösung gefüllt und anschließend restlos wieder ausgespült wird.

Memory-Effekte in dem Injektionssystem durch vorhergehende Probenlösungen sind konstruktiv oder durch ausreichende Spülungen auszuschließen.

4.4 Trennsäulen

Das Trennsystem besteht aus einer oder mehreren hintereinandergeschalteten Säulen, die mit einem kugelförmigen porösen Trennmateriale gefüllt sind, wobei der Durchmesser der Porenöffnungen der Knäuelgröße der zu untersuchenden Polymermoleküle entspricht.

Das Trennmateriale besteht typischerweise aus einem durch spezielle Polymerisationsverfahren hergestellten Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren (S-DVB), das sich durch das Elutionsmittel nur wenig verändert und sich daher bei dem Druck, der sich mit dem üblichen Durchfluß von 1 ml/min einstellt, nicht verformt.

Neben diesen makroporösen S-DVB-Kugeln werden auch Trennmateriale aus anderen organischen Monomerbausteinen und solche auf Basis von Siliciumdioxid eingesetzt. Entscheidend für die Verwendung ist, daß es zu keinen adsorptiven Wechselwirkungen zwischen der Trennmaterialeoberfläche und den zu untersuchenden Polymermolekülen kommt. Darüber hinaus darf die zu analysierende Probe in dem chromatographischen System chemisch und strukturell nicht verändert werden. Auf Grund von spezifischen Wechselwirkungen (z.B. Adsorption) zwischen injizierter Probe und Trennmaterialeoberfläche kann in Einzelfällen der GPC-Trennmechanismus gestört werden. Einzelheiten über Erscheinungsformen derartiger Effekte und Hinweise auf mögliche Gegenmaßnahmen werden in den Erläuterungen und im Abschnitt 5 beschrieben. Sollen die Analysen solcher Proben aus verschiedenen Laboratorien miteinander verglichen werden, so sind über diese Norm hinausgehende Vereinbarungen über die Versuchsbedingungen zu treffen.

Es ist praktisch nicht möglich, zwei bezüglich Porengrößenverteilung und Packungsgüte völlig identische Säulen herzustellen. Um das Ziel dieser Norm zu erreichen, daß in verschiedenen Laboratorien auf verschiedenen GPC-Apparaturen für dieselbe Probe möglichst übereinstimmende Resultate erhalten werden, sind bezüglich Peakverbreiterung (ausgedrückt durch die Zahl der theoretischen Böden) und Trennleistung die im folgenden festgelegten Mindestanforderungen einzuhalten; die tatsächlich erreichten Werte sind im Prüfbericht anzugeben.

a) Zahl der theoretischen Böden:

In der benutzten Apparatur wird die theoretische Bodenzahl nach dem Halbe-Höhen-Verfahren bestimmt (siehe Bild 2). Unter den auch für die Polymeranalysen benutzten Versuchsbedingungen werden 20 µl einer Lösung von Ethylbenzol (Massenkonzentration = 1 g/l) in die Säulen injiziert, und das resultierende Chromatogramm wird nach folgender Gleichung ausgewertet:

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

Hierin bedeuten:

V_e Elutionsvolumen oder -zeit am Peakmaximum;

$W_{1/2}$ Peakbreite bei der halben Maximalhöhe (siehe Bild 2); für V_e und $W_{1/2}$ sind die gleichen Maßeinheiten zu benutzen;

L Länge der Säule(nkombination) in cm.

Die Bestimmung der Breite des Peaks in halber Höhe erfolgt entweder über elektronische Datenerfassung mit einer Erfassungsdichte von mindestens 30 Punkten je Peak oder manuell an einem Chromatogramm mit mindestens 2 cm Peakbreite bei halber Höhe und mindestens 15 cm Höhe am Peakmaximum.

Das Resultat wird relativ angegeben als Zahl der theoretischen Böden je 1 m Säulenlänge. Für eine dieser Norm entsprechende Säulenkombination müssen mindestens 20 000 theoretische Böden je m erreicht werden.

ANMERKUNG: Bezüglich Schiefe und Tailing des Bodenzahlpeaks siehe Erläuterungen.

b) Trennleistung

Zur Erzielung einer ausreichenden Trennung darf die Kalibrierkurve $\log_{10} M$ gegen Elutionsvolumen V_e der benutzten Säulenkombination eine bestimmte Steigung nicht übersteigen; im Rahmen dieser Norm muß im Bereich des Peakmaximums der zu untersuchenden Polymerprobe folgende Relation gelten:

$$\frac{V_{e, M_x} - V_{e, (10 \cdot M_x)}}{\text{Säulenquerschnittsfläche}} > 6,0 \frac{\text{in cm}^3}{\text{in cm}^2} \quad (2)$$

Hierin bedeuten:

V_{e, M_x} das Elutionsvolumen für die Polystyrol-Molmasse M_x ;

$V_{e, (10 \cdot M_x)}$ das Elutionsvolumen für die zehnfache Molmasse.

M_x ist so zu wählen, daß das Peakmaximum der zu untersuchenden Polymerprobe etwa in der Mitte zwischen diesen beiden Elutionsvolumina liegt.

ANMERKUNG: Bezüglich der in ASTM D 3593-80, Abschnitt 7, Gleichung (2), geforderten Mindestauflösung siehe Erläuterungen.

4.5 Temperiereinrichtungen

Die Analysen werden bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis maximal 40°C durchgeführt; dabei darf sich die Säulentemperatur während einer Analyse nicht um mehr als 1°C ändern (siehe Erläuterungen). Kalibrier- und Probenanalysen sind bei derselben Temperatur auszuführen. Bei Vergleichsanalysen zwischen verschiedenen Laboratorien ist die Säulentemperatur zu vereinbaren.

4.6 Detektor

Als Detektor wird das Differentialrefraktometer vorgeschrieben. Das Küvettenvolumen darf nicht größer als 0,010 ml sein.

ANMERKUNG: Bezüglich der Beschränkung auf einen einzigen Detektortyp siehe Erläuterungen.

Werden Copolymerproben oder Polymermischungen untersucht, so ist sicherzustellen, daß für alle Komponenten ein vergleichbar großer Proportionalitätsfaktor zwischen Eluatkonzentration und Detektorsignal (beim Differentialrefraktometer: spezifisches Brechzahlkrement dn/dc) vorliegt, d.h. daß für die Proportionalitätsfaktoren k_i bzw. k_j aller Komponenten i bzw. j folgendes Verhältnis gilt:

$$0,2 \leq \frac{k_i}{k_j} \leq 5 \quad (3)$$

ANMERKUNG: Kann dieses Verhältnis für die Analyse einer Probe oder Probengruppe nicht eingehalten werden, so kann auf einen anderen Detektor oder auf eine geeignete Detektorkombination ausgewichen werden. Sollen die Messungen derartiger Proben zwischen verschiedenen Laboratorien miteinander verglichen werden, so ist die Detektorauswahl zu vereinbaren. Diese Abweichung von der Norm ist im Prüfbericht im einzelnen zu begründen; siehe Erläuterungen.

Bei den unten angegebenen Injektionsmengen soll der Rauschpegel bei der niedrigsten einstellbaren elektrischen Dämpfung kleiner sein als 1% der maximalen Höhe des Polymerpeaks. Da dieser Rauschpegel insbesondere beim Differentialrefraktometer durch Druck-, Temperatur- und Durchflußschwankungen vergrößert wird, sind geeignete Maßnahmen zur Thermostatisierung und Pulsationsdämpfung zu treffen.

4.7 Volumeter

Wie bereits in 4.2 beschrieben, ist der für die Elution einer bestimmten Molekülgröße wesentliche Parameter das Elutionsvolumen. Das zur Messung dieser Größe benutzte Volumeter ist im Prüfbericht anzugeben. Erfolgt die Bestimmung des Elutionsvolumens indirekt — z.B. auf Zeitbasis — so sind die benutzten Annahmen und Kontrollmessungen zu erläutern.

4.8 Datenerfassung

Die von dem Detektionssystem ausgehenden Signale werden im einfachsten Fall von einem Schreiber aufgezeichnet, in der Regel aber zusammen mit Informationen über das Elutionsvolumen durch ein elektronisches Datensystem erfaßt; Einzelheiten siehe Abschnitt 10.

5 Reagenzien (Elutionsmittel)

Als Elutionsmittel wird Tetrahydrofuran (THF) mit folgender Spezifikation benutzt:

THF > 99,5%

Wasser < 0,05%

Peroxid < 0,005%

Das THF darf mit 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol stabilisiert sein (max. 0,250 g/l), um die Bildung von Peroxiden zu verhindern.

Der Peroxidgehalt des Tetrahydrofurans ist vor der Verwendung zu prüfen (z.B. mit Teststreifen) und im Prüfbericht anzugeben.



Documents

Document Sharing Hub

ANMERKUNG 1: In Ausnahmefällen, die im Prüfbericht zu begründen sind, kann es notwendig sein, dem Elutionsmittel THF weitere Komponenten bis zu einem Massenanteil von max. 10 g/l hinzuzusetzen, um Störeffekte bei der Analyse von speziellen Proben zu vermeiden (Einzelheiten siehe Erläuterungen).

ANMERKUNG 2: Im Rahmen dieser Norm wird sowohl bei der Konditionierung der Säulen als auch bei den Analysen das einmal benutzte Elutionsmittel verworfen und nicht in das Elutionsmittelvorratsgefäß zurückgeführt.

6 Kalibrierung der Apparatur

Die Kalibrierung der GPC-Apparatur erfolgt mit eng verteilten, streng linear aufgebauten Polystyrol-Standards (siehe Erläuterungen), die durch unabhängige Absolutverfahren charakterisiert wurden. Das Ergebnis ist eine Kalibrierkurve zur Auswertung der GPC-Analysen von Polystyrolproben. Wird diese Kalibrierkurve auf Analysen von Proben anderer Zusammensetzung und Struktur angewandt, sind die Ergebnisse als "Polystyrolmolmassen-äquivalente" in Analogie zu dem häufig im englischen Sprachraum gebrauchten Ausdruck "Polystyrene equivalent molecular weight" [1] zu bezeichnen.

6.1 Anforderungen an die Kalibrierstandards

Die Verteilungsbreite der Standards liegt in Abhängigkeit von der Molmasse M_p am Peakmaximum unterhalb folgender Grenzen:

$$\begin{array}{ll} M_p < 2\,000 \text{ g/mol} & M_w/M_n \leq 1,20 \\ 2\,000 \text{ g/mol} \leq M_p < 10^6 \text{ g/mol} & M_w/M_n \leq 1,05 \\ 10^6 \text{ g/mol} \leq M_p & M_w/M_n \leq 1,20 \end{array}$$

Der empirische Asymmetriefaktor des einzelnen Chromatogramms, berechnet aus den Peakbreiten A und B in halber Höhe vor und nach dem Lot durch das Peakmaximum, liegt im Bereich

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

Die Bestimmung der Breiten von A und B erfolgt entweder über elektronische Datenerfassung mit einer Erfassungsdichte von mindestens 60 Meßpunkten je Peak oder manuell an einem Chromatogramm mit mindestens 2 cm Breite bei halber Höhe und mindestens 15 cm Peakhöhe.

An die Charakterisierung jedes einzelnen zur Kalibrierung benutzten Polystyrol-Standards sind folgende Mindestanforderungen zu stellen:

1. Messung mindestens eines Molmassen-Mittelwertes M_n , M_w oder M_z durch ein Absolutverfahren;
2. Bestimmung der Molmassenverteilung durch mindestens ein Verfahren;
3. Angabe aller zur Durchführung dieses Verfahrens benutzten Parameter;
4. die Ergebnisse und Daten müssen in einer für den Benutzer nachvollziehbaren Form vorliegen und sich auf die jeweils gelieferte Charge beziehen.

ANMERKUNG: Ein Beispiel für ein derartiges Datenblatt ist als Anhang A beigefügt.

Sollten die Kalibrierstandards nieder- bzw. hochmolekulare Schultern, Vorpeaks oder ein Tailing besitzen, so muß der Flächenanteil dieser Störungen kleiner als 2,0% der Peakfläche sein, andernfalls ist die Probe zur Verwendung als Kalibriersubstanz ungeeignet.

Die Reihe der Polystyrol-Standards wird am niedermolekularen Ende ergänzt durch Hexylbenzol, das mit der Molmasse $M = 162 \text{ g/mol}$ in die Kalibrierkurve mit einbezogen wird.

Werden im niedermolekularen Bereich die Kalibrierstandards so gut getrennt, daß die Peaks der einzelnen Oligomeren zu erkennen sind, werden sie mit ihrer tatsächlichen Molmasse unter Berücksichtigung der Endgruppen in die Kalibrierkurve einbezogen.

6.2 Präparation der Kalibrier-Injektionslösungen

Die Kalibrierstandards werden analog 8.1 in dem Elutionsmittel bei Raumtemperatur unter Schütteln gelöst. Die Lösungen werden bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Die Lösungen werden manuell durch ein 0,2- bis 0,5- μm -Membranfilter filtriert. Tritt bei der Filtration eine merkbare Verstopfung ein, so ist diese Probe für eine Kalibrieranalyse nicht geeignet.

Die Lösungen sind innerhalb von 48 Stunden zu verwenden.

Mit einer Injektion können mehrere Kalibrierstandards gleichzeitig analysiert werden, vorausgesetzt es liegt Basislinientrennung aller Peaks vor.

Die Massenkonzentration der einzelnen Kalibrierstandards in der Injektionslösung beträgt in Abhängigkeit von der Peakmolmasse für

$$\begin{array}{ll} M_p < 50\,000 \text{ g/mol} & 1,0 \text{ g/l} \\ 50\,000 \text{ g/mol} \leq M_p < 10^6 \text{ g/mol} & 0,5 \text{ g/l} \\ 10^6 \text{ g/mol} \leq M_p & 0,1 \text{ g/l} \end{array}$$

Die Anpassung der injizierten Mengen an die Säulendimensionen erfolgt nicht über die Konzentration, sondern über die Injektionsvolumina. Die Festlegung der Injektionsvolumina erfolgt entsprechend den Festlegungen nach Abschnitt 9; das dort festgelegte Injektionsvolumen gilt sowohl für Kalibrier- als auch für Probenmessungen.

6.3 Durchführung der Kalibriermessungen

Die Versuchsbedingungen der Kalibriermessungen sind mit Ausnahme der Konzentrationen der Injektionslösungen identisch mit denen der Probenanalysen.

6.4 Messung der Retention

Das Retentionsvolumen oder die Retentionszeit wird gemessen ab Startpunkt der Injektion bis zum Peakmaximum. Bei der Ermittlung des Maximums kann eine lineare Basisliniendrift von 5% der maximalen Peakhöhe bezogen auf die Analysendauer von Injektion bis Impuritypeaks toleriert werden. Bei stärkerer Drift oder bei Basislinienschwankungen im Bereich des Peaks ist die Analyse zu wiederholen.

Die Wiederholpräzision der Analysendauer muß besser sein als 0,3%; bei Messungen auf Zeitbasis ist die Elutionszeit mit einem internen Standard mit vordefinierter Elutionszeit zu kontrollieren und gegebenenfalls linear zu korrigieren.

6.5 Konstruktion der Kalibrierkurve

Die Darstellung der Kalibrierkurve erfolgt halblogarithmisch als $\log_{10} M_p$ gegen das Elutionsvolumen V_e bzw. gegen die korrigierte Retentionszeit t_R . Je Molmassen-Dekade sind mindestens 2 Kalibrierpunkte erforderlich, insgesamt sollten aber wenigstens 5 Kalibrierpunkte vorhanden sein. Im niedermolekularen Bereich ist die Kalibrierkurve unter Verwendung des Hexylbenzolpeaks zu

an die Impuritypeaks heran zu konstruieren; im hochmolekularen Bereich sollte einmal das Maximum des zuerst eluierten Kalibrierstandards vor der hochmolekularen Grenze der zu analysierenden Proben liegen, zum anderen sollte die Lage der Ausschlußgrenze bestimmt werden.

Die Kalibrierkurve kann entweder tabellarisch oder durch eine bzw. durch mehrere aneinandergesetzte Ausgleichskurven beliebiger Form beschrieben und an das Auswertprogramm weitergegeben werden; sie muß darüber hinaus durch entsprechende Ausdrücke jederzeit einer direkten Überprüfung zugänglich sein. Da bei der Auswertung die Umwandlung der Chromatogramme in die differentiellen Verteilungskurven der Kehrwert der 1. Ableitung der Kalibrierkurve benötigt wird (siehe 10.3), ergeben sich folgende Anforderungen:

- a) bei der Beschreibung der Kalibrierkurve durch eine Gleichung: der funktionale Zusammenhang $\log_{10} M = f(V_e \text{ bzw. } t_R)$ muß differenzierbar sein;
- b) alle übrigen Fälle:
 - die Kalibrierkurve wird durch mindestens 20 äquidistante Stützstellen je M -Dekade beschrieben; die Äquidistanz kann beliebig sowohl in $\log_{10} M$ als auch in V_e bzw. t_R bestehen;
 - die Berechnung der 1. Ableitung erfolgt numerisch durch Ausgleich über maximal 5 benachbarte Stützstellen.

Zur Kontrolle der Güte der Anpassung der konstruierten Kalibrierkurve an die Messungen ist für die einzelnen Kalibrierpunkte die prozentuale Abweichung

$$\frac{M_{p, \text{Kalibrierangabe}} - M_{p, \text{berechnet}}}{M_{p, \text{Kalibrierangabe}}} \cdot 100 \quad (5)$$

graphisch gegen V_e bzw. t_R darzustellen. Anhand dieser Zeichnung ist zu prüfen, ob positive und negative Differenzen längs der Elutionsabszisse statistisch verteilt sind. Regressionsmodelle für Kalibrierkurven, die zu Häufungen positiver oder negativer Differenzen in einzelnen Elutionsbereichen führen, sind ungeeignet. Wenn mit den in einem Labor vorhandenen Regressionsmodellen (siehe Erläuterungen) derartige Residuenverteilungen nicht verbessert werden können, muß mit größeren Fehlern in den Ergebnissen gerechnet werden, auf die im Prüfbefund hinzuweisen ist.

Auf den Test der Residuenverteilungen kann nur bei solchen Kalibrierkurven-Konstruktionen verzichtet werden, die methodisch bedingt zu einem Zusammenfallen von Meß- und Kalibrierkurvenpunkten führen (z.B. Polygonzug, Spline-Algorithmen ohne Ausgleich). Bei diesen Verfahren ist auf andere Weise sicherzustellen, daß die berechneten Kalibrierkurven keine physikalisch unsinnigen Bereiche enthalten wie z.B. relative Extremwerte.

7 Probenahme

Je nach Zustand des zu prüfenden Produktes wird eine Durchschnittsprobe nach DIN V 53242-1, in Verbindung mit DIN 53242-2 bis DIN 53242-4 genommen.

Aus Beschichtungsstoffen wird eine Probe nach DIN EN 21512 genommen und nach DIN EN ISO 1513 zur Prüfung vorbereitet.

8 Vorbereitung der Prüfung

8.1 Präparation der Injektionslösung

Ein aliquoter Teil der Polymerprobe wird eingewogen und mit THF aus dem Elutionsmittelvorratsgefäß des vorgesehenen Chromatographen aufgelöst. Die Lösung wird bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Die Konzentration der Injektionslösung ist keine unabhängige Größe, sondern ergibt sich im Zusammenhang mit dem Gesamtvolumen der benutzten Trennsäulen und dem Injektionsvolumen; Einzelheiten siehe Abschnitt 9.

Das Lösen und das Homogenisieren der Lösung wird durch Schütteln bei Raumtemperatur beschleunigt; bei Proben mit mittleren Molmassen unter 700 000 g/mol kann auch ein Magnetrührer benutzt werden. Eine Anwendung von Ultraschall ist wegen der Möglichkeit von Polymerabbau generell nicht zugelassen. Die Anwendung von erhöhter Temperatur sollte vermieden werden. Ausnahmefälle (z.B. bei der Untersuchung von Polyvinylchlorid — PVC) sind im Prüfbericht zu begründen.

In der Regel ist für die Einwaage eine nahezu lösemittel-freie Polymerprobe zu benutzen. Liegen jedoch Lösungen vor und handelt es sich um empfindliche Proben, können die Originallösungen direkt oder schonend bei Raumtemperatur unter Vakuum aufkonzentriert eingewogen werden. Der Polymergehalt der Ausgangslösungen ist durch eine gesonderte Bestimmung zu ermitteln; das angewandte Verfahren ist im Prüfbericht anzugeben. Kommt es bei derartigen Proben zu einer Überlappung von Lösemittel- und Polymerpeak, so ist die Auswertung auf den ungestörten Polymerbereich zu beschränken und die Auswertgrenze in Molmasseneinheiten des Kalibrierpolymeren anzugeben. Bei Vergleichsversuchen verschiedener Proben ist diese Auswertgrenze identisch zu wählen.

Unlösliche Begleitstoffe (z.B. Pigmente, Füllstoffe, Schlagfestkomponenten) werden durch geeignete Maßnahmen (präparative Ultrazentrifugation, Filtration, Membranfiltration) aus der Injektionslösung entfernt. Auch bei optisch klaren Lösungen wird generell eine Membranfiltration über Porengrößen zwischen 2 µm und 0,2 µm empfohlen. Diese Maßnahmen sowie die Vorkehrungen zur Einhaltung der vorgegebenen Injektionskonzentration sind im Prüfbericht festzuhalten.

Wenn die Probe unlösliche Polymeranteile (z.B. Mikrogel) enthält, so ist ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß die GPC-Ergebnisse sich nur auf die löslichen Anteile beziehen. Die gemachten Beobachtungen sind zu beschreiben. Die Injektionslösungen müssen innerhalb von 48 Stunden verwendet werden.

8.2 Vorbereitung der Analysenapparatur

Die Apparatur wird mit den im Abschnitt 9 angegebenen Parametern in Betrieb genommen. Vorab wird solange Elutionsmittel durch die gesamte Apparatur gepumpt, bis bei der für die Analysen vorgesehenen Detektorempfindlichkeit der in 4.6 festgelegte Rauschpegel unterschritten wird und die in 6.4 angegebene Basislinienbedingung voraussichtlich eingehalten werden kann. Von diesem Zeitpunkt an können die Analysen bzw. je nach Erfordernis die Kontrollanalysen durchgeführt werden.

9 Analysenparameter

Injektionsvolumen und Konzentration der Probenlösung müssen unter Berücksichtigung des gesamten Leervolumens des benutzten Säulensatzes aufeinander abgestimmt werden.

Als Richtwert sollen je ml Leervolumen des benutzten Säulensatzes etwa 0,005 mg bis 0,050 mg Polymersubstanz injiziert werden.

Das Injektionsvolumen sollte etwa 40 µl bis 100 µl je (300 × 7,8)-mm-Säule betragen; ein Wert von insgesamt 250 µl darf aber nicht überschritten werden.