

DIN 55672-2

ICS 71.040.50

Ersatz für
DIN 55672-2:1999-05**Gelpermeationschromatographie (GPC) –
Teil 2: N,N-Dimethylacetamid (DMAC) als Elutionsmittel**

Gel permeation chromatography (GPC) –
Part 2: N,N-Dimethylacetamide (DMAC) as elution solvent

Chromatographie par perméation du gel –
Partie 2: Eluant au N,N-Diméthylacétamide (DMAC)

Gesamtumfang 28 Seiten

Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB) im DIN
Normenausschuss Kunststoffe (FNK) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	5
5 Geräte.....	5
6 Reagenzien (Elutionsmittel).....	8
7 Kalibrierung der Apparatur	8
8 Probenahme	10
9 Vorbereitung der Prüfung	11
10 Analysenparameter.....	11
11 Datenerfassung und Auswertung	12
12 Präzision	15
13 Prüfbericht.....	16
Anhang A (normativ) Umrechnung der experimentellen Parameter bei abweichenden Säulendimensionen	20
Anhang B (informativ) Beispiel für ein Datenblatt eines Polymerstandards	22
Anhang C (normativ) Erläuterungen	23
Literaturhinweise	28

Vorwort

Der vorliegende Norm-Entwurf wurde vom NA 002-00-02-03 AK „Gelpermeationschromatographie“ im NA 002-00-02 AA 2 „Lackrohstoffe“ des Normenausschusses Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB) im DIN ausgearbeitet.

Das angegebene Prüfverfahren ist in erster Linie dazu gedacht, einheitliche Prüfbedingungen festzulegen, die eine vergleichende Prüfung, z. B. bei der Eingangskontrolle von Produkten, ermöglichen. Die Prüfbedingungen entsprechen dem derzeitigen Stand der Technik.

Diese Norm ist in zahlreichen Passagen identisch mit DIN 55672-1 *Gelpermeationschromatographie (GPC) — Teil 1: Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel*; wegen der Benutzerfreundlichkeit hat der zuständige Arbeitskreis beschlossen, die entsprechenden Passagen aus DIN 55672-1 zu wiederholen.

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

DIN 55672 *Gelpermeationschromatographie (GPC)* besteht aus:

- *Teil 1: Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel*
- *Teil 2: N,N-Dimethylacetamid (DMAC) als Elutionsmittel*
- *Teil 3: Wasser als Elutionsmittel*

Änderungen

Gegenüber DIN 55672-2:1999-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Norm an den aktuellen Stand der Technik, insbesondere der Software-Technik, angepasst;
- b) die manuelle Auswertung wurde gestrichen;
- c) Verweise auf ASTM-Normen wurden gestrichen;
- d) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 55672-2: 1999-05

1 Anwendungsbereich

Die Norm legt das Verfahren und die Prüfbedingungen zur Ermittlung der Molmassenverteilung und der Molmassenmittelwerte M_n (Zahlenmittel) und M_w (Gewichtsmittel) von in N,N-Dimethylacetamid (DMAC) löslichen Polymeren durch Gelpermeationschromatographie (GPC)¹⁾ fest.

Auf Grund von spezifischen Wechselwirkungen (z. B. Adsorption) in dem System aus zu analysierender Probe/Elutionsmittel/Trennmaterial 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 Polymethylmethacrylat-Standards durchgeführt wird. Die Resultate 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 Anhang C).

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 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokumentes erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokumentes (einschließlich aller Änderungen).

DIN 55672-1:2007-08, *Gelpermeationschromatographie (GPC) — Teil 1: Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel*

DIN EN ISO 1513, *Lacke und Anstrichstoffe — Vorprüfung und Vorbereitung von Proben für weitere Prüfungen*

DIN EN ISO 15528, *Beschichtungsstoffe und Rohstoffe für Beschichtungsstoffe — Probenahme*

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gilt der folgende Begriff.

3.1 Gelpermeationschromatographie
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

[DIN 55672-1:2007-08]

1) Im angelsächsischen Schrifttum auch „size exclusion chromatography of polymers“ = SEC, übersetzt „Größenausschlusschromatographie von Polymeren“.

4 Kurzbeschreibung

Auf Grund des vorher zu bestimmenden Polymergehaltes der zu untersuchenden Probe wird eine verdünnte Lösung (Massenkonzentration $< 5 \text{ g/l}$) 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.

5 Geräte

5.1 Allgemeines

Die notwendige Apparatur besteht aus den im Bild 1 gezeigten Komponenten, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Bei der Auswahl dieser Apparatur ist generell sicherzustellen, dass alle Teile, die mit dem Elutionsmittel oder der Probenlösung in Berührung kommen, auch bei der erhöhten Temperatur keinerlei Adsorptions-, Memory- oder Quelleffekte zeigen.

Das im Abschnitt 6 beschriebene Elutionsmittel kann bei längerem Betrieb Korrosion verursachen. Es ist daher notwendig, für alle Teile hochwertigen Stahl oder Titan zu verwenden und die einzelnen Module mit Kapillaren aus hochwertigem Stahl oder Titan miteinander zu verbinden.

5.2 Elutionsmittelversorgung

Das Vorratsgefäß für das Elutionsmittel muss 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, Vakuumentgasung) ist freigestellt, muss aber im Prüfbericht angegeben werden.

5.3 Pumpe

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

Die Flussrate der verwendeten Pumpe darf eine Abweichung von höchstens $0,1 \%$ haben.

5.4 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 exakt mit dem Volumen der Probenlösung gefüllt und anschließend restlos wieder ausgespült wird.

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

5.5 Trennsäulen

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

Das Trennmaterial besteht typischerweise aus einem durch spezielle Polymerisationsverfahren hergestellten Styrol-Divinylbenzol-Copolymer (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 verformen darf.

Neben diesen makroporösen S-DVB-Kügelchen können auch Trennmaterialien aus anderen organischen Monomerbausteinen und solche auf Basis Siliciumdioxid eingesetzt werden. Entscheidend für die Verwendung ist, dass es zu keinen adsorptiven Wechselwirkungen zwischen der Trennmaterialoberfläche und den zu untersuchenden Polymerelementen 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 Trennmaterialoberfläche kann in Einzelfällen der GPC-Trennmechanismus gestört werden. Einzelheiten über Erscheinungsformen derartiger Effekte und Hinweise auf mögliche Gegenmaßnahmen werden im Anhang C beschrieben. Sollen die Analysen solcher Proben aus verschiedenen Laboratorien miteinander verglichen werden, so sind über diese Norm hinausgehende Vereinbarungen über die Versuchsbedingungen zu treffen.

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 N je 1 m Säulenlänge nach dem Halbe-Höhen-Verfahren bestimmt (siehe Bild 2). Unter den auch für die Polymeranalysen benutzten Versuchsbedingungen werden max. 20 µl einer Lösung von Benzoesäuremethylester (Methylbenzoat), Massenkonzentration min. 5 g/l, in die Säulen injiziert (siehe Anhang A) und das resultierende Chromatogramm nach folgender Gleichung ausgewertet:

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

Dabei ist

V_e das Elutionsvolumen oder die Elutionszeit am Peakmaximum;

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

L die Länge der Säule(nkombination), in cm.

Das Resultat wird relativ angegeben als Zahl der theoretischen Böden je Meter Säulenlänge. Für eine dieser Norm entsprechende Säulenkombination müssen mindestens 15 000 theoretische Böden je Meter erreicht werden.

ANMERKUNG Bezüglich Schiefe und Tailing des Bodenzahlpeaks siehe Anhang C.

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:

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

Dabei ist

V_{e, M_x} das Elutionsvolumen, in cm^3 , für die Polymethylmethacrylat-Molmasse M_x ;

$V_{e, (10 \times M_x)}$ das Elutionsvolumen, in cm^3 , für die zehnfache Molmasse;

A_c die Säulenquerschnittsfläche (en: „cross-sectional area of the column“), in cm^2 .

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

5.6 Temperiereinrichtungen

Die Analysen werden bei 80 °C durchgeführt; dabei darf sich die Säulentemperatur während einer Analyse nicht um mehr als 1 °C ändern (siehe Anhang C). Kalibrier- und Probenanalysen sind bei derselben Temperatur auszuführen.

ANMERKUNG Die Festlegung auf 80 °C ist im Anhang C näher begründet.

5.7 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 Anhang C.

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

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

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 Anhang C.

Bei den unten angegebenen Injektionsmengen muss 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.

5.8 Datenerfassung

Die von dem Detektionssystem ausgehenden Signale werden durch ein elektronisches Datensystem erfasst; Einzelheiten siehe Abschnitt 11.

6 Reagenzien (Elutionsmittel)

Als Elutionsmittel wird eine Lösung von 5 g/l wasserfreiem Lithiumbromid LiBr in N,N-Dimethylacetamid (DMAC) [Qualität „zur Analyse“, Wassergehalt < 0,3 % (Massenanteil)] benutzt. DMAC ist hygroskopisch; das Elutionsvolumen kann für einzelne Polymere bei sonst gleichen Bedingungen vom Wassergehalt des Elutionsmittels abhängen. Der Wassergehalt des Elutionsmittels darf sich für alle Analysen einer Apparatur, die miteinander verglichen werden sollen – einschließlich der Kalibrieranalysen – um nicht mehr als 0,1 % unterscheiden.

ANMERKUNG 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.

7 Kalibrierung der Apparatur

7.1 Allgemeines

Die Kalibrierung der GPC-Apparatur erfolgt mit eng verteilten, streng linear aufgebauten Polymethylmethacrylatproben, die durch unabhängige Absolutverfahren charakterisiert wurden. Das Ergebnis ist eine Kalibrierkurve zur Auswertung der GPC-Analysen von linear aufgebauten Polymethylmethacrylatproben. Wird diese Kalibrierkurve auf Analysen von Proben anderer Zusammensetzung und Struktur angewandt, sind die Resultate als „Polymethylmethacrylat-Molmassenäquivalente“ zu bezeichnen.

ANMERKUNG Diese Bezeichnung ist analog dem häufig im englischen Sprachraum gebrauchten Ausdruck „Polystyrene equivalent molecular weight“ [1], der dann benutzt wird, wenn eine mit linear aufgebauten Polystyrol-Standards durchgeführte Kalibrierung auf Polymerproben anderer Zusammensetzung und Struktur übertragen wird.

7.2 Anforderungen an die Kalibrierstandards

ANMERKUNG 1 Die in diesem Abschnitt genannten Anforderungen an die Polymethylmethacrylat-Kalibrierstandards sind identisch mit den in DIN 55672-1 für Polystyrol-Standards geforderten Eigenschaften.

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

$M_p < 1\,000 \text{ g/mol}$	$M_w/M_n \leq 1,3$
$1\,000 \text{ g/mol} \leq M_p < 2\,000 \text{ g/mol}$	$M_w/M_n \leq 1,2$
$2\,000 \text{ g/mol} \leq M_p < 400\,000 \text{ g/mol}$	$M_w/M_n \leq 1,1$
$400\,000 \text{ g/mol} \leq M_p$	$M_w/M_n \leq 1,2$

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 über elektronische Datenerfassung mit einer Erfassungsdichte von mindestens 60 Messpunkten je Peak.

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

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

ANMERKUNG 2 Ein Beispiel für ein derartiges Datenblatt ist als Anhang B beigelegt.

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, anderenfalls ist die Probe zur Verwendung als Kalibriersubstanz ungeeignet.

Die Kalibrierstandards dürfen, soweit verfügbar, nur H-Atome als Endgruppen an den Kettenenden enthalten. 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.

7.3 Präparation der Kalibrier-Injektionslösungen

Die Kalibrierstandards werden analog 9.1 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- μ m-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 h 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

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

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 10; das dort festgelegte Injektionsvolumen gilt sowohl für Kalibrier- als auch für Probenmessungen.

7.4 Durchführung der Kalibriermessungen

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