

DIN EN ISO 16014-5

ICS 83.080.01; 71.040.50

**Kunststoffe –
Bestimmung der durchschnittlichen Molmasse und der
Molmassenverteilung von Polymeren mittels
Gelpermeationschromatographie –
Teil 5: Lichtstreuendetektionsverfahren (ISO 16014-5:2012);
Deutsche Fassung EN 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 (ISO 16014-5:2012);
German version EN ISO 16014-5:2012

Plastiques –
Détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses
moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique –
Partie 5: Méthode utilisant la détection par diffusion lumineuse (ISO 16014-5:2012);
Version allemande EN 16014-5:2012

Gesamtumfang 30 Seiten

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

Nationales Vorwort

Die Europäische Norm EN ISO 16014-5 fällt in den Zuständigkeitsbereich des Technischen Komitees CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“ (Sekretariat: DIN, Deutschland). Der ihr zugrunde liegende Internationale Norm ISO 16014-5 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ SC 5 „Physical-chemical properties“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) ausgearbeitet. Die Deutsche Norm DIN EN ISO 16014-5 fällt in den Zuständigkeitsbereich des Arbeitskreises NA 002-00-02-03 AK „Gelpermeationschromatographie“ des Arbeitsausschusses NA 002-00-02 AA „Lackrohstoffe“ im Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB).

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 472	siehe	DIN EN ISO 472
ISO 5725-1	siehe	DIN ISO 5725-1
ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 472, *Kunststoffe — Fachwörterverzeichnis*

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

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

Deutsche Fassung

Kunststoffe - Bestimmung der durchschnittlichen Molmasse und
der Molmassenverteilung von Polymeren mittels
Gelpermeationschromatographie - Teil 5:
Lichtstreuendetektionsverfahren (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 (ISO 16014-5:2012)

Plastiques - Détermination de la masse moléculaire
moyenne et de la distribution des masses moléculaires de
polymères par chromatographie d'exclusion stérique -
Partie 5: Méthode utilisant la détection par diffusion
lumineuse (ISO 16014-5:2012)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 30. Juni 2012 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN-CENELEC oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Formelzeichen	6
5 Kurzbeschreibung	6
5.1 GPC	6
5.2 Lichtstreuung	6
6 Reagenzien	6
6.1 Elutionsmittel	6
6.2 Reagenzien zur Bewertung von Trennsäulen	6
6.3 Kalibrierstandards	7
6.4 Reagenz zum Markieren des Durchflusses	7
6.5 Additive	7
7 Gerät	7
7.1 Allgemeines	7
7.2 Vorratsbehälter für Elutionsmittel	8
7.3 Pumpensystem	8
7.4 Injektor	8
7.5 Trennsäulen	8
7.6 Detektor	8
7.7 Verbindungen	9
7.8 Temperaturregelung	9
7.9 Schreiber und Plotter	9
7.10 Datenverarbeitungssystem	9
7.11 Andere Komponenten	9
8 Durchführung	9
8.1 Herstellen von Kalibrierlösungen	9
8.2 Herstellen einer Lösung zum Bestimmen des L-Punktes	9
8.3 Herstellen der Probenlösung	9
8.4 Herstellen von Lösungen für die Bewertung der Trennsäulenleistung	9
8.5 Vorbereiten des Gerätes	10
8.6 Betriebsparameter	10
8.7 Anzahl der Bestimmungen	10
9 Kalibrierung	10
9.1 Kalibrieren des Konzentrationsdetektors und des Lichtstreuendetektors	10
9.2 Signalversatz (Verzögerungsvolumen)	12
9.3 Normieren der Detektorempfindlichkeit	12
9.4 Brechungsindexinkrement	12
10 Datenaufnahme und -verarbeitung	12
10.1 Datenaufnahme	12
10.2 Auswertung von Daten und Korrektur von Chromatogrammen	12
10.3 Datenverarbeitung	13
11 Auswertung	14

11.1	Kalibrierkurve	14
11.2	Berechnung der durchschnittlichen Molmasse	16
11.3	Differentialkurve für die Verteilung der Molmasse	16
11.4	Kumulative Molekulargewichtsverteilungskurve	16
12	Präzision	16
13	Prüfbericht	17
13.1	Allgemeines	17
13.2	Gerät und Parameter der Messung	17
13.3	Kalibrierung des Systems	17
13.4	Kalibrierkurve	18
13.5	Ergebnisse	18
Anhang A (informativ) Ringversuch		19
Anhang B (informativ) Angaben zur Lichtstreuung		20
Anhang C (informativ) Kalibrierkurve bei kleinem Bereich der Molmasse		25
Literaturhinweise		27

Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 16014-5:2012) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Januar 2013, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Januar 2013 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 16014-5:2012 wurde vom CEN als EN ISO 16014-5:2012 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 16014 legt ein allgemeines Verfahren zum Bestimmen der durchschnittlichen Molmasse und der Molmassenverteilung von Polymeren durch GPC-LS, d. h. Gelpermeationschromatographie (GPC), gekoppelt mit Messung durch Lichtstreuung (LS), fest. Die durchschnittliche Molmasse und die Molmassenverteilung werden aus den Daten für die Molmasse und die Massenkonzentrationen berechnet, die kontinuierlich mit der Elutionszeit bestimmt werden. Die Molmasse bei jeder Elutionszeit wird als Absolutwert bestimmt, indem ein Detektor für die Lichtstreuung mit einem Konzentrationsdetektor kombiniert wird. Die GPC-LS wird deshalb als ein absolutes Verfahren klassifiziert.

Zur Anwendbarkeit des Verfahrens siehe ISO 16014-1:2012, Abschnitt A.1.

2 Normative Verweisungen

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

ISO 472, *Plastics — Vocabulary*

ISO 16014-1:2012, *Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 1: General principles*

ISO 16014-2, *Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 2: Universal calibration method*

ISO 16014-3:2012, *Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 3: Low-temperature method*

ISO 16014-4:2012, *Plastics — Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 4: High-temperature method*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 472 und ISO 16014-1 und die folgenden Begriffe.

3.1

Lichtstreuungsdetektion

LS-Detektion

eine Technik zum Bestimmen der Masse oder Größe von Polymermolekülen in Lösung durch Messen des Streulichtes von Polymermolekülen

3.2

Brechungsindexinkrement

dn/dc

Änderung des Brechungsindex n einer Polymerlösung als Funktion der Massenkonzentration c

ANMERKUNG 1 Er wird in der Literatur auch "spezifisches Brechungsindexinkrement" genannt.

ANMERKUNG 2 Bei der Lichtstreuung wird allgemein der Grenzwert von dn/dc bei der Konzentration Null angewendet.

3.3

L-Punkt

gemessener Datenpunkt einer niedermolekularen Verbindung auf der Kurve der Molmasse als Funktion der Elutionszeit, der zur Begründung der gewählten Polynomanpassung der Kalibrierkurve und/oder für Erstellung der Kalibrierkurve verwendet wird

ANMERKUNG Im niedermolekularen Molmassenbereich ist das LS Signal zu klein, um Molmassen zu berechnen. Deshalb ist die Messung des L-Punktes erforderlich, um für den gesamten Molmassenbereich die Kalibrierkurve zu überprüfen oder zu erstellen. Der L-Punkt wird durch Messen eines Oligomers des Polymers oder mit einer organischen Verbindung, die eine ähnliche Struktur wie das Oligomer aufweist, bestimmt.

4 Formelzeichen

R_g	Trägheitsradius eines Polymermoleküls in Lösung	nm
A_2	zweiter Virialkoeffizient eines Polymermoleküls in Lösung	cm ³ mol g ⁻²
c	Massenkonzentration eines Polymers in Lösung	g cm ⁻³
dn/dc	Brechungsindexinkrement	cm g ⁻¹
H_i	Intensität des Konzentrationsdetektorsignals bei der i -ten Elutionszeit	
$I_{LS,i}$	Intensität des Streulichtsignals bei der i -ten Elutionszeit	
V_e	eluiertes Volumen während der Datenaufnahme (Intervall)	cm ³

5 Kurzbeschreibung

5.1 GPC

Zur Gelpermeationschromatographie siehe ISO 16014-1:2012, Abschnitt 4.

5.2 Lichtstreuung

Aus GPC-Trennsäulen eluierte Polymermoleküle werden mit einem Strahl monochromatischen sichtbaren Lichts gemessen. Das von den Molekülen gestreute Licht wird kontinuierlich von einem Lichtstreuendetektor aufgenommen. Da das Eluat eine verdünnte Polymerlösung ist, ist die Intensität des gestreuten Lichts annähernd proportional dem Produkt aus Molmasse und Massenkonzentration der Polymermoleküle. Die Intensität des Streulichts, geteilt durch die Konzentration, ergibt deshalb die Molmasse zu jeder Elutionszeit. Die Werte aus Molmasse und Massenkonzentration oder Massenanteil bei jeder Elutionszeit wird zum Berechnen der Molmassenverteilung und der durchschnittlichen Molmasse des Polymers verwendet.

6 Reagenzien

6.1 Elutionsmittel

Allgemeines über Elutionsmittel siehe ISO 16014-1:2012, 5.1.

Beispiele für Elutionsmittel, die für GPC-Messungen bei Temperaturen unter und über 60 °C verwendet werden, siehe ISO 16014-3:2012, Anhang B, und ISO 16014-4:2012, Anhang B.

6.2 Reagenzien zur Bewertung von Trennsäulen

Beispiele von Verbindungen mit niedriger Molmasse zur Bewertung von Trennsäulen für Messungen bei Temperaturen unter 60 °C siehe ISO 16014-3:2012, 5.2, und für Messungen bei Temperaturen über 60 °C ISO 16014-4:2012, 5.2.

6.3 Kalibrierstandards

Da das Rayleigh-Verhältnis von Toluol und Benzol gut bekannt ist, werden diese Lösemittel zum Bestimmen der Gerätekonzante eines Lichtstreuendetektors empfohlen (Anhang B, Abschnitt B.2).

Wässrige Lösungen von Kaliumchlorid (KCl) oder Natriumchlorid (NaCl) werden zum Bestimmen der Gerätekonzante eines Brechzahl-detektors verwendet. Die Konzentrationsabhängigkeit der Brechzahldifferenz der Lösungen wird zum Berechnen der Konstante angewendet.

Eine niedermolekulare und monodisperse Polymerverbindung wird zum Bestimmen des Signalversatzes zwischen Lichtstreuungs- und Konzentrationsdetektor verwendet. Diese Verbindung kann auch zum Kalibrieren der Winkelabhängigkeit der Empfindlichkeit eines Mehrwinkel-Lichtstreuendetektors verwendet werden.

Der Trägheitsradius R_g des zur Kalibration der Detektorempfindlichkeit verwendeten Polymers sollte weniger als 10 nm betragen. Ein Trägheitsradius von weniger als 5 nm ist wünschenswert. Andere Verbindungen mit gut bekannten R_g -Werten können auch verwendet werden.

Polymerstandards werden zum Kalibrieren in Bereichen der Molmasse von 20 000 bis 50 000 verwendet.

Organische Verbindungen mit niedriger Molmasse oder Oligomere des Polymers in der zu untersuchenden Probe werden zum Bestimmen des „L-Punktes“ verwendet.

6.4 Reagenz zum Markieren des Durchflusses

Siehe ISO 16014-1:2012, 5.4.

Beispiele von Verbindungen, die als Durchfluss-Markierungssubstanzen für Messungen bei Temperaturen unter 60 °C verwendet werden, siehe ISO 16014-3:2012, 5.4, und für Messungen über 60 °C ISO 16014-4:2012, 5.4.

6.5 Additive

Siehe ISO 16014-1:2012, 5.5.

Einige Beispiele von Additiven für Messungen unter 60 °C werden in ISO 16014-3:2012, 5.5, erwähnt, solche für Messungen über 60 °C in ISO 16014-4:2012, 5.5.

7 Gerät

7.1 Allgemeines

Eine schematische Darstellung eines typischen GPC-LS-Systems wird im Bild 1 gezeigt. Diese ist ähnlich der in ISO 16014-1:2012, Bild 1, abgebildeten. Der Hauptunterschied besteht darin, dass der Lichtstreuendetektor zusätzlich zum Konzentrationsdetektor in Reihe angeordnet ist. Der Lichtstreuendetektor und der Konzentrationsdetektor können auch parallel geschaltet werden. Jede Komponente, die die für dieses Verfahren festgelegten Leistungsanforderungen erfüllt, darf verwendet werden.

Jedes im Handel erhältliche GPC-LS-System oder GPC-LS-Systeme, die im Laboratorium zusammengesetzt werden, darf/dürfen für dieses Verfahren verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie das geforderte Leistungsniveau erfüllen.