

DIN EN ISO 16014-5

ICS 83.080.01

Entwurf

Einsprüche bis 2018-05-16
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 16014-5:2012-10

**Kunststoffe –
Bestimmung der durchschnittlichen Molmasse und der
Molmassenverteilung von Polymeren mittels
Gelpermeationschromatographie –
Teil 5: Lichtstreuendetektionsverfahren (ISO/DIS 16014-5:2018);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 16014-5:2018**

Plastics –

Determination of average molecular weight and molecular weight distribution of polymers
using size-exclusion chromatography –

Part 5: Light-scattering method (ISO/DIS 16014-5:2018);

German and English version prEN ISO 16014-5:2018

Plastiques –

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

Partie 5: Méthode par diffusion lumineuse (ISO/DIS 16014-5:2018);

Version allemande et anglaise prEN ISO 16014-5:2018

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-03-16 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-
Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de,
sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nab@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im
Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-
Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB),
10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 60 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16014-5:2018) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ Unterkomitee SC 5 „Physical-chemical properties“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 002-00-02-03 AK „Gelpermeationschromatographie“ des Arbeitsausschusses NA 002-00-02 AA „Lackrohstoffe“ im DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigefügt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

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

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 16014-5:2012-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Absatz 2 in 5.2 hinzugefügt;
- b) die Norm wurde technisch und redaktionell überarbeitet sowie den geltenden Gestaltungsregeln angepasst.

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*

Kunststoffe — Bestimmung der durchschnittlichen Molmasse und der Molmassenverteilung von Polymeren mittels Gelpermeationschromatographie — Teil 5: Lichtstreuendetektionsverfahren (ISO/DIS 16014-5:2018)

Plastiques — Détermination de la masse moléculaire moyenne et de la distribution des masses moléculaires de polymères par chromatographie d'exclusion stérique — Partie 5 : Méthode par diffusion lumineuse (ISO/DIS 16014-5:2018)

Plastics — Determination of average molecular weight and molecular weight distribution of polymers using size-exclusion chromatography — Part 5: Light-scattering method (ISO/DIS 16014-5:2018)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.9d

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Formelzeichen	7
5 Kurzbeschreibung	7
5.1 GPC	7
5.2 Lichtstreuung	7
6 Reagenzien	7
6.1 Elutionsmittel	7
6.2 Reagenzien zur Bewertung von Trennsäulen	8
6.3 Kalibrierstandards	8
6.4 Reagenz zum Markieren des Durchflusses	8
6.5 Additive	8
7 Gerät	8
7.1 Allgemeines	8
7.2 Vorratsbehälter für Elutionsmittel	9
7.3 Pumpensystem	9
7.4 Injektor	9
7.5 Trennsäulen	9
7.5.1 Allgemeines	9
7.5.2 Bestimmung der Zahl der theoretischen Böden	9
7.5.3 Bestimmung des Auflösungsfaktors	9
7.5.4 Bestimmung des Asymmetriefaktors	9
7.6 Detektor	10
7.6.1 Konzentrationsdetektor	10
7.6.2 Lichtstredetektor	10
7.7 Verbindungen	10
7.8 Temperaturregelung	10
7.9 Schreiber und Plotter	10
7.10 Datenverarbeitungssystem	10
7.11 Andere Komponenten	10
8 Durchführung	10
8.1 Herstellen von Kalibrierlösungen	10
8.2 Herstellen einer Lösung zum Bestimmen des L-Punktes	11
8.3 Herstellen der Probenlösung	11
8.4 Herstellen von Lösungen für die Bewertung der Trennsäulenleistung	11
8.5 Vorbereiten des Gerätes	11
8.6 Betriebsparameter	11
8.6.1 Durchflussgeschwindigkeit	11
8.6.2 Injektionsmassen und -volumen	11
8.6.3 Trennsäulentemperatur	11
8.6.4 Detektorempfindlichkeit	11

8.7	Anzahl der Bestimmungen.....	11
9	Kalibrierung.....	12
9.1	Kalibrieren des Konzentrationsdetektors und des Lichtstreuendetektors.....	12
9.1.1	Allgemeines.....	12
9.1.2	Kalibrierverfahren A.....	12
9.1.3	Kalibrierverfahren B.....	12
9.1.4	Kalibrierverfahren C.....	13
9.2	Signalversatz (Verzögerungsvolumen).....	13
9.3	Normieren der Detektorempfindlichkeit.....	13
9.4	Brechungsindexinkrement.....	14
10	Datenaufnahme und -verarbeitung.....	14
10.1	Datenaufnahme.....	14
10.2	Auswertung von Daten und Korrektur von Chromatogrammen.....	14
10.3	Datenverarbeitung.....	14
10.3.1	Bestimmung der Basislinie.....	14
10.3.2	Bestimmung des Berechnungsbereiches.....	14
10.3.3	Berechnung der Signalintensität.....	14
10.3.4	Berechnung der Molmasse.....	14
10.3.5	Zweiter Virialkoeffizient A_2	15
11	Auswertung.....	15
11.1	Kalibrierkurve.....	15
11.1.1	Allgemeines.....	15
11.1.2	Verfahren A.....	15
11.1.3	Verfahren B.....	16
11.2	Berechnung der durchschnittlichen Molmasse.....	18
11.3	Differentialkurve für die Verteilung der Molmasse.....	18
11.4	Kumulative Molekulargewichtsverteilungskurve.....	18
12	Präzision.....	19
13	Prüfbericht.....	19
13.1	Allgemeines.....	19
13.2	Gerät und Parameter der Messung.....	19
13.3	Kalibrierung des Systems.....	19
13.4	Kalibrierkurve.....	20
13.5	Ergebnisse.....	20
Anhang A (informativ)	Ringversuch.....	21
A.1	Allgemeines.....	21
A.2	Experimentelle Bedingungen.....	21
A.3	Ergebnisse des Ringversuches.....	21
Anhang B (informativ)	Angaben zur Lichtstreuung.....	22
B.1	Prinzip der Lichtstreuung [1].....	22
B.2	Rayleigh-Verhältnis von Lösemitteln.....	23
B.3	Brechungsindexinkrement d_n/d_c	23
B.4	Verhältnis zwischen Trägheitsradius R_g und Molmasse M	25
B.5	Brechungsindex von Lösemitteln.....	26
B.6	Auswirkung des zweiten Virialkoeffizienten A_2 auf die Molmasse.....	26
Anhang C (informativ)	Kalibrierkurve bei kleinem Bereich der Molmasse.....	27
Literaturhinweise.....		29

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16014-5:2018) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61 „Plastics“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 16014-5:2012 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 16014-5:2018 wurde von CEN als prEN ISO 16014-5:2018 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Internationale Normen werden in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet.

Die Hauptaufgabe der Technischen Komitees besteht in dem Erarbeiten von Internationalen Normen. Die von den Technischen Komitees angenommenen Norm-Entwürfe werden den Mitgliedsorganisationen zur Umfrage zur Verfügung gestellt. Für eine Veröffentlichung als Internationale Norm wird eine Zustimmung von mindestens 75 % der Mitgliedsländer, die abgestimmt haben, benötigt.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 61, *Plastics*, Unterkomitee SC 5, *Physical-chemical properties* erarbeitet.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO 16014-5:2012), die technisch überarbeitet wurde.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 16014 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument 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:—, Abschnitt A.1.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 472, *Plastics — Vocabulary*

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

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

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

ISO 16014-4:—, *Plastics — Determination of average molecular weight and molecular weight 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.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: unter <http://www.iso.org/obp>

3.1 Lichtstreuungsdetektion

LS-Detektion

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

3.2 Brechungsindexinkrement

$$d_n/d_c$$

Änderung des Brechungsindex n einer Polymerlösung als Funktion der Massenkonzentration c

Anmerkung 1 zum Begriff: Er wird in der Literatur auch „spezifisches Brechungsindexinkrement“ genannt.

Anmerkung 2 zum Begriff: Bei der Lichtstreuung wird allgemein der Grenzwert von d_n/d_c bei der Konzentration null angewandt.

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 1 zum Begriff: 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	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$
c	Massenkonzentration eines Polymers in Lösung	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
d_n/d_c	Brechungsindexinkrement	$\text{cm} \cdot \text{g}^{-1}$
H_i	Intensität des Konzentrationsdetektorsignals bei der i -ten Elutionszeit	
$I_{\text{LS},i}$	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:—, Abschnitt 4.

5.2 Lichtstreuung

Aus GPC-Trennsäulen eluierte Polymermoleküle werden mit einem Strahl monochromatischen sichtbaren Lichtes 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 Lichtes annähernd proportional dem Produkt aus Molmasse und Massenkonzentration der Polymermoleküle. Die Intensität des Streulichtes, 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.

Es gibt mehrere Verbindungen mit niedriger Molmasse, die verwendet werden können, zum Beispiel Ethylenbenzol, wenn Tetrahydrofuran als Elutionsmittel verwendet wird, oder Diethylenglykol, wenn *N,N*-Dimethylformamid als Elutionsmittel verwendet wird (siehe Anhang B).

6 Reagenzien

6.1 Elutionsmittel

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

Beispiele für Elutionsmittel, die für GPC-Messungen bei Temperaturen unter und über 60 °C verwendet werden, siehe ISO 16014-3:—, Anhang B, und ISO 16014-4:—, 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:—, 5.2, und für Messungen bei Temperaturen über 60 °C ISO 16014-4:—, 5.2.

6.3 Kalibrierstandards

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

Wässrige Lösungen von Kaliumchlorid (KCl) oder Natriumchlorid (NaCl) werden zum Bestimmen der Gerätekonstante eines Brechungsindexdetektors verwendet. Die Konzentrationsabhängigkeit der Brechungsindexdifferenz 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 darf 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 dürfen gleichfalls 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

Nach ISO 16014-1:—, 5.4.

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

6.5 Additive

Nach ISO 16014-1:—, 5.5.

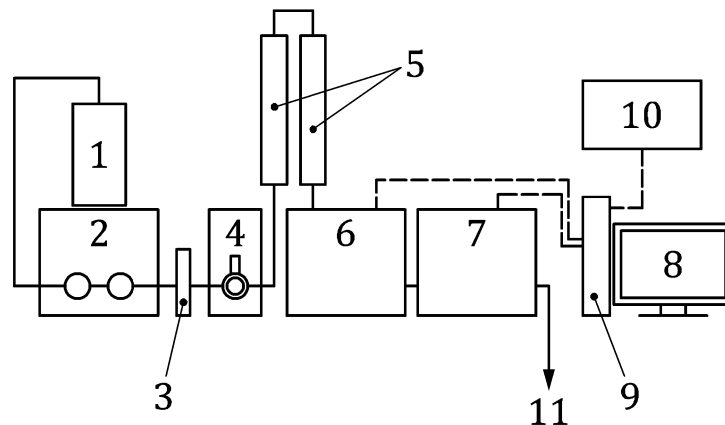
Einige Beispiele von Additiven für Messungen unter 60 °C werden in ISO 16014-3:—, 5.5, erwähnt, solche für Messungen über 60 °C in ISO 16014-4:—, 5.5.

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:—, Bild 1, abgebildeten. Der Hauptunterschied besteht darin, dass der Lichtstreuendetektor zusätzlich zum Konzentrationsdetektor in Reihe angeordnet ist. Lichtstreuendetektor und Konzentrationsdetektor dürfen 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.



Legende

1	Vorratsbehälter für Elutionsmittel	5	Trennsäulen	9	Computer
2	Pumpe	6	Lichtstreuendetektor	10	Drucker
3	Inline-Filter	7	Konzentrationsdetektor	11	zum Abfluss
4	Injektor	8	Display (Anzeige)		

Bild 1 — Typische schematische Darstellung eines GPC-LS-Systems

7.2 Vorratsbehälter für Elutionsmittel

Nach ISO 16014-1:—, 6.2 und ISO 16014-3:—, 6.2.

7.3 Pumpensystem

Nach ISO 16014-1:—, 6.3 und ISO 16014-3:—, 6.3.

7.4 Injektor

Nach ISO 16014-1:—, 6.4 und ISO 16014-3:—, 6.4.

7.5 Trennsäulen

7.5.1 Allgemeines

Nach ISO 16014-1:—, 6.5.1, ISO 16014-3:—, 6.5 und ISO 16014-4:—, 6.5.

7.5.2 Bestimmung der Zahl der theoretischen Böden

Nach ISO 16014-1:—, 6.5.2.

7.5.3 Bestimmung des Auflösungsfaktors

Nach ISO 16014-1:—, 6.5.3.

7.5.4 Bestimmung des Asymmetriefaktors

Nach ISO 16014-1:—, 6.5.4.

7.6 Detektor

7.6.1 Konzentrationsdetektor

Nach ISO 16014-1:—, 6.6.

7.6.2 Lichtstreudetektor

Der Detektor muss die Intensität des Streulichtes, das von dem Elutionsmittel aus den Trennsäulen abgegeben wird, kontinuierlich aufzeichnen. Im Handel erhältliche Lichtstreudetektoren, die verwendet werden dürfen, schließen Detektoren, die bei einem sehr kleinen Winkel arbeiten, sowie Detektoren mit zwei oder mehr Winkeln ein.

Um Bandenverbreiterung des Chromatogramms zu vermeiden, sollte das Volumen der Durchflusszelle so klein wie möglich sein.

7.7 Verbindungen

Nach ISO 16014-1:—, 6.7.

7.8 Temperaturregelung

Nach ISO 16014-1:—, 6.8.

7.9 Schreiber und Plotter

Nach ISO 16014-1:—, 6.9.

7.10 Datenverarbeitungssystem

Nach ISO 16014-1:—, 6.10.

7.11 Andere Komponenten

Nach ISO 16014-1:—, 6.11.

Ein Inline-Filter ist erforderlich, um suspendierte Teilchen zu entfernen, die Rauschen (kurze, steile Schreiberausschläge) beim Ausgangssignal des Lichtstreudetektors verursachen können.

8 Durchführung

8.1 Herstellen von Kalibrierlösungen

Eine monodisperse Polymerlösung zum Bestimmen des Verzögerungsvolumens zwischen den beiden Detektoren wird hergestellt. Die Konzentration der Lösung muss so sein, dass es im LS- und Konzentrationsdetektor eine ausreichende Signalintensität für die Datenauswertung gibt. Bei Polymerlösungen kann die im Folgenden beschriebene Probenherstellung angewendet werden. Die typische Konzentration des Polymers ist 5 mg/ml bis 10 mg/ml bei Polymeren mit niedriger Molmasse.

Diese Polymerlösungen dürfen gleichfalls zum Korrigieren oder Normieren der Empfindlichkeit von Lichtstreudetektoren verwendet werden.

8.2 Herstellen einer Lösung zum Bestimmen des L-Punktes

Falls erforderlich, darf eine Lösung zum Bestimmen des L-Punktes hergestellt werden, indem geeignete Oligomere oder niedermolekulare Verbindungen in einem geeigneten Lösemittel gelöst werden. Die Konzentration der Lösung darf etwa 1 mg/ml bis 5 mg/ml betragen.

8.3 Herstellen der Probenlösung

Nach ISO 16014-3:—, 7.2, für Messungen unter 60 °C, und ISO 16014-4:—, 7.2, für Messungen über 60 °C.

8.4 Herstellen von Lösungen für die Bewertung der Trennsäulenleistung

Nach ISO 16014-3:—, 7.3.

8.5 Vorbereiten des Gerätes

Nach ISO 16014-3:—, 7.4.

8.6 Betriebsparameter

8.6.1 Durchflussgeschwindigkeit

Nach ISO 16014-3:—, 7.5.1.

8.6.2 Injektionsmassen und -volumen

Nach ISO 16014-3:—, 7.5.2.

8.6.3 Trennsäulentemperatur

Nach ISO 16014-3:—, 7.5.3.

8.6.4 Detektorempfindlichkeit

Die Intensität des Signals hängt ab von der Menge der injizierten Probe, vom spezifischen Brechungsindexinkrement d_n/d_c des Brechungsindexdetektors, von der Extinktion je Masseneinheit der Konzentration bei einem UV-Detektor und von der durchschnittlichen Molmasse der Probe bei einem Lichtstreuendetektor. Die Detektorempfindlichkeit muss so eingestellt werden, dass ein starkes Peaksignal für die Probe erhalten wird, um eine korrekte Handhabung der Daten sicherzustellen.

Das lineare Verhältnis zwischen der Konzentration des gelösten Stoffes und der Peakhöhe muss beibehalten werden, indem die Empfindlichkeitseinstellung gleich gehalten wird. Empfohlene Empfindlichkeiten sind um 1×10^{-5} bis 9×10^{-4} RI-Einheiten bei vollem Skalenausschlag für einen Brechungsindexdetektor und etwa 0,1 bis 0,9 Extinktionseinheiten bei vollem Skalenausschlag für einen UV-Detektor.

8.7 Anzahl der Bestimmungen

Nach ISO 16014-3:—, 7.6.

9 Kalibrierung

9.1 Kalibrieren des Konzentrationsdetektors und des Lichtstreuendetektors

9.1.1 Allgemeines

Da es sich bei GPC-LS um ein absolutes Verfahren handelt, müssen Konzentrations- und Lichtstreuendetektoren ordnungsgemäß kalibriert werden, damit sie das richtige Rayleigh-Verhältnis und die Massenkonzentration bei jeder Elutionszeit ergeben. Wird ein Brechungsindexdetektor als Konzentrationsdetektor verwendet, müssen die Kalibrationskonstanten des Brechungsindexdetektors und des Lichtstreuendetektors nach einem der folgenden drei Kalibrierverfahren, beschrieben in 9.1.2, 9.1.3 und 9.1.4, bestimmt werden. Wird ein anderer Typ Konzentrationsdetektor verwendet, z. B. Detektoren für UV/sichtbares Licht oder Infrarotstrahlung, müssen die Kalibrationskonstanten für den Konzentrationsdetektor und Lichtstreuendetektor den in 9.1.3 oder in 9.1.4 beschriebenen Verfahren bestimmt werden. Es sollte auch beachtet werden, dass die relative Unsicherheit der Kalibrationskonstanten direkt proportional zu der Molmasse bei jeder Elutionszeit oder den durchschnittlichen Molmassen ist.

9.1.2 Kalibrierverfahren A

In diesem Verfahren wird die Kalibrationskonstante k_{RI} des Brechungsindexdetektors mittels nachfolgender Gleichung berechnet, wofür das Ausgangssignal I_{RI} des Detektors für eine oder mehrere Standardlösung(en), z. B. eine wässrige NaCl-Lösung mit bekanntem d_n/d_c und bekannter Konzentration bestimmt werden muss:

$$k_{RI} = \frac{d_n}{d_c} \times (c/I_{RI}) \quad (1)$$

Die Kalibrationskonstante des Lichtstreuendetektors wird aus dem Verhältnis des Ausgangssignals des Detektors für eine Kalibrierprobe zu ihrem Rayleigh-Verhältnis bestimmt. Reines gefiltertes Toluol wird oft als Kalibrierprobe verwendet, da sein Rayleigh-Verhältnis gut ist und ein starkes Streusignal gibt.

Wenn die Konstante k_{RI} einmal bestimmt wurde, kann die Massenkonzentration c_i bei der i -ten Elutionszeit nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$c_i = \frac{k_{RI}}{(d_n/d_c)} H_i \quad (2)$$

Dabei ist

H_i die Signalintensität des Brechungsindexdetektors.

9.1.3 Kalibrierverfahren B

In diesem Verfahren wird die Kalibrierkonstante des Konzentrationsdetektors aus dem Detektorsignal der injizierten Gesamtmasse m_{Tot} einer Polymerprobe mit bekanntem d_n/d_c z. B. einer Lösung von Polystyrol in THF, unter Verwendung folgender Gleichung bestimmt:

$$k_{RI} = \frac{m_{Tot}}{V_e} (d_n/d_c) \frac{1}{\sum_i H_i} \quad (3)$$

Dabei ist

H_i die Signalintensität des Konzentrationsdetektors;

V_e das Elutionsvolumen.

Es ist darauf zu achten, dass eine konstante Durchflussgeschwindigkeit während der Kalibrierung und den Messungen der Probe sichergestellt wird. Bei diesem Verfahren muss die injizierte Masse vollständig aus den Trennsäulen eluiert sein.

Die Kalibrationskonstante für die Lichtstreuung wird nach dem gleichen Verfahren bestimmt, wie in dem in 9.1.2 beschriebenen Verfahren (Kalibrierverfahren A).

9.1.4 Kalibrierverfahren C

In diesem Verfahren werden die GPC-Chromatogramme sowohl für die Lichtstreuung als auch für die Konzentration einer Standard-Polymerlösung mit bekannten M_w und d_n/d_c aufgenommen. Eine kombinierte Kalibrationskonstante k_c wird nach folgender Gleichung berechnet:

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

Dabei ist

$I_{LS,i}$ die Intensität des Signals eines Lichtstredetektors für die Lichtstreuung.

Die durchschnittliche Molmasse M_i bei der i -ten Elutionszeit kann mit dieser Konstante unter Verwendung folgender Gleichung direkt bestimmt werden:

$$M_i = \frac{k_c}{(d_n/d_c)} \frac{I_{LS,i}}{H_i} \quad (5)$$

Im Falle eines Zweiwinkel-Lichtstredetektors ist es möglich, zum Bestimmen der Molmasse die Winkelabhängigkeit zu korrigieren. In diesem Fall kann die Kalibrationskonstante k_c des Konzentrationsdetektors berechnet werden nach:

$$k_c = \frac{A_p V_e}{(d_n/d_c) c V_i} \quad (6)$$

Dabei ist

A_p die gesamte Peakfläche;

c die Massenkonzentration der injizierten Probenlösung;

V_i das injizierte Volumen;

V_e das Elutionsvolumen.

9.2 Signalversatz (Verzögerungsvolumen)

Der Signalversatz zwischen zwei Detektoren wird bestimmt, indem das Peakmaximum des Lichtstreuungs-Chromatogramms an das des Konzentrations-Chromatogramms angeglichen wird. Falls das Volumen der Verbindungskapillare beider Detektoren verändert wird, muss das Verzögerungsvolumen erneut bestimmt werden.

9.3 Normieren der Detektorempfindlichkeit

Bei einem Mehrwinkel-Lichtstredetektor muss die Empfindlichkeit des Detektors bei unterschiedlichen Winkeln aus jedem Ausgangssignal bestimmt werden, um sicherzustellen, dass sich der gleiche Wert des

Rayleigh-Verhältnisses bei identischer Lichtstreuungsintensität ergibt. Dazu wird die in 6.3 festgelegte Probenlösung injiziert und das Ausgangssignal jedes Detektors aufgezeichnet. Das Ausgangssignal jedes Detektors wird auf einen Standarddetektor normiert. Hierfür wird oft eine Detektoreinstellung von 90° gewählt.

9.4 Brechungsindexinkrement

Bei GPC-LS-Messungen mit Lichtstreuungs- und Brechungsindexdetektoren wird der Wert des Brechungsindexinkrements d_n/d_c benötigt, um die absolute Molmasse zu bestimmen. Der d_n/d_c -Wert kann durch Messen oder aus der Literatur erhalten werden (siehe Anhang B, Abschnitt B.3).

In dieser ISO-Norm müssen experimentelle Parameter wie d_n/d_c -Wert, Typ des verwendeten Brechungsindexdetektors, Wellenlänge, Lösemittel, Temperatur und angewendetes Verfahren zum Berechnen von d_n/d_c angegeben werden. Wenn der d_n/d_c -Wert einer Polymerprobe durch Verwendung eines Referenzmaterials mit bekanntem d_n/d_c -Wert bestimmt wird, muss das Berechnungsverfahren zum Bestimmen der Molmasse der Polymerprobe angegeben werden.

10 Datenaufnahme und -verarbeitung

10.1 Datenaufnahme

Nach ISO 16014-1:—, 8.1.

10.2 Auswertung von Daten und Korrektur von Chromatogrammen

Nach ISO 16014-1:—, 8.2.

10.3 Datenverarbeitung

10.3.1 Bestimmung der Basislinie

Für Konzentrationschromatogramme, siehe ISO 16014-1:—, 8.3.1. Die Basislinie für LS-Chromatogramme ist als eine gerade Linie, beginnend kurz vor dem Peak bis kurz nach dem Peak, anzunehmen.

10.3.2 Bestimmung des Berechnungsbereiches

Für Konzentrationschromatogramme, siehe ISO 16014-1:—, 8.3.2. Der Auswertebereich für LS-Chromatogramme muss derselbe wie der in 10.3.1 beschriebene sein.

10.3.3 Berechnung der Signalintensität

Nach Bestimmung der Basislinie und des Auswertebereiches (siehe 10.3.1 und 10.3.2), wird die Signalintensität H_i des GPC-Konzentrationschromatogramms und die Signalintensität $I_{LS,i}$ des LS-Chromatogramms bei der i -ten Elutionszeit der Polymerprobe berechnet.

10.3.4 Berechnung der Molmasse

Berechne die Molmasse M_i an der i -ten Elutionszeit unter Verwendung von H_i , $I_{LS,i}$, der Probenkonzentration, des Injektionsvolumens, der Flussrate, der Gerätekalibrationskonstante, dem Brechungsindexinkrement d_n/d_c , dem Brechungsindex des Eluenten usw.

Wenn Kalibrierverfahren A oder B verwendet wurde (siehe 9.1.2 und 9.1.3), darf M_i nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$M_i = Kc\Delta R_\theta \quad (7)$$

Dabei ist

ΔR_θ das Rayleighverhältnis (siehe Anhang B), welches mittels $I_{LS,i}$ und der Kalibrationskonstante für den Lichtstredetektor berechnet wurde;

K die optische Konstante, die wie folgt definiert ist:

$$K = \frac{4\pi^2 n^2 (d_n/d_c)^2}{\lambda_0^4 N_A} \quad (8)$$

Dabei ist

n der Brechungsindex des Eluenten;

λ_0 die Wellenlänge des einfallenden Lichtes in einem Vakuum;

N_A die Avogadrokonstante.

Auf Grund der Änderung der Dichte oder des Volumens des Eluenten müssen im Fall von Hochtemperaturbestimmungen alle Werte wie Probenkonzentration, Injektionsvolumen, Flussrate, Detektorkalibrationskonstante, Brechungsindexinkrement d_n/d_c und der Brechungsindex des Eluents korrigiert oder bei der entsprechenden Versuchstemperatur bestimmt werden.

10.3.5 Zweiter Virialkoeffizient A_2

Zur Bestimmung der Molmasse bei jeder Elutionszeit sollte der zweite Virialkoeffizient A_2 berücksichtigt werden (Anhang B, Abschnitt B.1). Da jedoch die Korrektur für A_2 oft unbedeutend ist, wird die Berechnung mit A_2 nicht gefordert. Wenn A_2 zum Bestimmen der Molmasse verwendet wird, ist der Wert A_2 anzugeben.

11 Auswertung

11.1 Kalibrierkurve

11.1.1 Allgemeines

Zum Berechnen der durchschnittlichen Molmasse und der Verteilung der Molmasse eines der folgenden beiden Verfahren zum Konstruieren der Kalibrierkurve oder der Molmasse als Funktion der Elutionszeit wählen. Das eine Verfahren ist ein einfaches Berechnungsverfahren, während das andere ein ausführlicheres und präzises Berechnungsverfahren darstellt.

11.1.2 Verfahren A

Die Molmasse M_i bei der i -ten Elutionszeit aus den Ergebnissen der GPC-Konzentrations- und LS-Chromatogramme berechnen. Falls wünschenswert oder gefordert, eine Kalibrierkurve für die Molmasse als Funktion der Elutionszeit mittels Berechnung der kleinsten Fehlerquadrate (siehe ISO 16014-1:—, 9.1) konstruieren. Mit der Kalibrierkurve und dem GPC-Konzentrations-Chromatogramm wird der Zahlenmittelwert M_n und der Gewichtsmittelwert M_w berechnet, wie in ISO 16014-1:—, 9.2, beschrieben. Wenn die Polydispersität M_w/M_n gleich oder kleiner als 1,2 ist, nur den Gewichtsmittelwert M_w berechnen und angeben. Wenn M_w/M_n größer als 1,2 ist, beide Mittelwerte und die Molekulargewichtsverteilung berechnen und diese zusammen mit der verwendeten Kalibrierkurve sowie den GPC- und LS-Chromatogrammen angeben.

11.1.3 Verfahren B

Die Molmasse M_i bei der i -ten Elutionszeit aus den Ergebnissen der GPC-Konzentrations- und LS-Chromatogramme berechnen. Eine Kalibrierkurve für die Molmasse als Funktion der Elutionszeit mittels Berechnung der kleinsten Fehlerquadrate konstruieren. Wenn der Polydispersitätsindex M_w/M_n gleich oder kleiner als 1,2 ist, nur den Gewichtsmittelwert M_w berechnen und angeben.

Wenn M_w/M_n größer als 1,2 ist, prüfen, ob der L-Punkt auf der Kalibrierkurve liegt oder nicht. Wenn der L-Punkt auf der Kalibrierkurve liegt, Molmassenmittelwerte und die Molekulargewichtsverteilung berechnen und diese zusammen mit der verwendeten Kalibrierkurve, der Abweichung des L-Punktes von der Kalibrierkurve sowie den GPC- und LS-Chromatogrammen angeben.

ANMERKUNG Die Bestimmung des L-Punktes wird durch Messen von Oligomeren der Polymerprobe oder einer organischen Verbindung mit ähnlicher chemischer Struktur durchgeführt.

Wenn der L-Punkt nicht auf der Kalibrierkurve liegt, eine universelle Kalibrierkurve durch Messen von Standards erstellen, wie in ISO 16014-2 beschrieben. Wenn der L-Punkt auf der Kalibrierkurve liegt, Molmassenmittelwerte und die Molekulargewichtsverteilung berechnen und diese zusammen mit der verwendeten Kalibrierkurve, der Abweichung des L-Punktes von der Kalibrierkurve sowie den GPC- und LS-Chromatogrammen angeben.

Wenn der L-Punkt nicht auf der universellen Kalibrierkurve liegt, eine andere Kalibrierkurve konstruieren, die den L-Punkt einschließt. Mit dieser Kalibrierkurve die Molmassenmittelwerte und die Molmassenverteilung berechnen und diese zusammen mit der verwendeten Kalibrierkurve, der Abweichung des L-Punktes von der Kalibrierkurve sowie den GPC- und LS-Chromatogrammen angeben.

ANMERKUNG In diesem Fall kann die universelle Kalibrierkurve ohne Anwendung der Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung konstruiert werden, weil die Molmassen des Probenpolymers und der Standards für die Molmasse bei der gleichen Elutionszeit bekannt sind.

Diese beiden Möglichkeiten sind als Flussdiagramme in den Bildern 2 und 3 beschrieben.