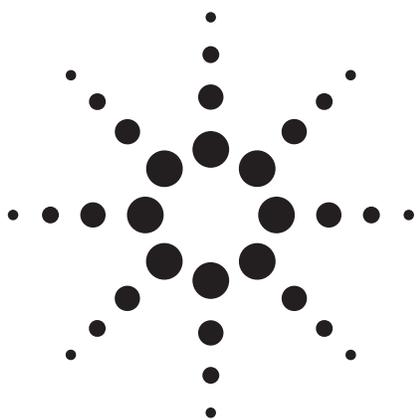


测定 GPC-SEC 分析数据日内和日间精密度应用



作者

Heinz Goetz

摘要

由 GPC-SEC 测得的 M_n 和 M_w 分子量的日内和日间精密度数据在过去的几年里明显提高。这篇应用报告描述了现在采用最先进的设备，在日内和日间精密度测定方面到达的可能程度。选择了典型的用有机洗脱剂的 GPC 条件，获得实际数据。

前言

自从二十世纪六十年代后期 GPC-SEC 问世以来，GPC-SEC 得到的分子量数据的精密度一直被高分子化学家所关注。由于采用 y-轴上分子量的对数与 x-轴上的线性洗脱体积（保留时间）的特殊的校正方法，洗脱体积的偏差将会对分子量数据的精密度产生指数级的影响。因此，相比于其它的 HPLC 模式，对硬件的要求格外严格。

装置

Agilent 1100 GPC-SEC 系统，包括以下模块：

- Agilent 1100 系列的真空脱气装置，以保证流动相脱气充分
- Agilent 1100 系列的大溶剂柜等度泵
- Agilent 1100 系列的具有单阀设计的自动进样器
- Agilent 1100 系列的柱温箱，以保证柱温度的精度
- Agilent 1100 系列的配有自动循环阀的示差折光检测器
- 安捷伦化学工作站及 GPC-SEC 数据处理软件

结果与讨论

表 1 显示了流量的波动对聚苯乙烯样品分子量测定的严重影响。系统的流量设定为 1.0 mL/min。当分析样品的流量正好为该值时，分子量的测定值为 35400。表 1 表明了当流量的偏差为 +0.60% 或 +1.30% 时，分子量偏差为 11%，甚至达 23.6%。在校正样品和分析样品运行时的柱温稳定性也很重要。如果柱室的温度不能恒定，如温度改变 4℃，将造成 2.6% 的分子量测定偏差。硬件和软件参数对分子量测定精密度的影响在参考文献 4 和 5 已有讨论。



表 1. 流量的波动对 M_w 测定值的影响

流量 [mL/min]	流量偏离 [%]	M_w	M_w 偏差 [%]
1.013	+1.30	43400	+23.6
1.006	+0.60	39300	+11.0
1.00	0	35400	-
0.992	-0.80	31100	-12.2
0.985	-1.50	27700	-21.80

如前所述，保留时间（洗脱体积）的日内和日间精密度良好是基本前提。为测定保留时间的精密度，在 20 天内，每天自动进样聚苯乙烯丙烯腈。图 1 为保留时间与运行次数的关系图。表 2 为计算的保留时间， M_n 和 M_w 的相对标准偏差。从第 1 天，到第 20 天，日内精密度良好，偏差为 0.06 9%。日间精密度偏差，除第 1 天，第 2 天，第 15 天外，在 0.05% 以下，这三天的

偏差也在 0.08% 以下。图 2 给出了聚苯乙烯丙烯腈分析的偏差。这是第 1, 5, 10 和 20 天数据的覆盖图。显示了从第 1 天至第 20 天所有进样后的相对标准偏差。需要指出的是这些好的数据几乎考虑了从第 1 天到第 20 天的所有分析数据。只有约 10 个数据被剔除了。例如，这些是由小瓶安装不正确所导致的偏离点。

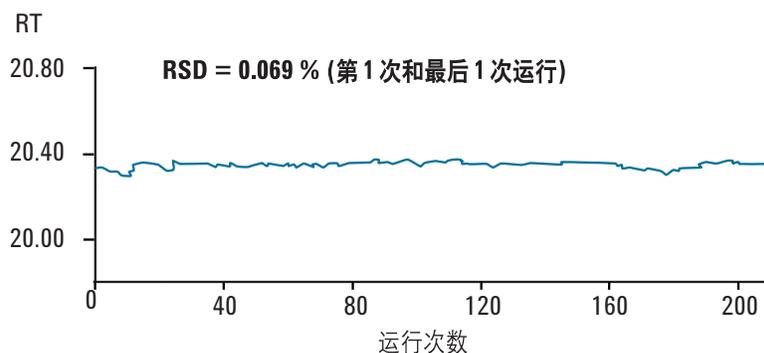


图 1. 20 天内，聚苯乙烯丙烯腈共聚物保留时间在日内和日间精密度

表 2. 计算的保留时间， M_n 和 M_w 的相对标准偏差

Day	% RSD retention time	% RSD for M_n	% RSD for M_w
1	0.071	1.16	1.12
2	0.075	1.43	0.78
3	0.020	0.92	0.72
4	0.032	0.82	0.83
5	0.030	1.18	0.97
6	0.038	0.95	0.78
7	0.037	1.13	1.08
8	0.030	0.58	0.81
9	0.043	0.91	0.66
10	0.025	0.73	0.32
11	0.022	1.43	0.43
12	0.021	0.81	0.35
13	0.016	0.89	0.59
14	0.029	0.88	1.19
15	0.065	1.08	1.27
16	0.002	0.68	0.70
17	0.045	0.99	0.85
18	0.038	0.94	0.78
19	0.041	0.95	0.80
20	0.009	0.70	0.71
Average %RSD per day	0.035	0.96	0.78

图 2 所有聚苯乙烯丙烯腈样品第 1, 5, 10, 20 天分析数据的覆盖图。20 天分析数据的缩放图在右下角。

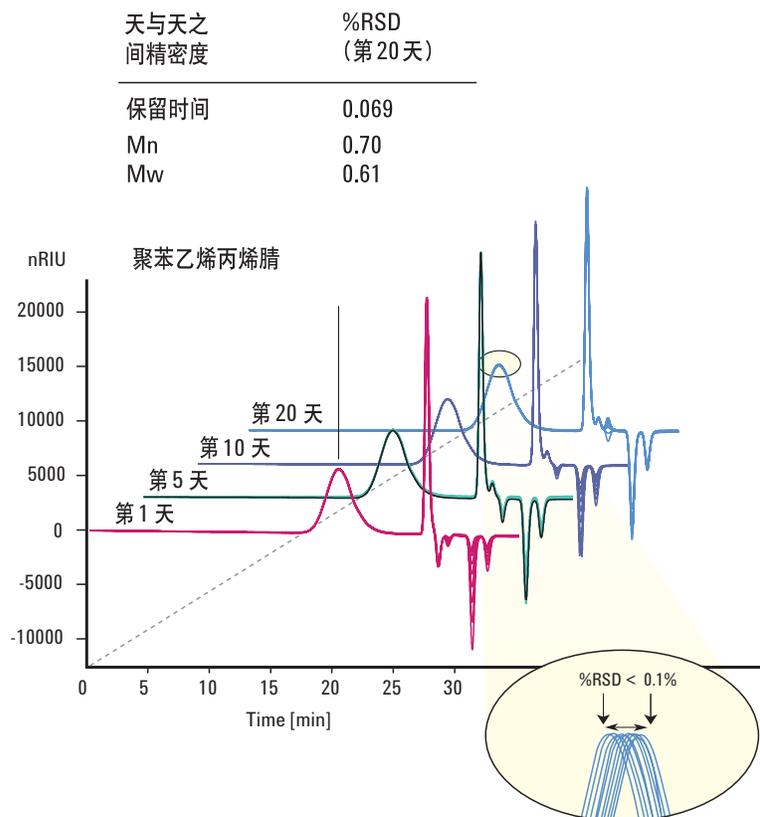


图 2. 所有聚苯乙烯丙烯腈样品第 1, 5, 10, 20 天分析数据的覆盖图。20 天分析数据的缩放图在右下角

结论

由 GPC-SEC 测得的 M_n and M_w 分子量的日内和日间精密度近年来明显提高。采用 Agilent 1100 系列的 GPC-SEC 系统，日内和日间的 M_n 和 M_w 精密度数据，在 20 天内计算的偏差小于 1.5%。用四氢呋喃作为洗脱剂，可完全自动分析宽分子量分布的高聚物。这些结果主要基于：

- HPLC 泵在一天内和天与天之间的稳定性优于 0.1 % (基于高聚物的保留时间)

- 柱温箱温度控制的精密度优于 0.5°C
- 分析之后的自动洗脱循环，可得到好的系统条件
- 低噪音的 ($\pm 2.5 \times 10^{-9}$ RIU)*和低漂移 (200×10^{-9} RIU/h)* 的示差折光检测器，可得到正确的可重复的基线和积分窗口设定参数
- 易用的，可重复性积分的和具有运算法则的软件，适用于较宽的高聚物峰

- 全自动分析功能减少了人为误差。良好的精密度数据由于减少了耗时的再校正，不但提高了结果的重复性，也提高了效率

* 根据 ASTM E-1303-95 “用于液相色谱示差折光检测器的实例”。参考条件：响应时间 4 s, 35 °C, 1 ml/min 水, 限流毛细管

参考文献

1. S. Pokorny in "Steric Exclusion Liquid Chromatography of Polymers", Editor J. Janca, *Chromatographic Science Series*, Vol. 25, M. Dekker, Inc., New York and Basel, **1984**
2. T. Nakajima, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 3089, **1971**
3. G. Samay, L. Fuzes, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 68, 185, **1980**
4. R. Bruessau, *Macromol. Symp.* 110, 15-32, **1996**
5. H. Goetz, H. Schulenberg-Schell, *Int. Journal of Polymer Analysis and Characterization* (accepted for publication) "Investigation on Intra-and interday Precision of Molecular Weight Data Determined by GPC", **2001**

*Heinz Goetz is an application chemist based at
Agilent
Technologies, Waldbronn,
Germany.*

安捷伦科技公司对本材料可能存在的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题不负任何责任。

本资料中的信息，如有改变，恕不另行通知。

安捷伦科技公司版权所有©, 2000

2000年11月中国印刷
出版号: 5988-0109CHCN