



جمهوری اسلامی ایران

Islamic Republic of Iran

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

Institute of Standards and Industrial Research of Iran



استاندارد ملی ایران

۸۵۰۶

چاپ اول

ISIRI

8506

1st.edition

پلیمرها-پلاستیک‌ها- تعیین متوسط وزنی وزن مولکولی
و توزیع وزن مولکولی- کروماتوگرافی ژل تراوایی
روش آزمون

Polymers – Plastics-Determination of
average molecular mass and molecular
using gel mass distribution
chromatography-Test Method

آشنایی با مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب قانون، تنها مرجع رسمی کشور است که عهده دار وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) میباشد.

تدوین استاندارد در رشته های مختلف توسط کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان مؤسسه، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط با موضوع صورت میگیرد. سعی بر این است که استانداردهای ملی، در جهت مطلوبیت ها و مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فنی و فن آوری حاصل از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع شامل: تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، بازرگانان، مراکز علمی و تخصصی و نهادها و سازمانهای دولتی باشد. پیش نویس استانداردهای ملی جهت نظرخواهی برای مراجع ذینفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال میشود و پس از دریافت نظرات و پیشنهادات در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که توسط مؤسسات و سازمانهای علاقمند و ذیصلاح و با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می شود نیز پس از طرح و بررسی در کمیته ملی مربوط و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی چاپ و منتشر می گردد. بدین ترتیب استانداردهایی ملی تلقی می شود که بر اساس مفاد مندرج در استاندارد ملی شماره ((۵)) تدوین و در کمیته ملی مربوط که توسط مؤسسه تشکیل میگردد به تصویب رسیده باشد.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد میباشد که در تدوین استانداردهای ملی ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندیهای خاص کشور، از آخرین پیشرفتهای علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی استفاده می نماید.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون به منظور حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردها را با تصویب شورای عالی استاندارد اجباری نماید. مؤسسه می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه بندی آنرا اجباری نماید.

همچنین بمنظور اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمانها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و گواهی کنندگان سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاهها و کالیبره کنندگان وسایل سنجش، مؤسسه استاندارد اینگونه سازمانها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران مورد ارزیابی قرار داده و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آنها اعطا نموده و بر عملکرد آنها نظارت می نماید. ترویج سیستم بین المللی یکاها، کالیبراسیون وسایل سنجش تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی از دیگر وظایف این مؤسسه می باشد.

نشانی مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران : کرج - شهر صنعتی، صندوق پستی ۱۶۳-۳۱۵۸۵

دفتر مرکزی : تهران - ضلع جنوبی میدان ونک - صندوق پستی : ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵

تلفن مؤسسه در کرج: ۰۲۶۱-۲۸۰۶۰۳۱-۸

تلفن مؤسسه در تهران: ۰۲۱-۸۸۷۹۴۶۱-۵

دورنگار: کرج ۰۲۶۱-۲۸۰۸۱۱۴ - تهران ۰۲۱-۸۸۸۷۰۸۰-۸۸۸۷۱۰۳

بخش فروش - تلفن: ۰۲۶۱-۲۸۰۷۰۴۵ - دورنگار: ۰۲۶۱-۲۸۰۷۰۴۵

پیام نگار: Standard @ isiri.or.ir

بهاء ۳۳۷۵ ریال

- Headquarters:** Institute Of Standards And Industrial Research Of Iran
P.O.Box : 31585-163 Karaj – IRAN
Tel (Karaj): 0098 (261) 2806031-8
Fax (Karaj): 0098 (261) 2808114
Central Office: Southern corner of Vanak square, Tehran
P.O.Box : 14155-6139 Tehran-IRAN
Tel (Tehran): 0098 21 8879461-5
Fax (Tehran): 0098 21 8887080, 8887103
Email: Standard @ isiri.or.ir
Price: 3375 RLS

کمیسیون استاندارد « پلیمرها - تعیین متوسط وزنی و وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی -

کروماتوگرافی ژل تراوایی - روش آزمون»

سمت یا نمایندگی

رئیس

۲-۶

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

میرمحمد صادقی، گیتی

(دکتری مهندسی پلیمر)

اعضاء

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

آهنی کمانگر، شیدا

(فوق لیسانس شیمی تجزیه)

دانشگاه آزاد اسلامی تهران

توکلی طرقي، پروانه

(فوق لیسانس شیمی فیزیک)

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

شکراللهی، فاطمه

(فوق لیسانس مهندسی پلیمر)

اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی مازندارن

طبری نیا، فرزانه

(فوق لیسانس شیمی فیزیک)

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

عسکری، فهیمه

(فوق لیسانس مهندسی پلیمر)

فرهمنند، فرهید

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

(فوق لیسانس شیمی تجزیه)

کیمیایی، سیمین

وزارت صنایع و معادن

(لیسانس شیمی)

نوحی لنگرودی، ساناز

اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان مازندران

(لیسانس شیمی محض)

ویسه، مهدی

رئیس آزمایشگاه شرکت پلاسکوکارسایپا

(فوق لیسانس شیمی)

دبیر

میری قلعه سری، سیده عظمت

اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان مازندران

(لیسانس مهندسی پلیمر)

اعضای چهارصد و سیزدهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد شیمیایی و پلیمر

مورخه ۱۱/۹/۱۳۸۵

سمت یا نمایندگی

رئیس

۳-۶

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

میرمحمد صادقی، گیتی

(دکتری مهندسی پلیمر)

اعضاء

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

ابراهیم، الهام

(لیسانس شیمی)

نماینده رییس موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

اکبری حقیقی، کریم

(لیسانس شیمی)

سازمان حفاظت محیط زیست

دارابی، المیرا

(لیسانس)

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

طلوعی، شهره

(لیسانس مهندسی پلیمر)

شرکت ایران یاسا تایر

عالی، علی

(لیسانس شیمی)

کارشناس مسئول پلیمر وزارت صنایع

کیمیایی، سیمین

(لیسانس شیمی)

شرکت الپا آبادان

محمدی، علی

(لیسانس مهندسی شیمی)

اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان خوزستان

مرادی، نادر

(لیسانس شیمی)

شرکت ایران تایر

ملکی، حسن

(لیسانس شیمی)

شرکت آذین خودرو

منصور روستا، علی

(لیسانس مهندسی پلیمر)

کمک کارشناس - دفتر تدوین

مهدوی، آذر

اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان مازندران

میری قلعه سری، سیده عظمت

(لیسانس مهندسی پلیمر)

اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی استان مازندران

نوحی لنگرودی، ساناز

(لیسانس شیمی محض)

رئیس آزمایشگاه شرکت پلاسکو کارسایپا

ویسه، مهدی

(فوق لیسانس شیمی)

دیپلم

موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

فتحی رشتی، ام البنین

(لیسانس شیمی)

پیش گفتار

استاندارد «پلیمرها- تعیین متوسط وزنی وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی- کروماتوگرافی ژل تراوایی-روش آزمون» که بوسیله کمیسیون فنی صنایع شیمیایی و پلیمر تهیه و تدوین شده و چهارصد و سیزدهمین جلسه کمیته ملی استاندارد شیمیایی و پلیمر مورخ ۸۵/۹/۱۱ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفتهای ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدیدنظر خواهد شد و هرگونه پیشنهادی که برای اصلاح یا تکمیل این استاندارد ارائه شود، در تجدیدنظر بعدی مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین برای مراجعه به استانداردهای ملی ایران باید همواره از آخرین تجدیدنظر آنها استفاده کرد.

در تهیه و تجدیدنظر این استاندارد سعی شده است که ضمن توجه به شرایط موجود و نیازهای جامعه، در حد امکان بین این استاندارد و استانداردهای بین المللی و استاندارد ملی کشورهای صنعتی و پیشرفته هماهنگی ایجاد شود.

منبع و مأخذی که برای تهیه این استاندارد به کار رفته به شرح زیر است.

1-ASTM D6474-99(2002) Standard Test Method for Determining Molecular Weight Distribution and of Molecular Weight Average of Polyolefins By High Temperature Gel Permeation Chromatography .

2-ISO 16014-1 (2003)Plastics-Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography-Part 1: General Principles

3- ISO 16014-1 (2003)Plastics-Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography-Part 3:Low- temnerature method

الف

4- ASTM D5296 Test Method for Molecular weight averages and Molecular weight

Distribution of Polystyrene by High Performance Size- Exclusion Chromatography

5- ASTM D658 Practice for Testing Fixed-Wavelength Photometric Detectors Used in Liquid Chromatography.

4-Crompton,Thomas Roy,Practical Polymer Analysis,Plenum Press,New York,N.Y,1993

www.parsethylene-kish.com

پلیمرها- تعیین متوسط وزنی و توزیع وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی - کروماتوگرافی ژل تراوایی^۱ -

روش آزمون

۱ هدف و دامنه کاربرد

۱-۱ هدف از تدوین این استاندارد ارائه روش کلی برای تعیین متوسط وزنی و توزیع وزن مولکولی پلیمرها با استفاده از کروماتوگرافی ژل تراوایی است. این استاندارد برای پلیمرهایی که دارای حلال باشند، کاربرد دارد.

۱-۲ این استاندارد برای هموپلیمرهای خطی و غیر خطی نظیر پلیمرهای شاخه ای، ستاره ای، شانه ای، منظم و غیر منظم فضایی و کوپلیمرهای تصادفی، توده، گرافت و هتروفاژیک کاربرد دارد.

۱-۳ این روش برای پلیمرهایی با جرم مولکولی تا ۳,۰۰۰,۰۰۰ به کار می رود اما برای نمونه هایی که حدود ۳۰ درصد اجزا با جرم مولکولی کمتر از ۱۰۰۰ هستند کاربرد ندارد.

۱-۴ این روش برای پلیمرهایی که در آب حل می شوند و یا دمای ستون کروماتوگرام بیش از ۱۸۰ درجه سلسیوس است و یا پلیمرهایی که اثرات ثانویه قابل ملاحظه ای (نظیر جذب یا پس زدگی به وسیله مواد پرکننده ستون) دارند به کار نمی رود.

یادآوری ۱- این روش آزمون مطلق نیست و به کالیبراسیون نیاز دارد.

یادآوری ۲- کروماتوگرافی اندازه طردی^۲ اغلب بعنوان کروماتوگرافی ژل تراوایی نامگذاری می شود.

یادآوری ۳- تفاوت بین متوسط وزنی و توزیع وزن مولکولی در پلیمرها بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرها نظیر مورفولوژی، استحکام، شاخص جریان مذاب و در نهایت خواص محصول ساخته شده از آن پلیمر بسیار موثر است.

مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد به آن ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد محسوب می شود. در مورد مراجع دارای تاریخ چاپ و/یا تجدید نظر، اصلاحیه ها و تجدید نظرهای بعدی این مدارک مورد نظر نیست. معهذاً بهتر است کاربران ذینفع این استاندارد، امکان کاربرد آخرین اصلاحیه ها و تجدیدنظرهای مدارک الزامی زیر را مورد بررسی قرار دهند. در مورد مراجع بدون تاریخ چاپ و/یا تجدیدنظر، آخرین چاپ و/یا تجدید نظر آن مدارک الزامی ارجاع داده شده مورد نظر است. استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۷۱۸۵ سال ۱۳۸۵: راهنمایی آنالیز و شناسایی پلیمرها.

1 - Gel Permeation Chromatography

2 - Size Exclusion Chromatography

اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات و یا واژه‌ها با تعاریف زیر به‌کار می‌رود:

۱-۳ کروماتوگرافی ژل تراوایی یا کروماتوگرافی اندازه طردی

یک روش کروماتوگرافی مایع است که در آن جداسازی بر اساس حجم هیدرودینامیکی مولکولهای شویشی در ستون پر شده با مواد متخلخل غیر جاذب با ابعاد خلل و فرج مشابه با اندازه مولکولهای جداشونده، انجام می‌شود.

۲-۳ جرم مولکولی

مجموع جرم اتمهای تشکیل دهنده یک مولکول که اغلب وزن مولکولی نیز گفته می‌شود.

۳-۳ متوسط جرم مولکولی

چهار نوع متوسط جرم مولکولی که با معادلات زیر بیان می‌شوند برای پلیمرها تعریف شده است: در این معادلات N_i تعداد مولکولها، M_i جرم مولکولی و a نمایی که از معادله مارک - هونینگ ساکوادا گرفته شده است.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1} (N_i \times M_i)}{\sum_{i=1} N_i} \quad \text{۱-۳-۳ متوسط عددی جرم مولکولی که با } M_n \text{ بیان می‌شود:}$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1} (N_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1} (N_i \times M_i)} \quad \text{۲-۳-۳ متوسط وزنی جرم مولکولی که با } M_w \text{ بیان می‌شود:}$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1} (N_i \times M_i^3)}{\sum_{i=1} (N_i \times M_i)^2} \quad \text{۳-۳-۳ متوسط } Z \text{ وزن مولکولی که با } M_z \text{ بیان می‌شود:}$$

۴-۳-۳ متوسط ویسکوزیته وزن مولکولی که با M_v بیان می‌شود:

$$M_v = \frac{\sum_{i=1}^{1/a} (N_i \times M_i^{a+1})}{\sum_{i=1} (N_i \times M_i)}$$

۵-۳-۳ سایر اصطلاحات مطابق با استاندارد بند ۲-۱ است.

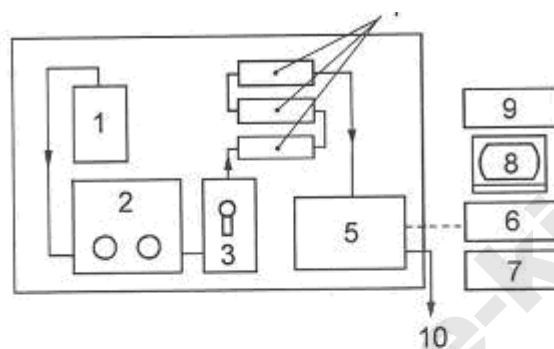
اصول روش

کروماتوگرافی ژل تراوایی بر اساس اصل تفکیک اندازه مولکولی کار می‌کند. ابتدا نمونه پلیمر در حلال مناسب حل می‌شود و سپس به ستون پر شده با مواد (با ژل که دارای ابعاد خلل و فرج متفاوت یا یکسان است) تزریق می‌شود. همچنان که نمونه پلیمری از ستون عبور می‌کند، این ستون، مولکولها را بر حسب اندازه آنها جدا می‌کند. در این روش مولکولهای با اندازه بزرگتر نمی‌توانند داخل خلل و فرج شوند و بنابراین سریعتر خارج می‌شوند. در حالیکه

مولکولهای کوچکتر می توانند وارد خلل و فرج شده و دیرتر خارج می شوند. به این ترتیب مولکولهای جدا شده به ترتیب کاهش اندازه مولکولی وارد ردیاب شده و بر حسب غلظت ثبت می شود. مطابق کالیبراسیون، زمان اقامت هر جزء (دسته) از مولکولها در خلل و فرج ستون به وزن مولکولی تبدیل می شود. پارامترهای وزنی و وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی از داده های غلظت محاسبه می شود. جرم مولکولی در هر شویس ستون با استفاده از منحنی کالیبراسیون پلیمر استاندارد مرجع، با جرم مولکولی توزیع باریک تعیین می گردد.

۵ وسایل لازم

اجزاء ضروری شامل ظرف نگهدارنده حلال و ظرف حلال مصرفی (سیستم دریافت کننده حلال)، پمپ، سیستم گاز زدا، حلال، سیستم تزریق نمونه (دریافت نمونه)، ستون پر شده، ثبت کننده، سیستم کنترل کننده دما، مجموعه شیلنگ، آشکار ساز جرم خروجی و سیستم پردازشگر داده ها است. البته برای بالا بردن کارایی ممکن است اجزا دیگری نیز به کار رود. نمای ساده ای از این مجموعه مطابق شکل ۱ است.



۱: دریافت کننده حلال	۶: کامپیوتر
۲: پمپ	۷: ثبت کننده
۳: تزریق کننده	۸: نمایشگر
۴: ستون ها	۹: رسام
۵: آشکار ساز	۱۰: خروجی

شکل ۱- نمایش کلی سیستم ژل کروماتوگرافی

۵-۱ سیستم دریافت کننده مال، باید ظرفیت کافی برای نگهداری حلال مورد نیاز برای کالیبراسیون ستون و چند اندازه گیری را داشته باشد. هوای موجود در حلال باید قبل از استفاده از آن خارج شود. به این منظور حلال در ظرف مناسبی که قابلیت هواگیری (کاهش فشار) را دارد، قرار داده و آن ظرف را در حمام اولتراسونیک قرار دهید یا با قرار دادن سیستم خلا بین دریافت کننده حلال و پمپ آن را هواگیری کنید. سیستم دریافت کننده حلال باید در مقابل آب موجود در هوا (رطوبت) محافظت شود و مواد دریافتی باید خالص باشند. ذرات و ناخالصیها ممکن است با صاف کردن از حلال جدا شوند.

۵-۲ سیستم پمپ، باید جریان نسبتاً ثابت حلال را با کمترین پالس به داخل ستون فراهم کند. در حالت معمول، سرعت باید بین ۰/۱ تا ۵ میلی لیتر بر دقیقه باشد و در حالتی که قطر داخلی ستون تقریباً هشت میلی متر است سرعت یک میلی متر بر دقیقه پیشنهاد می شود. فشار برگشتی نباید از حدود مشخص شده (که سازنده ستون تعیین کرده است) تجاوز کند. دقت سرعت جریان باید در محدوده $\pm 0/3$ درصد سرعت تعیین شده تحت شرایط و فاصله زمانی لازم آنالیز باشد. سرعت جریان کمتر از یک سانتی متر مکعب برای پلیمرها با جرم مولکولی بالا و یا برای پلیمرهای Shear sensitive و حلال های ویسکوز کاربرد دارد. برای ثابت نگهداشتن سرعت جریان، کنترل دما در حالت

پایدار و با حداقل ± 1 درجه سلسیوس لازم است. سرعت جریان باید به طور متناوب با استفاده از استاندارد داخلی و یا روش های مستقیم نظیر اندازه گیری حجم یا جرم پایش شود و چنانچه انحراف قابل توجهی داشت (در محدوده ± 0.3 درصد) تصحیح شود. از آنجاکه در این استاندارد، نتایج مطابق منحنی کالیبراسیون به دست می آیند دانستن سرعت جریان، چندان ضروری نیست.

۳-۵ سیستم تزریق نمونه

منظور از سیستم تزریق، عمل تحویل نمونه (محلول) جهت ورود به داخل خط جریان است که علاوه بر آن، توانایی عبور حلال از مسیر فرعی را هم دارد، سیستم تزریق باید قادر به نگهداری نمونه به گونه ای باشد که نمونه را به داخل ستون با پهنای باند^۱ حداقل و افت فشار تزریق کند. به این منظور نصب تجهیزات کنترل دما یا تامین کننده شرایط هوا برای سیستم تزریق نیاز است، البته می توان از سرنگ نیز برای تزریق مستقیم نمونه استفاده کرد. همچنین شیر یک تا شش قسمتی برای دریافت یا تزریق کننده حجمی متغیر برای این عمل مناسب است.

۴-۵ ستون

۴-۵-۱ وظیفه ستون ها، جداسازی مولکولهای نمونه بر طبق اندازه مولکولهای آن از نظر جرمی است. ستون های فولاد ضد زنگ با دیواره داخلی صاف و یکنواخت برای کروماتوگرافی ژل تراوایی با دمای بالا پیشنهاد می گردد. ستون با طول ۱۵ تا ۵۰ سانتی متر با اتصالات انتهایی با Frits خاص طراحی شده، جهت کاهش حجم مرده^۲ مناسب است. ستون حاوی مواد پرکننده است که عموماً مواد پرکننده، کوپلیمرهای پلی استایرین (در کروماتوگرافی ژل تراوایی غیر آبی) مخصوصاً کوپلیمرهای دی وینیل بنزن استایرین هستند. در بعضی از کاربردها ژل نیمه سخت آلی و یا شیشه خلل و فرج دار یا سیلیکا ترجیح داده می شود. اندازه ذرات دی وینیل بنزن استایرین، ۲۰-۳ میکرومتر است. ممکن است مواد پرکننده ستون، دارای اشکال و اندازه ۰.۱-۱۰ میکرون و فرج مختلف یا ذرات نسبتاً هم اندازه تحت عنوان "Mixed bed" باشند. ستون های ذکر شده، جهت فراهم ساختن دامنه وسیع جرمی، از مواد پرکننده با اندازه متفاوت در خلل و فرج پر می شود. در صورت هم اندازه بودن خلل و فرج، پیشنهاد می شود ستون ها به منظور افزایش اندازه خلل و فرج به سمت ناحیه کم فشار آشکارساز متصل شوند. هیچ محدودیتی در طول ستون یا قطر آن یا اندازه ذرات پرکننده ستون نیست. چیدمان ستون ها باید به گونه ای باشد که پس از ناحیه تزریق گستره یا دامنه وزن مولکولی بزرگتر به ترتیب نزولی باشد. به طور مثال از گستره جرمی 10^4 تا 10^7 چیده شود.

۵-۵ آشکارساز، باید قابلیت اندازه گیری پیوسته غلظت پلیمر در محلول عبوری از ستون (ها) را فراهم

کند. آشکارساز باید به اندازه کافی حساس باشد و بطور خطی به غلظت ماده عبوری، مستقل از وزن مولکولی پاسخ دهد. شدت سیگنال به مقدار نمونه تزریق شده و شاخص انکسار ویژه (dn/dc) در آشکارساز با ضریب شکست (RI) و جذب در واحد غلظت جرمی برای آشکارساز از نوع UV بستگی دارد. رابطه خطی بین غلظت ماده حل شده و ارتفاع پیک باید با قرار داشتن حساسیت در همان مقدار تنظیم شده برقرار باشد. حساسیت معمول پیشنهادی برای آشکارساز ضریب شکست حدود $RI 10^{-5}$ تا 10^{-4} (حساسیت بالا در حدود $RI 10^{-8}$ تا 10^{-7}) و 0.1 تا 0.9 در آشکارساز UV معمولی (حساسیت بالا در آشکارساز UV 10^{-4}) است. آشکارساز RI باید حجم داخلی کمی داشته باشد تا از گرادیان غلظت در طی عبور حلال و پلیمر چشم پوشی نگردد. برای پلی الفین ها حجم سل آشکارساز باید کمتر یا مساوی ۳۰ میکرولیتر و برای پلی استایرین کمتر از ۱۵ میکرولیتر باشد و توزیع باریک جرم مولکولی از مولکول جدا شده با ستون و حفظ تعداد تئوری کل بشقابک ها و فاکتور تقویک ستون باشد. متداولترین آشکارساز بر اساس جذب تابش فرابنفش یا مرئی استوارند که برای کروماتوگرافی با دمای بالا، جذب مادون قرمز یا شاخص انکسار (ضریب شکست) هستند. همچنین در کروماتوگرافی با کارایی بالا نیز فتومترها بر پایه اندازه گیریهای شاخص انکسار، جذب UV، فلورسانس سنجی و جذب مادون قرمز است. نسبت سیگنال به نویز پیشنهادی بزرگتر از ۲۰۰

1 - band broadening

2 - Dead Volume

و نسبت کمتر از آن در حالتی قابل پذیرش است که توزیع جرم مولکولی بسیار گسترده باشد یا اندازه گیری‌ها با غلظت کم نمونه با جرم مولکولی زیاد انجام گیرد. در این حالت نسبت سیگنال به نویز باید بزرگتر از ۲۰ باشد.

اگر از آشکارساز نوع ویسکومتری استفاده شد، غلظت‌های بالاتر جرم مولکولی استاندارد در ناحیه جرم مولکولی پایین‌تر نیاز است و زمان‌های شویش نمونه باید در غلظت‌های پایین‌تر اندازه‌گیری شود.

۵-۶ مجموعه شیلنگ و اتصالات

قطر داخلی شیلنگ مورد استفاده برای اتصال سیستم تزریق نمونه به ابتدای ستون، ستونها به یکدیگر و آخرین ستون به آشکارساز باید کوچک و طول آن کوتاه باشد به گونه‌ای که از مخلوط شدن مجدد اجزا جدا شده جلوگیری کرده و از عملکرد دستگاه اطمینان حاصل شود. قطر داخلی از محل تزریق نمونه تا آشکارساز نباید بزرگتر از ۰/۲۵ میلی‌متر باشد و ضخامت دیواره آنها باید برای فشار در حدود ۴۲ مگاپاسکال طراحی شود. کلیه اتصالات و رابط‌ها باید کمترین حجم مرده را برای جلوگیری از مخلوط شدن داشته باشند همچنین قطر آنقدر نباید کوچک باشد که شکست زنجیر پلیمر و یا جریان آشفته در سل آشکارساز را سبب شود.

۵-۷ کنترل کننده دما

کنترل کننده دما باید به گونه‌ای عمل کند که در ستون، پمپ، سیستم تزریق نمونه و مجموعه شیلنگ تغییرات دمایی بسیار کمی اعمال شود.

۵-۸ ثبات و رسام

در منحنی SEC، ارتفاع پیک، سطح خط پایه، SIGNAL DRIFT و پیک‌های جدا شده، به‌طور واضح باید ثابت و رسم شود.

۵-۹ سیستم‌های پردازش داده‌ها

۵-۹-۱ دریافت داده‌ها

دریافت داده‌ها باید از شروع تزریق نمونه تا انتهای خروج و ارائه پیک یا زمانی که سیگنال به خط پایه افت می‌کند انجام شود. تعداد نقاط داده یا خواندن باید حداقل ۵۰ نقطه در هر DECADE جرم مولکولی باشد. تعداد نقاط باید به گونه‌ای باشد که سطح زیر پیک و زمان شویش در پیک لحاظ شود.

۵-۹-۲ ارزیابی داده و تصحیح کروماتوگرام‌ها

کروماتوگرام SEC باید به منظور تعیین خطا در زمان شویش استاندارد داخلی یا حجم یا جرم حلال (شوینده) کمتر از ۳/۰ ± درصد یا بین ۱/۰ ± درصد و ۰/۳ ± یا بیشتر از ۱/۰ ± مقدار کالیبره شده در هر بار استفاده پایش شود. اگر خطای سرعت جریان کمتر از ۰/۳ ± درصد است تصحیح نیاز نیست و اگر خطا بین ۱/۰ ± و ۰/۳ ± درصد است، تصحیح لازم است و اگر خطا بیشتر از حد مجاز است داده باید حذف شود و اندازه‌گیری تکرار شود و تصحیح پیک نیاز نیست.

۵-۹-۳ ر سیستم‌های امروزی، کامپیوتر کلیه مراحل ترسیم نمودار و ثبت داده‌ها را انجام می‌دهد و ممکن است نرم افزارهای کاربری دستگاه مطابق سازندگان متفاوت باشند.

۵-۱۰ سایر ملزومات

خطوط فیلتر حلالهای خاص، فشارسنج‌ها، اتلاف‌کننده‌های پالس، جریان‌سنج‌ها، آون‌های ترموستات دار و

یادآوری - هر ترکیبی از وسایل بیان شده از بند ۵-۱ تا ۵-۱۰ که بتواند روش اجرای آزمون را پاسخگو باشد مورد پذیرش است.

۶ مواد لازم

۶-۱ ملال^۱، هر نوع حلالی که با اجزای دستگاه سازگار باشد و پلیمر را در خود حل کند حلال مناسبی است. خلوص مورد نیاز حلال با کاربرد آن متفاوت است اما در حالت کلی حلال باید عاری از هرگونه آلودگی و موادی باشد که با پلیمر واکنش دهد یا اینکه با آشکارسازی پلیمر تداخل داشته باشد. بطور مثال در کروماتوگرافی ژل تراوایی با دمای بالای پلی الفین ها، حلال باید دارای نقطه جوش بالاتر از دمای عملیاتی داشته باشد که ۱-۲-۴ تری کلروبنزن پیشنهاد می شود و برای پلی استایرین، تتراهیدروفوران مناسب است.

یادآوری - همانطور که انتخاب آشکارساز برای یک سیستم کروماتوگرافی اهمیت دارد، انتخاب حلال نیز بر انتخاب دمای عملیات اثر می گذارد. دما باید به طور مناسبی بالا باشد تا ویسکوزیته ماده عبوری کم باشد (مقدار کمتر یا مساوی یک سانتی پواز مناسب است) و به اندازه ای کم باشد که سبب جوشیدن یا خروج گاز در سل آشکارساز نشود. همچنین در انتخاب آشکارساز، حلالها نیز با شاخص انکسار خاصی انتخاب می شوند. بطور مثال تولون نمی تواند با آشکارساز UV (۲۵۴ نانومتر) استفاده شود. خلوص و سازگاری حلال^۲ باید در انتخاب حلال لحاظ شود. می توان به منظور جلوگیری از تخریب حلال، تجمع مولکولهای پلیمر و جذب پلیمر روی مواد پرکننده ستون، افزودنی های نظیر آنتی اکسیدانها و نمک استفاده نمود. همچنین ممکن است مخلوطی از حلالها جهت بهینه سازی حلالیت و شاخص انکسار یا کاهش هزینه فاز متحرک به کار رود. برای مثال حلال تتراهیدروفوران باید علاوه بر افزودن آنتی اکسیدان (۱/۰۲۵-۰/۱ درصد وزنی/حجمی هیدروکسی تولون بوتیل شده)، جهت جلوگیری از تشکیل پروکسید، باید به طور پیوسته با گاز خنثی نظیر هلیم اسپری شود. جهت انتخاب حلال مناسب به استاندارد بند ۲-۲ مراجعه کنید.

۶-۲ مصرف برای ارزیابی ستون

ترکیبی با جرم مولکولی پایین برای تعیین تعداد تئوری بشقابک های ستون، فاکتور بی تقارنی و فاکتور جداسازی ستون به کار می رود.

۶-۳ استانداردهای جرم مولکولی

منحنی کالیبراسیون با استفاده از استانداردهای جرم مولکولی و توزیع باریک جرم مولکولی تهیه می شود. مقدار M_w و/یا M_n استاندارد از روش های مطلق نظیر تفرق نور (مطابق استاندارد ملی ایران بند ۲-۳)، اسمومتری غشایی، اسمومتری فشار بخار، اولتراسانتریفوژ، آنالیز گروههای انتهایی تعیین می شود. شاخص پراکندگی با تقسیم مقدار مطلق M_w به مقدار مطلق M_n به دست می آید. شاخص پراکندگی استاندارد های پلیمر باید در گستره داده های زیر باشد:

$$M_p < 2 * 10^3 : 1/20 * M_n = /M_w$$

$$10^1 \leq M_p < 2 * 10^3 : 1/10 * M_n = /M_w$$

$$10^1 <: M_p : 1/20 * M_n = /M_w$$

M_p: جرم مولکولی در ماکزیمم پیک با استفاده از معادله (۱) محاسبه می شود:

$$M_p = (M_n * M_w)^{0.5} \quad (1)$$

اگر توزیع وزن مولکولی نمونه پلیمری، توزیع نرمال لگاریتمی باشد (در حالتی که پیک های زیادی را با وضوح نشان می دهد بلندترین پیک را در نظر بگیرید).

۴-۶ معرف برای نشانگر کردن سرعت جریان (استاندارد داخلی)

ترکیبی با جرم مولکولی پایین برای پایش صحت زمان شویش ، بطور مثال برای ارزیابی داده ها در گستره مورد انتظار به کار می رود

۴-۵ افزودنی ها

ممکن است برای بهبود عملکرد دستگاه و ممانعت از تخریب نمونه و..... به حلال اضافه شود. به طور مثال ، لیتیم بروماید و لیتیم کلراید برای جلوگیری از تجمع پلی اکریلو نیتریل ، به عنوان افزودنی ، به N,N -دی متیل فرمامید اضافه می شود و یا سدیم تری فلئورواستات به هگزافلئور ایزوپروپانول در آزمون پلی آمیدها افزودن می شود.

۷ روش های آزمون

یادآوری- حلالهای مورد استفاده در این آزمون سمی یا دارای قابلیت آتشگیری بالا هستند ، کاربر این استاندارد باید کلیه ملاحظات ایمنی بیان شده در مراجع ذیربط را رعایت کند.

۱-۷ نمونه برداری

جهت اطمینان از اینکه نمونه نماینده واقعی پلیمر است ، خردکردن آن پیشنهاد می شود.

۲-۷ آماده سازی محلول

۱-۲-۷ محلول های استاندارد جرم مولکولی

استانداردهای جرم مولکولی مورد استفاده برای تهیه منحنی کالیبراسیون ، باید گستره جرم مولکولی پلیمر مورد آنالیز را بپوشاند و حداقل دو استاندارد در هر اندازه گیری به کار می رود. ممکن است محلول هایی که شامل بیش از یک توزیع باریک وزن مولکولی باشند نیز استفاده شود. اما فقط زمانی از آن ها استفاده می شود که استاندارد ها در کروماتوگرام ، کاملاً جدا از هم و مشخص باشند. محلول های استاندارد جرم مولکولی بزرگتر از 100000 باید جداگانه تهیه شوند.

اگر در آنالیز ، استاندارد های جرم مولکولی با ساختار شیمیایی مشابه نمونه آزمونی در دسترس نیست ، منحنی کالیبراسیون ، ممکن است با استفاده از استانداردهایی شامل چند نوع مختلف از پلیمر تهیه شود.

برای تسریع در حل شدن پلیمر ، هم زدن و یا تکان دادن آرام و حرارت ملایم پیشنهاد می شود. به منظور جلوگیری از شکست زنجیر های پلیمری ، زمان باید کوتاه و دما نباید بسیار بالا باشد.

صاف کردن محلول برای محافظت از ستون و جلوگیری از مسدود شدن آن ، ضروری است. در این حالت صافی غشایی^۱ یا صافی های فلزی آبکش مانند با قطر سوراخ بین $0/2$ تا 1 میکرومتر باید به کار رود.

حضور ماده جامد روی صافی ، بیانگر این است که کاملاً حل نشده است و فرایند حل کردن باید تکرار شود. اگر صافی غشایی استفاده شد ، غشاء و backing باید نسبت به حلال مورد استفاده خنثی باشند.

یادآوری- در حالت متداول ، در خلال 48 ساعت پس از آماده سازی محلول ، آن را استفاده کنید. زمان ذخیره محلول

به مدت طولانی تر در صورتی امکان دارد که (به منظور جلوگیری از تخریب حلال و پلیمر) محلول در جای تاریک و سرد نگهداری شود.

غلظت های پیشنهادی برای محلول های استاندارد:

غلظت ، میلی گرم بر سانتی متر مکعب	گستره M_p ، گرم بر مول
$0/4$	$10^4 * 5$ کمتر از
$0/2$	بیشتر از $10^4 * 5$ و کمتر از 10^6

بیشتر یا مساوی 10^{-1}	۰/۱
--------------------------	-----

۲-۲-۷ مملول نمونه

حدود ۱۰ تا ۲۵۰ میلی گرم از نمونه را درون بالن ۵۰ میلی لیتری خشک و تمیز (در صورت استفاده از ۱۰ میلی گرم نمونه، از بالن ۱۰ میلی لیتری استفاده کنید) قرار داده و حلال مربوط به پلیمر را اضافه کنید (جهت انتخاب حلال مناسب به استاندارد بند ۲-۲ مراجعه کنید). در صورت نیاز، آن را هم بزیند تا محلول، کاملاً حل شود (دقت شود که زمان هم زدن باید بسیار کوتاه باشد تا شکست زنجیرهای پلیمری را سبب نشود)، سپس آن را صاف کنید (مطابق بند ۲-۷-۱). غلظت های محلول نمونه نباید از محدوده های زیر تجاوز کند:

گستره M_w ، گرم بر مول	غلظت، میلی گرم بر سانتی متر مکعب
10^0 کمتر از	۵
بیشتر از 10^0 و کمتر از 10^1	۲
بیشتر یا مساوی 10^1	۰/۵

یادآوری- ممکن است نمونه های پلیمری مستقیم در داخل ویال های Auto sampler یا ویال های مقاوم در برابر حرارت بزرگتر که دارای یک درپوش است وزن و سپس مواد آنتی اکسیدان اضافه شوند. مقدار مواد آنتی اکسیدان حدود ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر حلال است در این حالت، درپوش ویال را بگذارید و در صورت نیاز (با توجه به نوع پلیمر و حلال) با استفاده از دما، پلیمر را کاملاً در حلال حل کنید. مراقب باشید که دماهای خیلی بالا، زمان طولانی حل شدن و وسایل اولتراسونیک ممکن است سبب تخریب پلیمر شوند همزن مغناطیسی یا دستی یا یک وسیله با چرخش نسبتاً کند در گرمخانه برای حل شدن کامل پیشنهاد می شود.

۳-۷ تنظیم و آماده سازی دستگاه و ملزومات

۳-۷-۱ مقداری از حلال را در سیستم دریافت کننده حلال بریزید و آن را گاززدایی کنید. حلال را به کلیه قسمت ها، غیر از ستون ها جریان دهید. مجموعه ستون را به سیستم وصل کنید و کلیه اتصالات را از نظر نشتی حلال و ... در شرایط آزمون بازرسی کنید.

۳-۷-۲ سیستم را در شرایط آزمون قرار دهید. بطور مثال سرعت جریان، حساسیت آشکارساز و دما را تنظیم کنید. تا خط صاف و مستقیمی به دست آید.

دمای ستون باید بر اساس قابلیت حل شدن نمونه، ویسکوزیته و نقطه جوش حلال و دمای اتاق انتخاب شود.

۳-۳-۷ جرم و حجم تزریق

مقدار جرم نمونه پلیمری و حجم محلول نمونه تزریقی، به ابعاد ستون و حساسیت آشکارساز بستگی دارد. جرم بهینه نمونه پلیمری که به صورت تجربی به دست آمده است، حدود ۰/۰۱ میلی گرم بر سانتی متر مکعب ستون خالی (بدون پرکننده) است. بیشترین جرم تزریق شده باید کمتر از ۰/۱ میلی گرم در سانتی متر مکعب ستون خالی باشد. حجم بهینه محلول نمونه، که به طور تجربی به دست آمده است، ۰/۰۵ سانتی متر مکعب در سانتی متر مکعب ستون خالی است. بیشترین حجم تزریق شده باید کمتر از ۰/۱ سانتی متر مکعب ستون خالی باشد. مقدار حجم های تزریق محلول استاندارد جرم مولکولی باید معادل محلول نمونه باشد. همچنین مقدار حجم های تزریق محلول ترکیبات با جرم مولکولی پایین باید کمتر از ۰/۰۵ سانتی متر مکعب در سانتی متر مکعب ستون خالی باشد.

۸ روش اجرای آزمون

۸-۱ آماده سازی برای آنالیز

محلولهای پلیمری را مطابق بند ۷-۲-۲ آماده کنید. ممکن است قبل از تزریق، استاندارد داخلی به هر محلول اضافه شود. می‌توانید یک محلول ذخیره شامل استاندارد داخلی برای پایش سرعت جریان خروجی برای آماده‌سازی محلولهای نمونه استفاده کنید. وسایل را مطابق بند ۶ آماده کنید.

۸-۲ تزریق محلولهای نمونه

مطابق بند ۱۱ حجم تزریق باید با مقدار مورد استفاده آن، برای کالیبراسیون، یکسان باشد. افزایش چشمگیر حجم، با پالس در فشار برگشتی حین تزریق بیانگر مشکل جدی در دستگاه کروماتوگرافی است و باید قبل از ادامه آزمون، برطرف شود.

۸-۳ حداقل دو اندازه‌گیری باید برای هر نمونه انجام شود.

۹ محاسبه و بیان نتایج

۹-۱-۱ منحنی کالیبراسیون

منحنی کالیبراسیون با ترسیم لگاریتم M_p در مقابل زمان های عبور و شویش مطابق شکل ۳ پیوست (ب) به دست می آید. مقدار M_p از طریق یکی از روش های زیر به دست می آید.

۹-۱-۱-۱ از طریق برگه مشخصات مواد استاندارد

۹-۱-۲ با محاسبه از طریق معادله ۱، از مقادیر M_n و M_w که از مراجع یا برگه مشخصات مواد استاندارد قابل دستیابی است.

۹-۱-۳ با محاسبه از طریق معادله ۱، از مقادیر M_w یا M_n و نسبت آن ها (PDI) که از مراجع یا برگه مشخصات مواد استاندارد قابل دستیابی است.

۹-۱-۴ بیان داده ها در جداول

نرم افزار های خاص هم سطوح برش خورده و هم ارتفاع کروماتوگرام را در حجم های خروجی (فواصل خروجی) ثبت می کند. مقادیر مناسب برای وزن مولکولی در هر حجم خروجی از منحنی کالیبراسیون به دست می آید.

۹-۱-۵ ارزیابی داده ها

- روش استاندارد داخلی

برای مثال، در صورتی که حلال تتراهیدروفران باشد، به محلول نمونه، گوگرد اضافه می شود و محلول به ستون تزریق می شود بعد از پیک های سیستم، سولفور از ستون ها خارج می شود.

- روش اندازه گیری مستقیم

حجم یا جرم ماده شویشی، با استوانه مدرج یا ترازو به طور مستقیم اندازه گیری می شود.

۹-۱-۶ محاسبه متوسط وزنی و وزن مولکولی

وزن مولکولی متوسط عددی، وزنی و Z (M_z, M_w, M_n) با استفاده از داده های ثبت شده مطابق معادلات زیر محاسبه می شود.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N H_i}{\sum_{i=1}^n (H_i / M_i)}$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (H_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^n H_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (H_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^n (H_i \times M_i)}$$

$$M_v = \frac{\sum_{i=1}^n (H_i \times M_i^a)}{\sum_{i=1}^n H_i}$$

و شاخص پراکندگی برابر است با نسبت M_w به M_n .

۹-۱-۶ توزیع وزن مولکولی (توزیع جزء وزنی تجمعی)

۱۰ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید دارای اطلاعات زیر باشد:

۱۰-۱ لیست لوازم و تجهیزات مورد استفاده

۱۰-۱-۱ نوع سیستم ، نوع ستون ها، ابعاد و سازنده ستون، دمای عملیات، حلال (به اضافه افزودنی ها و اگر آماده سازی

بود)، سرعت جریان حلال، استاندارد داخلی یا پایش جریان (اگر به کار رفت) یا هر دو، حجم تزریق، غلظت محلول نمونه پلیمری به میلی گرم بر لیتر

۱۰-۱-۲ قدرت تفکیک و تعداد بشقابک ها

۱۰-۱-۳ محلول آزمونی برای تعداد بشقابک ها ، تفکیک، استاندارد مورد استفاده در محاسبه تفکیک، معادله مورد

استفاده برای محاسبه تفکیک

۱۰-۱-۴ کالیبراسیون های استاندارد

۱۰-۱-۵ استاندارد های پلیمر ، وزن مولکولی استانداردهای پلیمر و بیک حجم های تاخیر (V_r).

۱۰-۱-۶ پارامتر های محاسبه

$$D = \frac{M_w}{M_n} \text{ ۱۰-۱-۷ متوسط های وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی}$$

۱۰-۱-۸ شماره استاندارد ملی ایران که آزمون بر اساس آن انجام شده است

پیوست (الف)

استاندارد های توزیع باریک جرم مولکولی

(الزامی)

گستره جرم مولکولی	پلیمر
۰.۲*۱ تا ۰.۷*۱	پلی استایرین
۰.۱*۱ تا ۰.۳*۱	پلی ۱-متیل استایرین
۰.۱*۱/۵ تا ۰.۳*۱	پلی متیل متا اکريلات
۰.۲*۱/۲ تا ۰.۴*۱	پلی اتیلن گلیکول
۰.۱*۱ تا ۰.۳*۱	پلی اتیلن اکساید
۰.۱*۱ تا ۰.۳*۱	پلی ایزوپرن
۰.۱*۱ تا ۰.۳*۱	پلی نتر ایدروفوران
۰.۱*۱ تا ۰.۳*۱	پلی بوتادین

۱*۱۰ ^۳ تا ۱/۲*۱۰ ^۳	پلی اتیلن
۴/۸*۱۰ ^۴ تا ۳/۵*۱۰ ^۵	پلی پروپیلن

پیوست (ب)

ارزیابی ستون و پارامترهای عملیاتی

(الزامی)

ارزیابی عملکرد ستون و تعیین پارامترهای عملیاتی

۱ ارزیابی سرعت جریان

در انتخاب سرعت جریان به توصیه سازنده دستگاه و ستون توجه کنید. سرعت جریانی حدود $1 \pm$ سانتی متر مکعب بر دقیقه پیشنهاد می شود. سرعت جریان باید بطور مرتب بررسی شود. به منظور اطمینان از ثابت بودن سرعت جریان در حدود $0/3$ درصد پیشنهاد می شود که زمان تاخیر پیک هوا یا پیک حاصل از افزودن ماده ای با وزن مولکولی پایین نظیر تولوئن اندازه گیری شود. اگر اختلاف سرعت جریان متجاوز از $0/3$ درصد شد پمپ باید تعویض یا سرویس شود.

۲ تعیین تئوری تعداد بشقابک های ستون

با استفاده از ترکیبی با جرم مولکولی پایین نظیر اتیل بنزن، پیک (شکل ۱) را به دست آورید و تعداد بشقابک ها (N) را از معادله زیر محاسبه کنید.

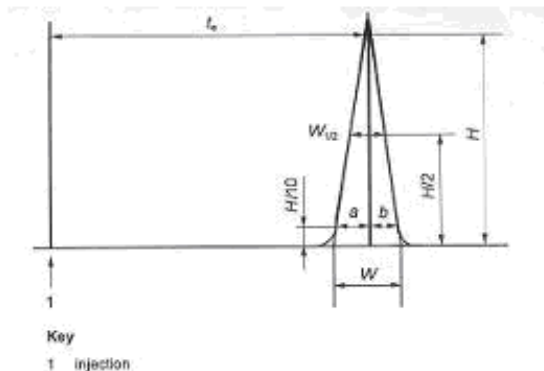
$$N = 16 \times (t_e / W)^2$$

$$N = 5.55 \times (t_e / W_{1/2})^2$$

که در آن:

t_e ، زمان شویش (عبور) حلال تا ماکزیمم پیک،

$W_{1/2}$ ، عرض پیک در نصف ارتفاع ماکزیمم پیک و W : اختلاف بین مقطع^۱ دو تانژانت پیک و خط پایه است) (مطابق شکل ۱)



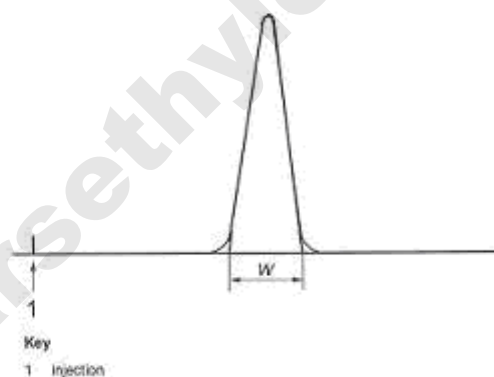
شکل ۱- کروماتوگرام آمیزه (ترکیب) با وزن مولکولی پایین

همچنین با فرض اینکه پیک خروجی متقارن و تقریباً از تابع گوسین پیروی می کند، N می تواند از معادله زیر محاسبه شود:

$$\frac{N}{L} = 16 \times \left(\frac{1}{L}\right) \times \left(\frac{V_r}{W}\right)^2 \quad N = 16 \left(\frac{V_r}{W}\right)^2$$

که در آن، L : طول کل ستون، V_r : پیک حجم ماده عبوری، میلی لیتر یا زمان یا دقیقه، W : عرض پیک در واحد حجم (میلی لیتر) یا زمان (دقیقه)، قاعده مثلثی مطابق شکل ۱ است.

ستون با دمای بالا متجاوز از هزار N در متر است. تعداد بشقابک باید بطور منظم پایش شود و تنظیم ستون بدون در نظر گرفتن این الزامات مورد تایید نیست.



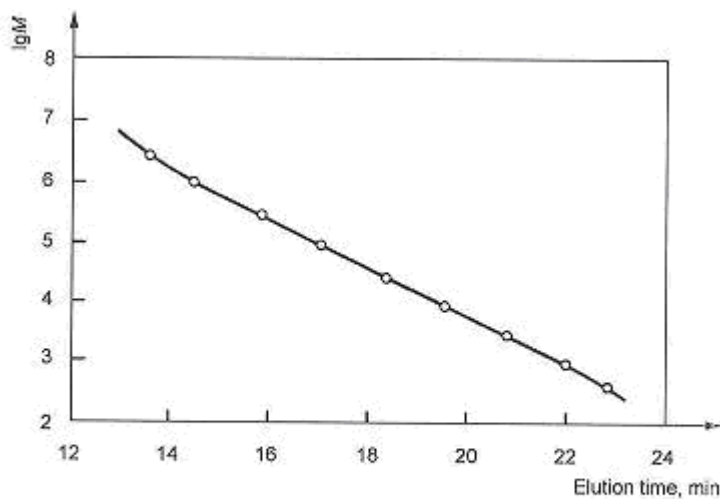
شکل ۲- کروماتوگرام نمونه با توزیع باریک جرم مولکولی استاندارد

۳ تعیین فاکتور تفکیک^۱

فاکتور تفکیک R مشخصه ای از جداسازی است و از معادله زیر و با استفاده از منحنی کالیبراسیون و شکل ۳ و جرم مولکولی استاندارد (شکل ۲) با توزیع جرم مولکولی باریکی از جرم مولکولی به دست می آید.

$$R = \frac{1}{D \times W_{std}}$$

که در آن D : شیب منحنی کالیبراسیون در نوک پیک نمونه و W_{std} : عرض پیک در خط پایه استاندارد جرم مولکولی است.



شکل ۳- منحنی کالیبراسیون

۳ تعیین فاکتور بی تقارنی (عدم تقارن)

فاکتور بی تقارنی A_s ، مشخصه ای از ستون است که از معادله زیر و با استفاده از داده های به دست آمده از پیک حاصل از ترکیب با جرم مولکولی پایین نظیر اتیل بنزن (شکل ۱) محاسبه می شود:

$$A_s = (a + b) / (2 \times a)$$

a و b مطابق شکل می باشند.

۵ ارزیابی آشکارساز

۱-۵ در آزمون ارزیابی عملکردی آشکارساز مطابق توصیه سازنده آن عمل کنید. شکست تقاضی، یک سیگنال مناسبی را برای اختلاف در شاخص انکسار (ΔRI) بین حلال و ماده عبوری در ستون فراهم می کند. زمانیکه حجم سل کمتر یا مساوی ۱۰ میکرولیتر است آشکارساز باید به ΔRI در محدوده $10^7 - 10^8$ پاسخ دهد.

۲-۵ شاخص انکسار $\frac{dn}{dc}$ در جرم مولکولی ۵۰۰۰ گرم بر مول برای پلی الفین ها ثابت است. بنابراین پاسخ

آشکارساز در مقادیر کمتر از ۵۰۰۰ گرم بر مول باید با استفاده از مقدار $\frac{dn}{dc}$ کالیبراسیون وزن مولکولی تصحیح

شود که از معایب اساسی آشکارساز از نوع شکست دیفرانسیلی برای پلی الفین ها این است که دما در سل آشکارساز باید در حدود ۰/۰۰۰۱ درجه سلسیوس کنترل شود. همچنین برای پلی استایرین نیز فشار و سرعت جریان باید به دقت

کنترل شود. برای مثال بیشتر مایعات آلی ضریب دمایی معادل $10^4 \frac{RI}{K}$ دارند که RI سل آشکارساز باید در حدود 10^{-4}

۱۰ کنترل شود.

۳-۵ بنزیل پروکساید بعنوان یک شروع کننده (رادیکال آزاد) برای نیتریل پلی استایرین است. وجود غلظت های

کوچک از مشتقات شروع کننده شامل کروموفورها نظیر گروه بنزوات، حاصل از تخریب بنزویل پراکسید است و

بعنوان گروههای انتهایی پلیمر می تواند مشخصه های جذب UV را تغییر دهد از آنجاییکه غلظت نسبی این گروههای

انتهای با کاهش جرم مولکولی پلیمر افزایش می یابد، رابطه بین پاسخ آشکارساز و غلظت پلیمر (جذب مولی در قانون

بیر-لامبرت) ممکن است با جرم مولکولی تغییر کند. آشکارسازهای نورسنجی UV و فلورسانس به حضور گروههای

انتهایی کروموفریک حساس هستند بنابراین انتخاب نوع آشکارساز و طول موج برای اطمینان از پاسخ غلظت وابسته به جرم مولکولی بسیار مهم است.

www.parsethylene-kish.com

www.parsethylene-kish.com

ICS: 83.100

صفحه : ۲۵
