



中华人民共和国国家标准

GB/T 36214.3—2018/ISO 16014-3:2012

塑料 体积排除色谱法测定聚合物的 平均分子量和分子量分布 第3部分:低温法

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

(ISO 16014-3:2012, IDT)

2018-05-14 发布

2018-12-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 36214《塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布》分为 5 个部分：

- 第 1 部分：通则；
- 第 2 部分：普适校正法；
- 第 3 部分：低温法；
- 第 4 部分：高温法；
- 第 5 部分：光散射法。

本部分为 GB/T 36214 的第 3 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 ISO 16014-3:2012《塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第 3 部分：低温法》。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国塑料标准化技术委员会(SAC/TC 15)归口。

本部分起草单位：中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、广州合成材料研究院有限公司、中蓝晨光化工研究设计院有限公司、北京普立泰科仪器有限公司、广州质量监督检测研究院。

本部分主要起草人：王莉、义建军、王永桂、王浩江、孙丽君、祖凤华、徐菁、罗晓霞、张林、田莉娟、王万卷、潘永红、何国山、陈敏剑。

塑料 体积排除色谱法测定聚合物的 平均分子量和分子量分布 第3部分:低温法

1 范围

GB/T 36214 的本部分规定了在 60 ℃~180 ℃下使用有机洗脱剂,通过体积排除色谱法(SEC)测定聚合物平均分子量和分子量分布的方法。依据聚合物标样构建的校正曲线计算得到平均分子量和分子量分布,因此该测试方法属于相对法(参见附录 A 及 GB/T 36214.1—2018 的附录 A)。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 36214.1—2018 塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第1部分:通则(ISO 16014-1:2012, IDT)

ISO 472 塑料 术语及其定义(Plastics—Vocabulary)

ISO 16014-2 塑料 体积排除色谱法测定聚合物的平均分子量和分子量分布 第2部分:普适校正方法(Plastics—Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography—Part 2: Universal calibration method)

3 术语和定义

ISO 472 和 GB/T 36214.1—2018 界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

见 GB/T 36214.1—2018 的第4章。

5 试剂

5.1 洗脱剂

洗脱剂的一般要求见 GB/T 36214.1—2018 的 5.1。

低于 60 ℃时 SEC 使用的洗脱剂参见附录 B。

注:本方法不适用于低于 60 ℃时用水作为洗脱剂的水溶性聚合物的 SEC 测试。

5.2 评价色谱柱的试剂

见 GB/T 36214.1—2018 的 5.2。

有几种低分子量化合物可用来测定色谱柱的理论塔板数、不对称因子和分辨因子。如当用四氢呋

喃做洗脱剂时可使用乙苯,或当用 *N,N*-二甲基甲酰胺做洗脱剂时可使用二乙二醇(参见附录 B)。

5.3 分子量标样

见 GB/T 36214.1—2018 的 5.3。

附录 B 中列出了一些商品化的分子量标样。

5.4 流速标记试剂(内标)

见 GB/T 36214.1—2018 的 5.4。

因为内标物峰不能与聚合物峰、系统峰或溶剂峰重叠,所以难以找到一种用于标记流速的低分子量化合物。

适合做流速标记的化合物,如当用四氢呋喃作洗脱剂时使用硫磺,当用 *N,N*-二甲基甲酰胺作洗脱剂时使用乙苯等。

5.5 添加剂

例如, LiBr 和 LiCl 用于 *N,N*-二甲基甲酰胺中防止聚丙烯腈的团聚,三氟乙酸钠用于 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇中聚酰胺的测试等。

6 仪器

6.1 总则

SEC 系统示意图见 GB/T 36214.1—2018 中图 1。

SEC 系统必需满足各部件单元规定的要求,并能保持低于 60℃ 的恒定柱温,商业化或组装的 SEC 仪器都可以使用。

6.2 洗脱剂贮槽

见 GB/T 36214.1—2018 中 6.2。

如 6.1 提及的,洗脱剂贮槽不必与色谱柱保持一致的温度。

6.3 泵系统

见 GB/T 36214.1—2018 中 6.3。

为了保证流速精度在±0.3% 的范围内,泵系统应维持一恒定温度。然而如 6.1 提及的,不必与色谱柱保持一致的温度。

6.4 进样器

见 GB/T 36214.1—2018 中 6.4。

为保证聚合物溶液澄清、没有任何沉淀,进样器温度控制设备应能使进样器与色谱柱保持在同一温度(误差±1℃)。因为在这样的温度下不可能手动进样,所以应使用自动进样系统。

6.5 色谱柱

见 GB/T 36214.1—2018 中 6.5。

可使用有机或无机填料,对填料颗粒的尺寸和形状没有限制;除了在分析高分子量和/或剪切敏感的聚合物时,填料颗粒的尺寸宜足够大,以避免聚合物洗脱过程中发生聚合物链的断裂。

色谱柱组的理论塔板数应大于 12 000/m, 聚合物峰附近的分辨因子 R 应大于 1.5, 不对称因子应在 1.00 ± 0.15 的范围内。色谱柱组宜覆盖整个测定的分子量范围, 校正曲线应尽可能是一条直线(相关系数应非常接近于 1)。色谱柱的理论塔板数、分辨因子和不对称因子的测定应按 GB/T 36214.1—2018 中 6.5 进行。

在 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 色谱柱温度控制设备应能使色谱柱的温度控制在操作温度的 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。

6.6 检测器

见 GB/T 36214.1—2018 中 6.6。

为了满足流速和基线稳定性(灵敏度)的要求, 检测器温度控制设备应能使检测器的温度保持在设定温度的 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。推荐色谱柱与检测器保持一致的温度。

6.7 管路

见 GB/T 36214.1—2018 中 6.7。

管路的温度应保持恒定并且足够高, 以确保满足色谱柱的性能要求。但管路不必与色谱柱保持一致的温度。

6.8 温度控制单元

所有部件需保持恒定温度是 SEC 的重要要求之一, 对本部分描述的方法, 某些部件还需保持高温状态。因此, 为满足 SEC 的性能要求, 一个精确的温度控制系统是必不可少的。

6.9 记录和绘图

见 GB/T 36214.1—2018 中 6.9。

6.10 数据处理系统

见 GB/T 36214.1—2018 中 6.10。

6.11 其他部件

除了上述部件外, 需要时还可能使用柱保护过滤器、压力监测器、脉冲阻尼减震器或其他相关部件。

7 步骤

7.1 分子量标样溶液的制备

用来建立校正曲线的分子量标样应涵盖被测量的聚合物样品分子量的全部范围, 因此每个分子量数量级至少需要两个标样。当多个标样在色谱上能彼此完全分开的情况下, 可以配制含有多个标样的混合溶液。

含有高分子量标样($>1\,000\,000$)的混合标样溶液, 由于溶液黏度较高, 可能会发生峰的拖尾和变形。当发生上述情况时, 高分子量标样溶液应单独配制。

如果没有和测试样品化学结构相同的分子量标样, 可以用不同结构的聚合物标样建立校正曲线及普适校正曲线(见 ISO 16014-2)。

如果需要温和的摇动或搅拌或加热加速(样品)溶解, 时间要尽可能短, 以避免聚合物分子链断裂。

推荐过滤溶液来避免色谱柱堵塞。在这种情况下, 应当使用孔径在 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1\text{ }\mu\text{m}$ 之间的膜过滤

器或烧结金属过滤器。如果在过滤器上发现固体物质,表明溶解不完全,应重复溶解过程。如果使用膜过滤器,膜及支撑物应对所使用的溶剂是惰性的。

通常情况下,标样溶液应在配制后 48 h 之内使用。如果将标样溶液存放在阴凉、黑暗的地方来防止聚合物的降解和溶剂的挥发,可保存较长时间。

推荐分子量标样溶液的浓度如下:

$M_p < 5 \times 10^4$	0.4 mg/cm ³
$5 \times 10^4 \leq M_p < 10^6$	0.2 mg/cm ³
$10^6 \leq M_p$	0.1 mg/cm ³

如果使用黏度检测器,较低分子量范围的测试应使用较高浓度的标样溶液。然而,样品的洗脱时间更宜在较低的浓度下测定。

7.2 样品溶液的制备

准确称取 10 mg~250 mg 的样品加入到 10 cm³~50 cm³ 的样品瓶中,加入洗脱剂溶解。如需要,可再加入内标物。用与标准样品溶液制备相同的方法在 30 min 内溶解。通常,分子量大于 10⁵ 的样品溶解速度较慢,溶解时间需要超过 30 min,以保证完全溶解。推荐对样品溶液进行过滤,避免色谱柱堵塞。

样品溶液浓度不应超过以下范围:

$M_w < 1 \times 10^5$	5.0 mg/cm ³
$1 \times 10^5 \leq M_w < 10^6$	2.0 mg/cm ³
$10^6 \leq M_w$	0.5 mg/cm ³

7.3 色谱柱柱效评价溶液的制备

选择合适的低分子量化合物制备浓度为 10 mg/cm³ 的溶液,用来测定色谱柱组的理论塔板数、不对称因子和分辨因子。

7.4 设备安装

按 SEC 测试所需洗脱剂放入贮槽中脱气。用洗脱剂冲洗 SEC 除色谱柱以外的所有单元。连接色谱柱组。在试验条件下,检查所有连接处有无泄漏。

为获得一条没有漂移和噪音的平直基线,在试验条件下(如流速、检测器灵敏度和温度)保持系统稳定。

7.5 操作参数

7.5.1 流速

对 2 或 3 根长约 30 cm、柱径 8 mm 的高效色谱柱组,推荐的流速约为 1 cm³/min。对于大分子量和剪切敏感的聚合物,应降低流速,以避免在洗脱过程中发生聚合物分子链的断裂。

7.5.2 进样质量和进样体积

聚合物样品进样质量和进样体积取决于色谱柱的尺寸和检测器的灵敏度。试验得到的理想进样质量约为 0.005 mg 聚合物每立方厘米空色谱柱(无填充物)。聚合物最大进样质量应小于 0.05 mg 每立方厘米空色谱柱。

试验得到的理想进样体积约为 0.005 cm³ 聚合物溶液每立方厘米空色谱柱。最大进样体积应小于

0.01 cm³ 聚合物每立方厘米空色谱柱。

分子量标样与样品进样溶液体积应相同。

低分子量化合物的进样体积应小于 0.005 cm³ 每立方厘米空色谱柱体积。

7.5.3 色谱柱温度

应考虑样品的溶解性、洗脱剂的黏度、沸点及室温等因素,选择色谱柱的温度。

7.5.4 检测器灵敏度

对于 RI 检测器,信号强度依赖于进样量和样品的示差折光指数增量 dn/dc 。对于 UV 检测器,信号强度依赖于进样量和样品每单位质量浓度的吸光度。检测器灵敏度宜设定到能获得强的样品信号峰,以确保精确的数据处理。

通过保持同样的灵敏度设定来保证溶液浓度与峰高之间的线性关系。推荐折光指数检测器灵敏度约为全范围 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-4}$ RI 单位,UV 检测器灵敏度约为 0.1~0.9 吸光度单位。

7.6 测定次数

测定次数应不小于 2 次,以验证样品色谱图峰形状和峰位置的重复性。如果两次测试间的流速差大于 0.3%, M_n 偏差大于 3%, M_w 偏差大于 2%,需要重新对样品进行测定。

8 数据采集和处理

见 GB/T 36214.1—2018 中第 8 章。

9 结果表示

见 GB/T 36214.1—2018 中第 9 章。

10 精密度

10.1 概况

1995 年~1998 年,按照 ISO 5725-1 和 ISO 5725-2 的原则组织了多次精密度的试验。

10.2 试验条件

试验样品包括 3 种聚苯乙烯样品、1 种聚甲基丙烯酸甲酯样品和 1 种聚丙烯腈样品,建立标准曲线的窄分子量分布标样由试验组织单位向各实验室分发。试验情况具体如下:

第 1 次精密度试验(1995)

聚合物样品(3 种样品)

聚苯乙烯 PS-1

聚苯乙烯 PS-2

聚苯乙烯 PS-3

校正

14 种聚苯乙烯标样

色谱柱填充材料

聚苯乙烯凝胶

洗脱剂

四氢呋喃

柱温	40 ℃
实验室数量	13
第 2 次精密度试验(1996)	
聚合物样品	聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)
校正	14 种聚苯乙烯标样
色谱柱填充材料	聚苯乙烯凝胶
洗脱剂	四氢呋喃
柱温	40 ℃
实验室数量	14
第 3 次精密度试验(1997~1998)	
聚合物样品	聚丙烯腈
校正	a) 14 种聚苯乙烯标样; b) 14 种聚乙二醇和聚氧化乙烯标样
色谱柱填充材料	a) 聚苯乙烯凝胶; b) 聚乙烯醇凝胶
洗脱剂	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺(添加剂:20 mM LiBr)
柱温	40 ℃
实验室数量	a) 8 个聚苯乙烯凝胶色谱柱实验室; b) 10 个聚乙烯醇凝胶色谱柱实验室

10.3 精密度试验结果

本部分的重复性和再现性结果见表 1。原始数据参见附录 C。

注：排除第三次，使用聚苯乙烯凝胶色谱柱和添加 20 mM 溴化锂的 *N,N*-二甲基酰胺为洗脱剂，在不理想条件下得到的循环测试结果，该方法的重复性和再现性足以使其成为标准方法。在第三次循环试验中，较大偏差 SR 是由于聚苯乙烯色谱柱和聚合物样品或者校正标样之间的相互作用导致的。因此该方法不能用于存在可预见副作用的聚合物样品，如聚合物分子在色谱柱填充材料上的吸附或者聚合物分子与填充材料间的排斥。

表 1 精密度试验结果

聚合物	M_n 、 M_w 平均值	重复性, s_r ^a	再现性, s_R ^a	循环试验
PS-1	$M_n=137\ 000$ $M_w=373\ 000$	3.1 1.3	8.0 8.1	1st
PS-2	$M_n=70\ 400$ $M_w=226\ 000$	3.1 2.1	5.6 6.1	1st
PS-3	$M_n=38\ 000$ $M_w=157\ 000$	2.8 2.4	6.9 4.9	1st
PMMA ^b	$M_n=163\ 000$ $M_w=617\ 000$	2.1 1.7	9.0 7.8	2nd
PMMA ^c	$M_n=215\ 000$ $M_w=834\ 000$	2.4 1.4	5.7 8.4	2nd
PAN ^d	$M_n=202\ 000$ $M_w=467\ 000$	2.3 0.7	28.2 19.8	3rd

表 1 (续)

聚合物	M_n 、 M_w 平均值	重复性, s_r^a	再现性, s_R^a	循环试验
PAN ^e	$M_n=79\ 200$	3.2	18.7	3rd
	$M_w=208\ 000$	1.1	8.2	
PAN ^f	$M_n=126\ 000$	2.3	5.8	3rd
	$M_w=418\ 000$	0.4	5.1	
PAN ^g	$M_n=77\ 800$	1.9	6.4	3rd
	$M_w=468\ 000$	0.7	6.6	

^a 用 Grubbs-cochran 方法排除了异常值。

^b 校正:聚苯乙烯标准样品。

^c 校正:聚甲基丙烯酸甲酯标准样品。

^d 色谱柱:聚苯乙烯凝胶填料;校正:聚苯乙烯标准样品。

^e 色谱柱:聚苯乙烯凝胶填料;校正:聚乙二醇和聚氧化乙烯标准样品。

^f 色谱柱:聚乙烯醇凝胶填料;校正:聚苯乙烯标准样品。

^g 色谱柱:聚乙烯醇凝胶填料;校正:聚乙二醇和聚氧化乙烯标准样品。

11 试验报告

见 GB/T 36214.1—2018 中第 11 章。

附 录 A
(资料性附录)
方法应用的更多信息

本部分适用于低于 60 ℃ 的 SEC 测试,样品为线性均聚物。然而,由于这是一相对方法,也可以应用到非线性均聚物,如支化、星型、梳型、立构规整和立构无规聚合物,及其他类型聚合物,如无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物和多相共聚物。该方法适用的样品分子量测试范围为从单体分子量到 3 000 000,但不适用于含分子量低于 1 000 的组分超过 30% 的样品。

该方法不适用于水做洗脱剂的测试,即不适用于水溶性聚合物,或柱温高于 60℃(如聚乙烯),或样品分子与色谱柱填充物能发生吸附或排斥这类明显次级效应的样品。

附 录 B
(资料性附录)
试剂的更多信息

B.1 洗脱剂示例

下面是一些适合低于 60 ℃ 的 SEC 测试的洗脱剂及相应聚合物：

- a) 四氢呋喃可用于聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚醋酸乙烯酯等；
- b) 氯仿可用于脂肪族聚酯等；
- c) 甲苯可用于聚二甲基硅氧烷等；
- d) *N,N*-二甲基甲酰胺可用于聚丙烯腈、聚氨酯类等；
- e) 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇可用于聚酰胺、聚酯等。

B.2 色谱柱评价试剂示例

推荐的评价聚苯乙烯凝胶色谱柱性能的有机试剂见表 B.1。由于离子基团可能会与色谱柱填充材料发生相互作用,不能使用含有离子基团的化合物作为评价试剂,如含有羧基或氨基等基团。

表 B.1 色谱柱评价试剂示例

洗脱剂	试剂
四氢呋喃	乙苯
氯仿	乙苯
甲苯	乙苯
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	乙二醇
1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇	乙酸乙酯

B.3 窄分子量分布标样

参见 GB/T 36214.1—2018 中附录 B。

只能在高温下溶解的聚合物不适用于该方法,如聚乙烯和聚丙烯等。

附 录 C

(资料性附录)

ISO 16014-3:2012 精密度试验

C.1 第1次精密度试验数据(聚苯乙烯样品)

表 C.1 至表 C.3 列出了第1次精密度试验得到的原始数据(平均分子量平均值和方差)。

表 C.1 聚苯乙烯(PS-1)的平均分子量平均值及方差

实验室	$M_n(\times 10^{-4})$		$M_w(\times 10^{-4})$	
	平均值	方差	平均值	方差
A1	14.6	0.281	35.9	0.013
B1	14.6	0.051	38.9	0.031
B2	13.9	0.249	37.2	0.823
B3	13.8	0.059	37.8	0.178
C1	13.0	0.666	37.1	0.002
C2	13.3	0.446	37.6	0.020
C3	13.6	0.095	38.4	0.162
D1	13.1	0.135	41.9	0.062
D2	13.1	0.135	41.9	0.062
D3	13.8	0.140	12.2	0.002
E1	13.5	0.000	38.3	0.000
E2	13.3	0.012	38.0	0.007
F1	14.2	0.007	40.8	0.018
F2	14.2	0.002	40.4	0.005
F3	14.3	0.017	40.2	0.000
G1	15.0	0.012	37.6	0.009
G2	13.6	0.038	35.8	0.037
H1	13.3	0.001	38.0	0.011
H2	13.5	0.035	38.2	0.021
I1	16.3	0.436	40.2	0.203
I2	16.6	0.247	39.4	0.859
J1	11.9	0.187	31.8	0.815
J2	11.6	0.086	31.8	0.482
J3	12.5	0.016	32.4	0.002
K1	13.8	0.009	37.5	0.007

表 C.1 (续)

实验室	$M_n(\times 10^{-4})$		$M_w(\times 10^{-4})$	
	平均值	方差	平均值	方差
K2	14.5	0.036	38.1	0.016
L1	13.9	0.024	37.0	0.158
L2	12.6	0.000	35.2	0.260
M1	12.6	0.062	33.3	0.140
M2	13.1	0.107	32.2	0.002
M3	12.0	0.109	32.1	0.362
注：括号内的值为离群值。				

每个试验的测定次数(见 7.6)为 3 次($n=3$)。一些实验室对同一样品进行了 2 个或 3 个独立试验。例如, 试验室 B 进行了 3 个试验, 用 B1、B2 和 B3 表示。这些数据的处理方式与来自于不同实验室的数据相同。

表 C.2 聚苯乙烯(PS-2)的平均分子量平均值及方差

实验室	$M_n(\times 10^{-4})$		$M_w(\times 10^{-4})$	
	平均值	方差	平均值	方差
A1	7.24	0.026	22.6	0.006
B1	7.65	0.098	23.1	0.096
B2	7.54	0.038	22.4	(0.212)
B3	7.45	0.031	22.9	0.060
C1	6.70	0.149	21.9	0.007
C2	6.47	0.060	22.2	0.042
C3	6.95	0.009	22.7	0.002
D1	6.89	0.015	24.8	0.047
D2	7.00	0.003	24.7	0.002
D3	6.75	0.084	24.6	0.009
E1	7.19	0.000	23.0	0.000
E2	7.07	0.002	22.9	0.010
F1	7.51	0.002	24.1	0.009
F2	7.61	0.001	23.8	0.000
F3	7.65	0.002	23.6	0.004
G1	7.34	0.002	23.0	0.002
G2	7.09	0.000	22.4	0.010
H1	6.70	0.007	23.5	0.005
H2	6.88	0.002	23.2	0.019

表 C.2 (续)

实验室	$M_n(\times 10^{-4})$		$M_w(\times 10^{-4})$	
	平均值	方差	平均值	方差
I1	(9.13)	(5.707)	23.4	(2.628)
I2	(9.72)	(0.590)	24.9	(0.887)
J1	6.62	0.004	20.0	0.095
J2	6.73	0.001	20.1	0.042
J3	6.65	0.095	21.0	0.016
K1	7.07	0.007	22.9	0.007
K2	6.78	0.038	22.8	0.020
L1	6.52	0.136	21.7	0.016
L2	6.59	0.020	22.0	0.099
L3	6.74	0.013	20.6	0.050
M1	7.60	0.006	21.8	0.042
M2	7.66	0.084	21.4	0.047
M3	6.55	0.004	19.6	0.042

注：括号内的值为离群值。

表 C.3 聚苯乙烯(PS-3)的平均分子量平均值及方差

实验室	$M_n(\times 10^{-4})$		$M_w(\times 10^{-4})$	
	平均值	方差	平均值	方差
A1	3.70	0.008	15.7	0.004
B1	4.12	0.006	16.4	0.059
B2	3.99	0.017	15.7	0.052
B3	4.05	0.005	16.0	0.014
C1	3.67	0.005	15.4	0.095
C2	3.55	0.001	15.3	0.020
C3	3.78	(0.038)	15.8	0.056
D1	3.84	0.001	16.8	0.020
D2	3.74	0.002	16.4	0.029
D3	3.76	0.014	16.6	0.007
E1	3.69	0.000	16.1	0.000
E2	3.60	0.000	16.0	0.000
F1	3.95	0.000	16.6	0.003
F2	4.00	0.001	16.3	0.001
F3	4.08	0.001	16.2	0.002

表 C.3 (续)

实验室	$M_n(\times 10^{-4})$		$M_w(\times 10^{-4})$	
	平均值	方差	平均值	方差
G1	3.99	0.000	16.2	0.001
G2	3.89	0.000	16.0	0.002
H1	3.50	0.001	16.8	0.020
H2	3.59	0.003	16.2	0.039
I1	4.04	0.005	15.3	(2.247)
J1	3.47	0.002	14.6	0.016
J2	3.50	0.002	14.5	0.002
J3	3.70	0.000	14.5	0.009
K1	3.80	0.000	16.1	0.000
K2	3.70	0.000	16.0	0.002
L1	3.75	0.004	15.8	0.012
L2	3.60	0.001	15.0	0.009
L3	3.50	0.002	14.4	0.031
M1	4.42	0.003	15.6	0.002
M2	4.50	(0.069)	15.4	0.016
M3	3.46	(0.038)	13.6	0.016
注：括号内的值为离群值。				

C.2 第2次精密度试验数据(聚甲基丙烯酸甲酯样品)

表 C.4 列出了第2次精密度试验(聚甲基丙烯酸甲酯样品)得到的原始数据(平均分子量平均值及方差)。每个试验的测定次数(见 7.6)为3次($n=3$)。

表 C.4 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的平均分子量平均值及方差

实验室	$M_n(\times 10^{-4})$		$M_w(\times 10^{-4})$	
	平均值	方差	平均值	方差
校正：聚苯乙烯标准样品				
A	18.0	0.39	59.3	0.16
B	16.5	(1.14)	72.6	0.01
C	15.4	0.09	57.2	0.42
D	14.4	0.09	62.9	0.02
E	14.0	0.17	58.0	2.20
F	17.3	0.02	65.8	0.02

表 C.4 (续)

实验室	$M_n(\times 10^{-4})$		$M_w(\times 10^{-4})$	
	平均值	方差	平均值	方差
G	17.4	0.00	59.7	0.13
H	16.3	0.02	63.6	0.20
I	22.8	(47.85)	66.7	(43.04)
J	15.8	0.20	62.3	3.48
K	(23.5)	0.66	66.4	4.97
L	18.9	0.24	58.7	2.14
M	15.9	0.06	53.8	0.04
N	16.3	0.02	62.1	0.19
校正:聚甲基丙烯酸甲酯标准样品				
A	22.4	0.78	82.3	0.33
B	19.9	0.41	87.3	0.01
C	20.1	0.21	82.1	1.10
D	19.5	0.20	73.5	0.02
E	18.3	0.16	71.7	1.35
F	21.0	0.03	83.9	0.03
G	20.6	0.00	81.4	0.26
H	19.9	0.03	88.4	0.47
I	(29.8)	(89.49)	90.4	(76.41)
J	19.7	0.35	88.3	6.01
K	(27.7)	0.93	93.9	3.23
L	22.4	0.34	78.8	4.06
M	19.9	0.09	74.3	0.06
N	20.4	0.12	91.3	0.80
注:括号内的值为离群值。				

C.3 第3次精密度试验数据(聚丙烯腈样品)

表 C.5 列出了第3次循环试验(聚丙烯腈样品)得到的原始数据(平均分子量平均值及方差)。每个试验的测定次数(见 7.6)为3次($n=3$)。

表 C.5 聚丙烯腈(PAN)的平均分子量平均值及方差

实验室	$M_n(\times 10^{-4})$		$M_w(\times 10^{-4})$	
	平均值	方差	平均值	方差
色谱柱:聚苯乙烯凝胶 校正:聚苯乙烯标准样品				
A	15.78	0.07	33.94	0.20
B	22.73	0.54	49.93	(0.89)
C	31.13	0.05	62.43	0.06
D	19.20	0.37	41.23	0.08
E	15.00	0.03	41.25	0.02
G	23.17	0.14	52.34	0.27
H	20.87	0.51	45.92	0.08
I	13.61	0.00	50.38	0.05
色谱柱:聚苯乙烯凝胶 校正:聚乙二醇和聚氧化乙烯标准样品				
A	8.70	0.02	19.23	0.08
B	8.40	0.18	20.93	0.17
C	8.38	0.01	23.60	0.01
D	9.68	0.05	20.63	0.04
E	8.51	0.01	21.00	0.00
G	6.42	0.04	18.32	0.03
H	8.25	0.22	21.73	0.01
I	5.00	0.00	(47.01)	(7.87)
色谱柱:聚乙醇凝胶 校正:聚苯乙烯标准样品				
A	11.92	0.07	38.86	(0.99)
B1	11.70	(1.00)	39.70	(2.92)
B2	12.67	0.12	44.43	(0.60)
C	12.99	0.19	44.05	0.06
D1	14.30	0.04	38.67	(0.34)
D2	13.07	0.02	45.86	0.01
E	11.97	0.05	33.65	0.08
F	11.85	0.15	59.48	(1.85)
G	12.69	0.07	41.59	0.03
H1	12.39	0.13	40.15	0.05
H2	11.63	0.05	41.23	0.03
I	12.83	0.01	40.38	0.08
J	(9.36)	0.70	39.24	0.00
K	13.11	0.08	41.38	0.00

表 C.5 (续)

实验室	$M_n(\times 10^{-4})$		$M_w(\times 10^{-4})$	
	平均值	方差	平均值	方差
色谱柱:聚乙烯醇凝胶 校正:聚乙二醇和聚氧化乙烯标准样品				
A	7.11	0.02	20.29	(0.29)
B1	7.31	(0.30)	22.00	(0.64)
B2	8.18	0.04	25.67	(0.16)
C	8.04	0.03	23.74	0.00
D1	8.67	0.01	21.27	0.10
D2	8.10	0.00	23.67	0.00
E	7.59	0.02	25.39	0.06
F	6.98	0.06	27.12	0.02
G	7.93	0.02	23.72	0.01
H1	7.68	0.04	22.96	0.01
H2	7.15	0.01	22.52	0.01
I	7.99	0.00	23.72	0.03
J	(6.00)	0.07	22.33	0.00
K	7.96	0.02	24.33	0.00
注:括号内的值为离群值。				

参 考 文 献

[1] ISO 5725-1 测量方法和结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义
[Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 1: General principles and definitions]

[2] ISO 5725-2 测量方法和结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法 [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method]

[3] Grubbs, F.E., and Beck, G., Technometrics, 14, p. 847 (1972)
