

# JJG

## 中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 342—93

---

### 凝 胶 色 谱 仪

1992 年 11 月 24 日批准

1993 年 5 月 1 日实施

---

国家技术监督局

# 目 录

|                                 |      |
|---------------------------------|------|
| 一 概述.....                       | (1)  |
| 二 技术要求.....                     | (1)  |
| 三 检定条件.....                     | (2)  |
| 四 检定项目和检定方法.....                | (3)  |
| 五 检定结果处理和检定周期.....              | (7)  |
| 附录                              |      |
| 附录1 检定证书和检定结果通知书(背面)格式 .....    | (8)  |
| 附录2 GPC常用溶剂的物理性质 .....          | (10) |
| 附录3 某些高聚物的折光指数 .....            | (11) |
| 附录4 线性相关系数 $\gamma$ 的计算公式 ..... | (12) |
| 附录5 检定记录格式 .....                | (13) |

---

# 凝胶色谱仪检定规程

Verification Regulation of  
Gel Chromatograph

JJG 342—93

---

本检定规程经国家技术监督局于1992年11月24日批准，并自1993年5月1日起施行。

归口单位： 国家标准物质研究中心

起草单位： 国家标准物质研究中心

本规程技术条文由起草单位负责解释。

**本规程主要起草人：**

袁和林

（国家标准物质研究中心）

**参加起草人：**

周以华

（国家标准物质研究中心）

本规程适用于新制造、使用中和修理后的凝胶色谱仪的检定。

## 一 概 述

凝胶色谱是一种新型的液相色谱。它的分离过程是在装有多孔物质为填料的柱中进行的。当高聚物溶液流经色谱柱后，高聚物样品在柱上按分子尺寸从大到小的顺序进行分离，并通过检测器自动检测出样品的浓度。凝胶色谱法是测量高聚物分子量的一种相对测量方法。被测样品的分子量和分子量分布可以由其 GPC 谱图和校正曲线求得。分子量分布用多分散指数表征。

凝胶色谱仪（以下简称仪器），通常由溶剂贮槽、输液泵、进样器、色谱柱、浓度检测器、记录仪、计算机等部分组成。

## 二 技 术 要 求

### 1 仪器外观

1.1 仪器上应标明型号、名称、编号、制造厂名称及出厂日期。

1.2 仪器的外壳应无明显的损坏。

1.3 仪器的各功能键完好，工作正常。

1.4 仪器应具备有产品检验合格证及仪器说明书等技术文件。

### 2 输液泵

2.1 泵的流量稳定性应优于  $\pm 1\%$ 。

2.2 泵在工作压力下的耐压性应能保证在工作压力范围内无泄漏。

### 3 色谱柱

3.1 柱效：三根高效填充柱组（90 cm）的理论塔板数  $N$  应大于  $1 \times 10^4$ 。

3.2 柱箱的控温精度：柱箱若有控温，温度波动应不超过  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。柱箱若无控温，在实验过程中环境温度波动不得超过  $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

### 4 检测器

#### 4.1 示差检测器

噪声： $< 5 \times 10^{-7} \text{ RIU}$ 。

基线漂移:  $<5 \times 10^{-8}$  (RIU·h<sup>-1</sup>).

#### 4.2 紫外检测器

噪声  $<4 \times 10^{-5}$  ODU.

基线漂移  $<4 \times 10^{-4}$  (ODU·h<sup>-1</sup>).

5 仪器的测量精度 应优于 $\pm 5\%$ .

6 仪器的测量准确度 应优于 $\pm 20\%$ .

### 三 检定条件

#### 7 环境条件

7.1 安装仪器的实验室应清洁无尘, 无易燃、易爆气体, 不受阳光直射, 排风良好.

7.2 仪器应放在平稳的工作台上, 周围无强烈振动、无强电、磁场干扰.

7.3 室内环境温度应为  $15^{\circ}\text{C}$  至  $30^{\circ}\text{C}$ .

7.4 室内相对湿度应小于  $80\%$ .

7.5 电源电压为  $220 \pm 20$  V, 频率为  $50 \text{ Hz} \pm 1 \text{ Hz}$ , 应配有稳压器.

#### 8 检定设备及材料

8.1 标准物质: 选用国家计量行政部门批准颁布并附有证书的窄分布聚苯乙烯标准物质 6 至 8 种. 该标准物质的分子量 (重均分子量  $\bar{M}_w$  或数均分子量  $\bar{M}_n$  或峰位分子量  $\bar{M}_p$ ) 量程为, 在  $10^3$ 、 $10^4$ 、 $10^5$ 、 $10^6$  各数量级范围内有 1 至 3 种窄分布聚苯乙烯标准物质.

#### 8.2 化学试剂:

四氢呋喃 分析纯

甲苯 分析纯

间甲酚 分析纯

氯仿 分析纯

邻二氯苯 化学纯

二甲基甲酰胺 分析纯

8.3 秒表: 经检定合格的分度值不大于  $0.1 \text{ s}$  的秒表一块.

8.4 天平：经检定合格的量称为 100 g 或 200 g，最小分度值为 0.1 mg 的天平一台。

8.5 测温仪表：经检定合格的铂电阻及配套的测温仪表一套或热敏电阻及配套的测温仪表一套。测温精度应优于  $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 。测温范围为  $15^{\circ}\text{C}$  至  $135^{\circ}\text{C}$ 。

8.6 玻璃仪器：10 ml 移液管，B 级，2 个；5 ml 容量瓶，B 级，2 个；10 ml 容量瓶，B 级，5 个。

8.7 注射器：50 ml、100 ml 及 5 ml、10 ml 玻璃注射器，B 级，各 2 个。

8.8 溶液过滤膜：孔径为  $0.1\ \mu\text{m}$  至  $0.45\ \mu\text{m}$  过滤膜 5 张。

#### 四 检定项目和检定方法

9 外观检查 按技术要求中 1.1 至 1.4 的规定检查仪器的外观。

#### 10 输液泵的检定

##### 10.1 泵流量稳定性

仪器运转稳定后，泵流量设定为  $1\ \text{ml/min}$ （实验时的流量）。将 5 ml 的容量瓶接在泵出口处，在溶剂流入容量瓶内的同时开始计时，待溶剂充满至刻线时停止计时，记下测量时间。间隔约 10 min 后测量 1 次，重复测量 3 次以上。分别由式 (1)、(2)、(3) 计算出时间平均值及时间最大值与平均值的相对误差和时间最小值与平均值的相对误差。相对误差应优于  $\pm 1\%$ 。

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^n t_i}{n} \quad (1)$$

$$S_{R_1} = \frac{t_{\max} - \bar{t}}{\bar{t}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{R_2} = \frac{t_{\min} - \bar{t}}{\bar{t}} \times 100\% \quad (3)$$

式中  $n$ ——测量次数；

$\bar{t}$ ——时间测量平均值；

$t_i$ ——每次时间测量值；

$t_{\max}$ ——时间测量最大值；

$t_{\min}$ ——时间测量最小值；

$S_{R_1}$ ——时间测量最大值与平均值的相对误差；

$S_{R_2}$ ——时间测量最小值与平均值的相对误差。

## 10.2 泵在工作压力下的耐压性

启动仪器，待仪器运转稳定后，将泵流量设定为  $1 \text{ ml/min}$ ，待压力稳定后，用滤纸检查各接头应无湿迹。若有湿迹应紧固接头螺帽或更换密封件。

## 11 色谱柱的检定

### 11.1 色谱柱的柱效

用苯、甲苯或四氢呋喃为样品，以仪器中的溶剂为溶剂，配制浓度约为  $2 \text{ mg/ml}$  的溶液，注入色谱柱，得到色谱图 1。根据图 1 由式

(4) 计算色谱柱的理论塔板数。三根高效串联柱组的理论塔板数  $N$  应大于  $1 \times 10^4$ 。

$$N = 16 \times \left( \frac{V_R}{W} \right)^2 \quad (4)$$

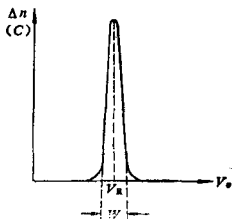


图 1 色谱柱理论塔板数测定图

式中:  $V_R$ ——色谱峰顶的淋出体积;

$W$ ——色谱峰底宽;

$N$ ——色谱柱的理论塔板数。

### 11.2 柱箱控温精度

有柱控温箱的仪器应检定柱箱的控温精度。对常温测定,应在高于室温 $10^{\circ}\text{C}$ 的温度下检定仪器的控温精度;对高温测定,应在 $135^{\circ}\text{C}$ 下检定仪器的控温精度。检定方法为将铂电阻或热敏电阻置于柱恒温箱中部,关好柱箱盖,将引线 with 测温仪表相连接。当温度到达设定温度时,稳定约 $5\text{ min}$ 后,记下测温仪表上的温度值。每间隔约 $10\text{ min}$ 测定一次,测定 $5$ 次以上,取其平均值,其最大值与平均值之差及最小值与平均值之差为控温精度。控温精度应优于 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

## 12 检测器的检定

### 12.1 示差检测器的噪声和基线漂移

将示差检测器与仪器相联结,启动仪器,以仪器体系中的溶剂为溶剂,设定流量为 $1\text{ ml/min}$ ,将灵敏度选择在最灵敏档,记录纸速为 $(0.5\sim 1)\text{ cm/min}$ ,待仪器稳定后,走基线 $30\text{ min}$ 到 $1\text{ h}$ ,计算噪声和基线漂移。

### 12.2 紫外检测器的噪声和基线漂移

将紫外检测器与仪器相连接,紫外吸收波长为 $254\text{ nm}$ ,溶剂为四氢呋喃或无紫外吸收的试剂。启动仪器,设定流量为 $1\text{ ml/min}$ ,参比池为空气,吸光度选择在最灵敏档。记录纸速为 $(0.5\sim 1)\text{ cm/min}$ ,待仪器稳定后,走基线 $30\text{ min}$ 到 $1\text{ h}$ ,计算噪声和基线漂移。

## 13 仪器测量精度的检定

### 13.1 绘制校正曲线

在柱组分离范围内,选用第8.1款中的标准物质 $6$ 至 $8$ 种,按其分子量大小,配制浓度为 $(0.5\sim 3)\text{ mg/ml}$ 的溶液,注入色谱柱,得到每种标准物质的GPC谱图。如图2(a)所示。谱图的纵坐标为检测浓度,横坐标为淋出体积。再以标准物质的分子量对数对标准物质的峰位淋出体积作图,就可得到标准物质的校正曲线。如图2(b)所示。在绘制校正曲线谱图时,纵坐标可采用窄分布标准物质的 $\bar{M}_w$ 、 $\bar{M}_n$ 或

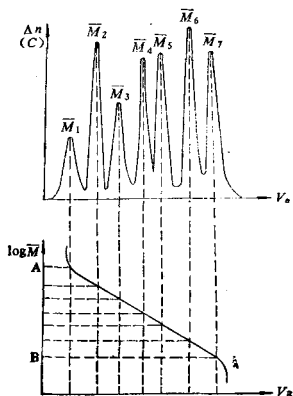


图2 (a)  $\Delta n$  对  $V_e$  GPC 谱图  
(b)  $\log \bar{M}$  对  $V_R$  校正曲线图

$\bar{M}_n$ 。校正曲线的相关系数  $r$  应大于 0.98。

### 13.2 仪器测量精度的测量与计算

在校正曲线范围内，选用一种窄分布聚苯乙烯标准物质（该物质未用于绘制校正曲线）。配制成一定浓度的溶液。在绘制校正曲线的实验条件下，将配制好的溶液注入色谱柱，求得  $\bar{M}_w$  及  $\bar{M}_n$ 。重复测量 3 次。取重均分子量或数均分子量的平均值  $\bar{M}_w$ 、 $\bar{M}_n$ ，计算每次测量的  $\bar{M}_w$  及  $\bar{M}_n$  与相应平均值的最大相对误差应优于  $\pm 5\%$ 。由式(5)、(6) 进行计算。

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i}{n} \quad (5)$$

$$\text{测量精度} = \frac{\bar{M}_{w(max)} - \bar{M}_w}{\bar{M}_w} \times 100\% \quad (6)$$

式中:  $n$ ——测量次数;

$\bar{M}_w$ —— $n$ 次测量的  $\bar{M}_w$  平均值;

$\bar{M}_{w(max)}$ —— $n$ 次测量中最大的  $\bar{M}_w$  值。

(用  $\bar{M}_n$  计算仪器测量精度的方法同上)。

#### 14 仪器测量准确度的检定

用 13.2 中测得的窄分布聚苯乙烯标准物质的分子量平均值 ( $\bar{M}_w$ 、 $\bar{M}_n$ ) 与该标准物质的分子量标准值 ( $\bar{M}_{w(s)}$ 、 $\bar{M}_{n(s)}$ ) 的相对误差作为仪器的测量准确度。仪器的测量准确度应优于  $\pm 20\%$ 。按式 (7) 进行计算。

$$\text{仪器的测量准确度} = \frac{\bar{M}_w - \bar{M}_{w(s)}}{\bar{M}_{w(s)}} \times 100\% \quad (7)$$

式中:  $\bar{M}_w$ —— $n$ 次测量中  $\bar{M}_w$  的平均值;

$\bar{M}_{w(s)}$ ——标准物质的重均分子量。

(用  $\bar{M}_n$  计算仪器测量准确度的方法同上)。

### 五 检定结果处理和检定周期

15 仪器进行首次检定, 符合本规程 1 至 6 条技术要求, 该仪器合格, 发给检定证书。

仪器进行周期检定, 符合本规程 2.1、3.1、5、6 条技术要求。该仪器合格, 发给检定证书, 要注明未达到技术要求的项目; 经检定, 不符合上述要求的仪器, 为不合格仪器, 发给检定结果通知书, 并注明未达到技术要求的项目。

16 仪器的检定周期定为两年。在使用中如测定结果有较大的误差或更换部件后仪器性能有明显的变化时, 应随时检定。

## 附 录

## 附录 1

## 检定证书和检定结果通知书（背面）格式

## (1) 检定证书

## 检 定 结 果

- 一 外观检查
- 二 仪器检定
  - 1 泵在工作压力下的耐压性检定
  - 2 泵的流量稳定性
  - 3 色谱柱的柱效
  - 4 柱箱的控温精度
  - 5 检测器
    - 示差检测器：噪声      漂移
    - 紫外检测器：噪声      漂移
  - 6 仪器的测量精度
  - 7 仪器的测量准确度

## (2) 检定结果通知书

### 检 定 结 果

下述几项指标未达到检定规程要求:

[illegible]

### 处理意见

## 附录 2

GPC 常用溶剂的物理性质

| 溶 剂        | 沸 点<br>(°C) | 粘 度<br>(mPa·s20°C) | $n_D^{20^\circ\text{C}}$ | 无紫外吸<br>收下限 (nm) | 实 验 温<br>度上限 (°C) |
|------------|-------------|--------------------|--------------------------|------------------|-------------------|
| 四氢呋喃       | 65          | 0.488              | 1.407 0                  | 220              | 45                |
| 苯          | 80.1        | 0.520              | 1.501 1                  | 280              | 60                |
| 甲苯         | 110.6       | 0.59               | 1.496 1                  | 285              | 80                |
| 二甲基甲<br>酰胺 | 153         | 0.80               | 1.428 0                  | 295              | 90                |
| 环己烷        | 80.7        | 0.98               | 1.428 2                  | 220              | 60                |
| 邻二氯苯       | 180         | 1.26               | 1.551 5                  |                  | 135               |
| 三氯代苯       | 213         | 1.89(25°C)         | 1.571 7                  |                  | 135               |
| 间甲酚        | 202.8       | 2.08               | 1.544                    |                  | 130               |
| 三氯甲烷       | 61.7        | 0.58               | 1.446                    | 245              | 40                |
| 二氯乙烷       | 84          | 0.84               | 1.444 3                  | 225              | 60                |
| 二氯甲烷       | 40          | 0.440              | 1.423 7                  | 220              | 25                |
| 四氯化碳       | 76.8        | 0.969              | 1.460 7                  | 265              | 45                |
| 水          | 100         | 1.005              | 1.333                    |                  |                   |

## 附录 3

某些高聚物的折光指数

| 聚 合 物    | 折 光 指 数   |
|----------|-----------|
| 聚四氟乙烯    | 1.35      |
| 聚三氟氯乙烯   | 1.42      |
| 丙酸纤维素    | 1.46~1.49 |
| 醋酸纤维素    | 1.46~1.49 |
| 聚甲基戊基    | 1.465     |
| 乙基纤维素    | 1.47      |
| 缩醛均聚物    | 1.48      |
| 丙烯酸酯     | 1.49      |
| 硝化纤维素    | 1.49~1.51 |
| 聚丙烯      | 1.49      |
| 聚乙烯(低密度) | 1.51      |
| 尼龙11     | 1.52      |
| 聚乙烯(中密度) | 1.52      |
| 聚氯乙烯     | 1.52~1.55 |
| 尼龙66     | 1.53      |
| 聚苯乙烯     | 1.57~1.60 |
| 聚 矽      | 1.633     |

## 附录 4

线性相关系数 $r$ 的计算公式

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx}S_{yy}}}$$

式中:

$$S_{xy} = \sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}$$

$$S_{xx} = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}$$

$$S_{yy} = \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}$$

 $x$ ——横坐标的各相应数值; $y$ ——纵坐标的各相应数值; $n$ ——测量次数。

## 附录 5

## 检定记录格式

## 凝胶色谱仪检定记录

|       |  |      |  |
|-------|--|------|--|
| 送检单位  |  | 室 温  |  |
| 仪器型号  |  | 湿 度  |  |
| 制 造 厂 |  | 溶剂名称 |  |
| 出厂编号  |  | 柱子型号 |  |
| 检定日期  |  | 证书编号 |  |

## 1 外观检查

## 2 泵流量稳定性检定

| 容量瓶体积    | 测量次数      | 测 量 值     | 平 均 值 |
|----------|-----------|-----------|-------|
|          |           |           |       |
|          |           |           |       |
|          |           |           |       |
| 泵流量稳定性误差 | $S_{R_1}$ | $S_{R_2}$ |       |

## 3 色谱柱柱效检定

| 柱子规格 | 溶 剂 | 样 品 | 淋出体积 | 色谱峰宽 |
|------|-----|-----|------|------|
|      | ☉   |     | 2    |      |
| 柱 效  |     |     |      |      |

## 4 柱箱控温精度检定

| 柱箱设定温度 (°C) | 柱箱实测温度 (°C) | 平均值 (°C) |
|-------------|-------------|----------|
|             |             |          |
| 柱箱控温精度      |             |          |

## 5 检测器噪声、漂移检定

| 检测器类型 | 噪 声 | 漂 移 |
|-------|-----|-----|
|       |     |     |

## 6 仪器的测量精度及准确度检定

|                         |  |  |  |  |         |  |  |  |  |
|-------------------------|--|--|--|--|---------|--|--|--|--|
| 标样 $\bar{M}$ 测定值        |  |  |  |  |         |  |  |  |  |
| $\log \bar{M}$ 值        |  |  |  |  |         |  |  |  |  |
| 保留体积值                   |  |  |  |  |         |  |  |  |  |
| 校正曲线 $\gamma$ 值         |  |  |  |  |         |  |  |  |  |
| 标样标准值 ( $\bar{M}_w$ )   |  |  |  |  |         |  |  |  |  |
| GPC 测量值 ( $\bar{M}_w$ ) |  |  |  |  |         |  |  |  |  |
| 仪器测量精度                  |  |  |  |  | 仪器测量准确度 |  |  |  |  |

检定者  
校验者