

HB

中华人民共和国航空工业标准

HB 7615—1998

复合材料树脂基体组分和 预固化度高效液相色谱分析方法

1998—06—26 发布

1998—07—01 实施

中国航空工业总公司 批准

前 言

本标准是根据航空工业总公司航空材料研究院的研究成果和院标为基础,参照 BSS 7305 制定的。

本标准由中国航空工业总公司航空材料、热工艺标准化技术归口单位提出并归口。

本标准由中国航空工业总公司航空材料研究院负责起草。

本标准主要起草人:吴茜薇、曹 翊、姜从典。

本标准于 1998 年 6 月 26 日首次发布。

中华人民共和国航空工业标准

复合材料树脂基体组分和预固化度 高效液相色谱分析方法

HB 7615-1998

1 范围

本标准规定了复合材料树脂基体高效液相色谱分析方法的原理、试剂、仪器、试验条件、试验过程、试验结果计算和试验报告。

本标准适用于树脂基复合材料中可溶于乙腈的基体的配方组成鉴别及组分定量分析和预固化度分析。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 9008-88 液相色谱法术语 柱液相色谱法和平面色谱法

3 定义

本标准采用下列定义。

3.1 色谱图

色谱柱流出物通过检测器系统时所产生的响应信号对时间或流动相流出体积的曲线图,或者通过适当方法观察到的纸色谱或薄层色谱斑点、谱带的分布图。〔GB 9008-88 中 7.1〕

3.2 (色谱)峰

色谱柱流出组分通过检测器系统时所产生的响应信号的微分曲线。〔GB 9008-88 中 7.2〕

3.3 峰底

从峰的起点与终点之间连接的直线(附图 A1 中的 CD)。〔GB 9008-88 中 7.2.1〕

3.4 峰高(h)

从峰最大值到峰底的距离(图 A1 中的 BE)。〔GB 9008-88 中 7.2.2〕

3.5 峰宽(w)

在峰两侧拐点(图 A1 中的 F, G)处所作切线与峰底相交两点间的距离(图 A1 中的 KL)。〔GB 9008-88 中 7.2.3〕

3.6 半高峰宽($w_{1/2}$)

通过峰高的中点作平行于峰底的直线,此直线与峰两侧相交两点之间的距离(图 A1 中的 HJ)。〔GB 9008-88 中 7.2.4〕

3.7 峰面积(A)

峰与峰底之间的面积(图 A1 中的 CHEJDC)。〔GB 9008-88 中 7.2.5〕

3.8 保留时间(t_R)

组分从进样到出现峰最大值所需的时间(图 A1)。〔GB 9008-88 中 6.2〕

3.9 分离度(R)

两个相邻色谱峰的分离程度,以两个组分保留值之差与其平均峰宽值之比表示(图 A3)。

$$R = 2\left(\frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_1 + w_2}\right) \dots\dots\dots (18)$$

〔GB 9008-88 中 6.22〕

3.10 理论板数(n)

表示柱效能的物理量,可由下式计算:

$$n = 5.54\left(\frac{t_R}{w_{h/2}}\right)^2 = 16\left(\frac{t_R}{w}\right)^2 \dots\dots\dots (14)$$

〔GB 9008-88 中 6.21.1〕

3.11 固定相

色谱柱内、薄层板、薄层棒或纸上(包括纸本身)不移动的、起分离作用的物质。〔GB 9008-88 中 5.1〕

3.12 流动相

在液相色谱中用以携带试样以及展开或洗脱组分的液体。〔GB 9008-88 中 5.6〕

3.13 洗脱剂

在柱液相色谱法中用作流动相的液体。〔GB 9008-88 中 5.6.1〕

3.14 化学键合相填充剂

用化学反应在载体表面键合特定基团的填充剂。〔GB 9008-88 中 5.2.1〕

3.15 等度洗脱

用单一的或一定组成的流动相连续洗脱的过程。〔GB 9008-88 中 7.22.1〕

3.16 梯度洗脱

间断地或连续地改变流动相的组成或其他操作条件,从而改变其色谱洗脱能力的过程。〔GB 9008-88 中 7.22.2〕

3.17 外标法

在相同的操作条件下,分别将等量的试样和含待测组分的标准试样进行色谱分析,比较试样与标准试样中待测组分的峰值,求出待测组分的含量的方法。〔GB 9008-88 中 7.13〕

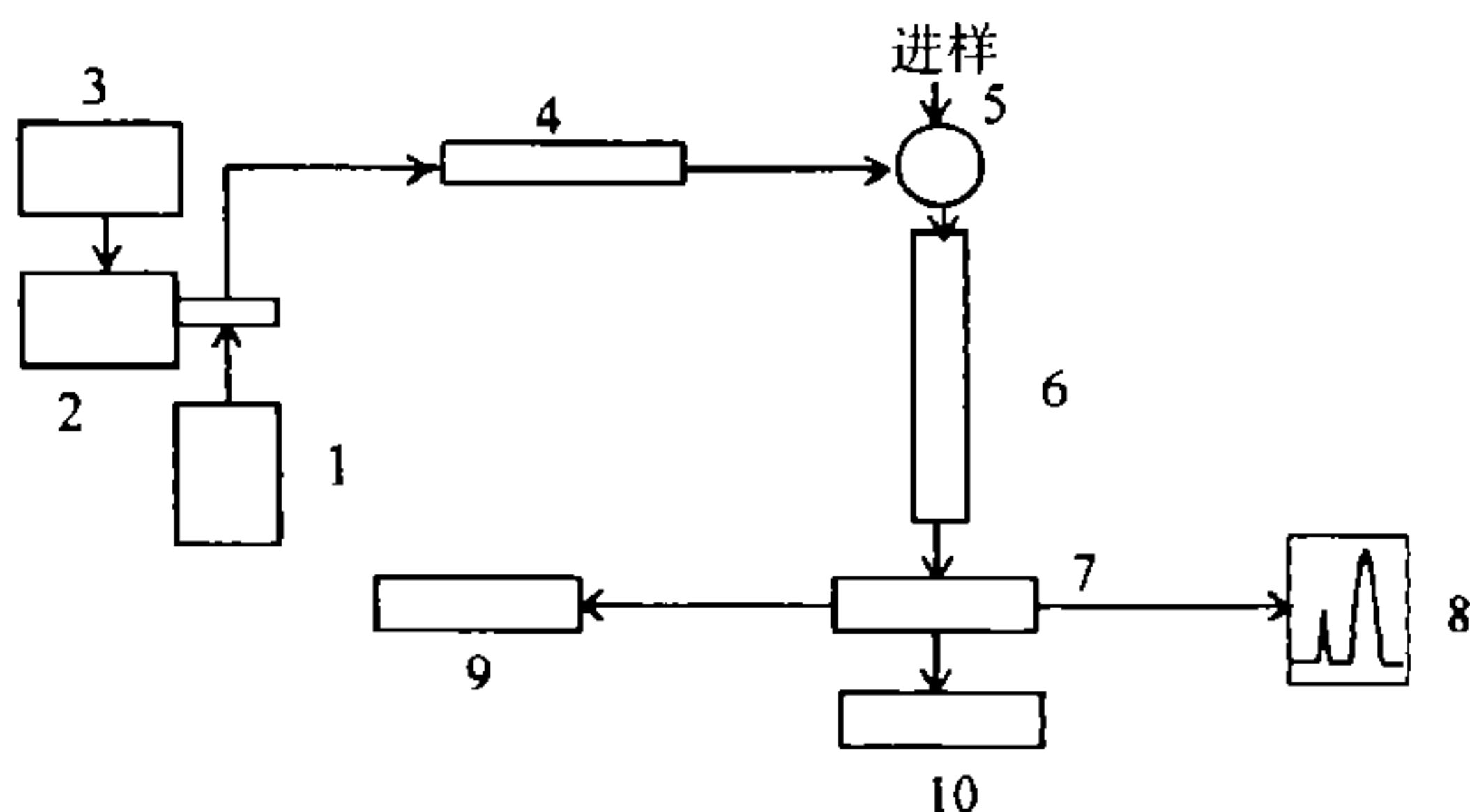
3.18 基线

在正常操作条件下,仅有流动相通过检测器系统时所产生的响应信号的曲线。〔GB 9008-88 中 7.6〕

定义中的色谱图 A1 和 A3 见 GB 9008-88 中附录 A。

4 试验原理

色谱法是一种分离和分析样品的方法。本标准采用了柱液相色谱法。在色谱分离时,流动相携带试样通过装填有固定相的色谱柱,由于试样中各组分在色谱柱上吸附和溶解等物化性能的差异,形成各组分在通过色谱柱时迁移速度的差别,试样中各组分得到分离。混合组分在色谱柱内分离后,先后进入检测器得到数据信号,通过数据处理机采集记录成色谱图。按保留时间定性,并按峰面积或峰高定量。高效液相色谱的流程示意图见图 1。



1-贮液器;2-泵;3-梯度控制器;4-压力和流量测量装置;5-进样器;
6-色谱柱;7-检测器;8-数据处理机;9-馏分收集器;10-废液瓶;

图 1 高效液相色谱流程示意图

5 试剂

- 5.1 乙腈:色谱纯。
5.2 水:二次蒸馏水。

6 仪器

6.1 高效液相色谱仪。高效液相色谱法用的色谱仪应满足如下要求:

- 泵,可进行等度洗脱和梯度洗脱;
- 流动相的流量精度,当压力低于 20 MPa 时,流量精度不低于 $\pm 3\%$;
- 在操作条件不变动的情况下,仪器连续稳定运行的时间内同一组分色谱峰保留时间重复性误差不大于 5%。

6.2 紫外检测器:采用可变波长的紫外检测器。

6.3 色谱数据处理机。

- 6.4 分析天平:精度为 0.1mg。
 6.5 微量注射器。
 6.6 脂肪抽提器:容积为 100mL。
 6.7 样品过滤器:滤膜规格为 0.45 μ m。

7 试验条件

- 7.1 柱温:室温。
 7.2 样品浓度:0.4~0.6mg/mL。
 7.3 进样量:10 μ L
 7.4 等度洗脱液:乙腈/水(70/30, 体积比), 流量 0.7mL/min。
 7.5 梯度洗脱液:梯度洗脱液按表 1 的程序进行变化, 流量 1.0mL/min。

表 1 梯度洗脱液变化程序

时间, min	洗脱液组成, %	
	水	乙腈
0	80	20
5	40	60
10	10	90
15	10	90
23	80	20

- 7.6 色谱柱:充填有键合十八碳烷硅胶的化学键合相色谱柱, 固定相颗粒的粒度为 5 μ m 或 10 μ m。
 7.7 用固化剂色谱峰和 3.10 计算色谱柱理论板数(n), 每米不得低于 10,000。
 7.8 选取对测量样品紫外吸收最强的波长作为检测器的波长, 检测器的灵敏度为 0.05 光吸收单位/毫伏。
 7.9 在上述条件下所绘制的色谱图中, 用 3.9 计算树脂单体和固化剂的色谱峰分离度(R)应大于 1.5。

8 试验过程

8.1 样品制备

称取约 50mg 预浸料样品, 精确到 0.1 mg。放入 100mL 脂肪抽提器内, 用 30mL 乙腈抽提约 20h。抽提出的可溶部分移入 50mL 容量瓶内, 用等度洗脱液定容。

若分析树脂基体, 则直接称取约 20mg 试样, 精确到 0.1mg。溶解后移入 50mL 容量瓶内用等度洗脱液定容。

试样溶液注入色谱仪前必须经过过滤。

8.2 仪器准备

开启色谱仪并预热至基线平稳。在进行定性分析时根据不同试样的分离情况,采用等度洗脱或梯度洗脱:如在鉴别双酚 A 环氧树脂时采用等度洗脱,在鉴别四官能团环氧树脂时采用梯度洗脱,在鉴别双马来酰亚胺树脂时采用梯度洗脱。在定量分析时采用等度洗脱。在进行梯度洗脱时,应将洗脱程序空白基线贮存于色谱数据处理机内,以便扣除。

8.3 试样测定

将 10 μ L 试样溶液注入色谱仪。试样经过色谱仪分离、检测。测得各组分的保留时间和峰面积。

每个试样测试三次。每次测试保留时间的变化值不大于 5%。

在组成鉴别时,还需在与试样相同试验条件下测定已知样品的峰数目、峰保留时间和样品中各组分色谱峰的峰面积相对比例。

在定量分析时,先将树脂基体中待定量组分的分析纯样品作为标准样品,配制成已知浓度的标准溶液,在与试样相同试验条件下测得组分的保留时间和峰面积。

9 试验结果和计算

9.1 配方组成的鉴别

在相同色谱条件下比较试样与已知样品色谱图的峰数目、峰保留时间和各组分色谱峰的峰面积相对比例,可定性鉴别树脂基体配方组成的变化。

9.2 定量分析

按式(1)计算待测组分在树脂基体中的含量:

$$W = \frac{W_s A_1}{A_s W_m} \times 100 \quad (1)$$

式中: W ——待测组分的百分含量, %;

W_s ——标样质量, mg;

A_s ——标样色谱峰面积, $\mu\text{V}\cdot\text{s}$;

A_1 ——待测组分色谱峰面积, $\mu\text{V}\cdot\text{s}$;

W_m ——树脂基体的总质量, mg。

9.3 预固化度分析

按式(2)计算预固化度:

$$P = \frac{A_{C1}/A_{R1} - A_{C2}/A_{R2}}{A_{C1}/A_{R1}} \times 100 \quad (2)$$

式中: P ——预固化度, %;

A_{C1}/A_{R1} ——未固化试样的固化剂和树脂单体的色谱峰面积比;

A_{C2}/A_{R2} ——待测试样的固化剂和树脂单体的色谱峰面积比。

10 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- 样品来源、质量和浓度；
 - 试验项目及要求；
 - 试验条件(包括温度、色谱柱类型和柱前压、洗脱液比例和流量、检测器类型和波长)；
 - 试验结果(包括色谱图及根据试验项目分析的结果)；
 - 试验日期、人员及其它。
-