

二元复杂共混体系组成的 SEC-LS 分析*

刘承果^{1, 2 **} 周永红^{1 **} 程镭时³

(¹ 中国林业科学研究院林产化学工业研究所 生物质化学利用国家工程实验室 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室
江苏省生物质能源与材料重点实验室 南京 210042) (² 中国林业科学研究院林业新技术研究所 北京 100091)

(³ 南京大学化学化工学院介观化学实验室 高分子科学与工程系 南京 210093)

摘 要 提供了一种利用体积排阻色谱-光散射(SEC-LS)联用技术来解决二元复杂共混体系组成的定量分析问题. 基于体积排除色谱的绝对定量化原则, 首先从理论上分析了共混物的光散射响应因子与组成呈线性关系. 通过分析六组复杂共混体系的光散射响应因子与组成的关系, 验证了该线性关系确实存在. 进而利用该线性关系计算了共混体系的组成. 在某些共混体系中, 通过光散射响应因子得出的组成比利用示差法得出的组成更加接近原料组成. 通过分析这两种方法产生误差的来源, 阐述了产生该现象的原因.

关键词 体积排阻色谱, 绝对定量化, 共混物组成, 光散射, 示差

由于二元复杂共混物的组成是工业应用中组成配方设计的研究重点, 与材料性能等关系密切, 因此, 二元共混物的组成分析格外引人关注. 在过去数十年中, 已经发展出许多方法和技术来分析二元共混物的组成, 这些方法和技术有常规的化学分析方法、光谱法(如红外、紫外和荧光光谱等)、核磁法、密度法和色谱法等. 凝胶色谱主要被用来表征未知样品的分子量(MW)和分子量分布(MWD)^[1~3], 然而, 带有多种检测器的凝胶色谱法在复杂体系的组成分析中往往表现出色. 这是因为色谱具有分离纯化的功能: 样品经过滤后进入色谱, 在色谱柱中展开, 使得样品与杂质分离, 从而降低了对样品纯度的要求.

样品经色谱柱分离后, 送入光谱检测器检测后才能分析其组成. 通常凝胶色谱法中承担组成分析的检测器都是一些浓度型检测器, 如紫外(UV)检测器^[4~6]、示差(RI)检测器^[7,8]、密度检测器^[9]和荧光检测器^[10]等等. 事实上, 非浓度型检测器, 如动、静态光散射仪等, 也能够来进行成分分析. 如吴奇等^[11]利用动静态光散射技术对超大分子的灵敏性, 分析了酚酞聚醚砜(PES-C)聚合物中单链和聚集体的各自含量. 浓度型检测器与非浓度型检测器在组成分析方面各有优劣: (1) 浓度型检测器适用性广, 非浓度型检测器则比较窄, 因此, 利用非浓度型检测器测定组分的文

献报道很少; (2) 对示差或密度检测器而言, 若混合物中2种成分的折光指数增量或密度比较接近时, 往往会使组分的分析误差变得很大; (3) 对于紫外或荧光检测器来说, 许多乙烯基型聚合物结构中缺乏产生较强紫外或荧光的结构, 往往需要通过标记而增加组分分析的难度等等.

在前面的工作中, 基于凝胶色谱的绝对定量化原则, 我们提出了一种全新的利用静态光散射检测器来分析二元复杂共混物体系组成的方法^[12]. 本文中, 我们选用了六对复杂的共混体系来进一步验证该方法的适用性, 分析了光散射法的适用条件, 并从误差的来源上探讨其比示差法更具优势的原因.

1 理论部分

如果把检测器在淋洗体积 V 处的响应信号($H(V)$)除以注入质量(w_{inj}), 那么, 我们可以得到质量归一化的谱图

$$H_w(V) = \frac{H(V)}{w_{inj}} \quad (1)$$

如果样品完全溶解在洗提溶剂当中, 那么注入质量为 $w_{inj} = \int c(V) dV$. 这里 $c(V)$ 为淋洗体积 V 处的质量浓度. 据此, 溶质的响应因子, 可以定义为所得信号的面积与注入质量之比^[13]

* 2010-08-29 收稿, 2010-10-13 修稿; 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(项目号 CAFINT2011C02)资助; ** 通讯联系人, E-mail: liuchengguo@gmail.com; yzhzhou1966@yahoo.com.cn

$$K = \frac{A}{w_{\text{inj}}} = \frac{\int H(V) dV}{w_{\text{inj}}} = \int H_w(V) dV \quad (2)$$

即说明对样品质量归一谱图 $H_w(V)$ 进行面积积分也可以得到相应样品在光散射或示差等仪器中的响应因子。

根据凝胶色谱的绝对定量化原则,淋洗体积 V 处的示差检测器响应信号 ($H^{\text{RI}}(V)$) 与该处的样品质量浓度 $c(V)$ 成正比关系

$$H^{\text{RI}}(V) = k^{\text{RI}} \nu(V) c(V) \quad (3)$$

其中 k^{RI} 为示差检测器的仪器常数,它不依赖于所测样品的种类; $\nu(V)$ 是淋洗体积 V 处的折光指数增量. 据此示差检测器的响应因子可进一步推导为

$$K^{\text{RI}} = \frac{A^{\text{RI}}}{w_{\text{inj}}} = \frac{\int H^{\text{RI}}(V) dV}{\int c(V) dV} = k^{\text{RI}} \int \nu(V) \frac{c(V)}{\int c(V) dV} dV =$$

$$k^{\text{RI}} \int \nu(V) w(V) dV = k^{\text{RI}} \nu \quad (4)$$

这里 $w(V)$ 是样品在淋洗体积 V 处的样品质量分数,表达式为 $w(V) = \frac{c(V)}{\int c(V) dV}$; 整个样品的折光

指数增量 (ν) 则决定于聚合物的种类. 通过式 (4) 不难发现, K^{RI} 对于一类化合物来说是不变的, 例如, 不同分子量的聚苯乙烯在某一溶剂中的折光指数相同, 它们的 K^{RI} 也是相同的.

由于 SEC 分离过程中存在着轴向分布效应, 淋洗体积 V 处的浓度比注入质量浓度要低的多. 因此, 仅将角度外推至 $\theta = 0$ 便可得到淋洗体积 V 处的光散射仪信号^[14,15]

$$H^{\text{LS}}(V) = K' \nu(V)^2 M(V) c(V) \quad (5)$$

其中 $M(V)$ 为淋洗体积 V 处的分子量; K' 为光学常数, $K' = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A}$; λ_0 为真空中入射光的波长; n_0 是 λ_0 照射下溶剂的折光指数; N_A 为阿伏伽德罗常数. 根据信号可以计算光散射仪的响应因子

$$K^{\text{LS}} = \frac{A^{\text{LS}}}{w_{\text{inj}}} = \frac{\int H^{\text{LS}}(V) dV}{\int c(V) dV} = K' \frac{\int \nu^2(V) M(V) c(V) dV}{\int c(V) dV} \quad (6)$$

一般说来, 对于均聚物, $\nu(V) = \nu$, 式 (6) 可写成

$$K^{\text{LS}} = \frac{A^{\text{LS}}}{w_{\text{inj}}} = K' \nu^2 \frac{\int M(V) c(V) dV}{\int c(V) dV} = K' \nu^2 M_w \quad (7)$$

其中 $M_w = \frac{\int M(V) c(V) dV}{\int c(V) dV}$, 该式为重均分子量的

定义式. 对于某个聚合物来说, M_w 是不变的.

对于共聚物或共混物来说, $\nu(V) \neq \nu$. 通过定义 $M^*(V) = \frac{\nu^2(V)}{\nu^2} M(V)$, 可以得到类似式 (7) 的方程

$$K^{\text{LS}} = \frac{A^{\text{LS}}}{w_{\text{inj}}} = K' \nu^2 \frac{\int M^*(V) c(V) dV}{\int c(V) dV} = K' \nu^2 M_w^{\text{app}} \quad (8)$$

其中 $M_w^{\text{app}} = \frac{\int M^*(V) c(V) dV}{\int c(V) dV}$, 可称之为表观分子

量, 即通过光散射仪检测后, 按照常规的处理方法得出的分子量. 该分子量对于某一特定的共聚物或共混物而言, 也是不变的.

概括地说, K^{LS} 对于某一特定的聚合物来说是不变的, 而 K^{RI} 对于某一类聚合物来说是不变的. 因此, 它们对某一特定聚合物来说, 都可视为常数. 该特定聚合物可以是某个均聚物, 也可以为某一共聚物或共混物. 根据式 (2), (4), (7) 和 (8), 示差信号和光散射信号的面积都能满足以下的关系

$$A = K \cdot w_{\text{inj}} \quad (9)$$

该式为尺寸排阻色谱绝对定量化的基础.

2 实验部分

2.1 原料

5 种不同分子量和分布的聚苯乙烯 (简称为 PS^{1-5}), 其中 PS^{1-4} 是由丁基锂引发的负离子聚合得到的窄分布样品, PS^5 、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA^1) 和聚氯乙烯 (PVC) 则由德国-德国扬子巴斯夫公司提供; 另外一种聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA^2) 则由原子自由基转移聚合的方法合成, $\text{CuBr}/2, 2'$ -bipyridine (bpy) 作为催化体系, 2-溴异丁酸乙酯 (EBrB) 作为引发剂; 其中 $\text{CuBr}/\text{EBrB}/\text{bpy}/\text{MMA}$ 的摩尔比为 1:1:3:300; 聚合体系温度

为 100℃, 时间为 10 h; 然后将得到的 PMMA 粗产品经过甲醇沉降后, 再经过氧化铝柱分离提纯. 甲基氧基聚乙二醇-*b*-聚(ε-己内酯)嵌段共聚物(MPEG-*b*-PCL)按参考文献[16]的方法合成. 窄分布的聚乙二醇(PEG)购买自美国的 Aldrich 公司. 色谱级的四氢呋喃(THF)则由美国的 Tedia 公司提供, 并且经金属钠 24 h 回流后再蒸馏. 所有样品的分子量、折光指数增量和分散度等信息见表 1. 通过对样品质量归一谱图 $H_w(V)$ 进行面积积分可以得到相应样品在光散射或示差仪器中的响应因子(K^{LS} , K^{RI}).

Table 1 Response factors of RI and LS detectors, molar masses, refractive index increments and polydispersities of the samples used in this study

Sample	K^{RI} $\times 10^4$	K^{LS}	M_w $\times 10^{-4}$	M_n $\times 10^{-4}$	ν (mL/g)	PDI
PS ¹	1.87	16.4	26.7	26.2	0.185	1.02
PS ²	1.83	8.39	14.6	14.3	0.183	1.02
PS ³	1.83	1.32	2.26	2.19	0.184	1.03
PS ⁴	1.75	0.144	0.26	0.24	0.182	1.08
PS ⁵	1.84	14.2	24.1	9.33	0.185	2.6
PMMA ¹	0.834	0.943	8.12	4.65	0.083	1.8
PMMA ²	0.835	0.274	2.11	1.80	0.083	1.2
PVC	1.08	2.63	14.2	5.82	0.107	2.4
PEG	0.565	0.934	0.08	0.07	0.059	1.1
MPEG- <i>b</i> -PCL	0.707	0.151	1.61	0.94	0.071	1.7

2.2 溶液配制

采取母液称量的方法(BD 注射器, 德国 Sartorius 公司的 BS124S 型精密电子天平)来配制溶液, 方法如下: 假定 PS 和 PMMA 母液的质量浓度分别为浓度 c_{PS} 和 c_{PMMA} (单位 g/g); 如需要配制的总浓度和总体积为 c_0 (g/mL) and V_0 (mL), 可将 $\frac{c_0 V_0 W}{c_{PS}}$ g PS 母液, $\frac{c_0 V_0 (1-W)}{c_{PMMA}}$ g PMMA 母液, 以及 $\rho_{THF}^{25} V_0 - \frac{c_0 V_0 W}{c_{PS}} - \frac{c_0 V_0 (1-W)}{c_{PMMA}}$ g THF 溶剂加入干净的小瓶中(ρ_{THF}^{25} 为 25℃ 时 THF 的密度(= 0.886 g/mL))混合而成. 然后静置 48 h 达到平衡, 以备测试.

2.3 仪器

尺寸排阻色谱(SEC)包含美国 Waters 公司的 515 型往复泵, 3 根 STYRAGEL HR3/HR4/HR5 (300 × 7.8 mm) 的串联柱, 以及美国 Wyatt Technology 公司的 DAWN EOS 型多角度静态光散射仪, Optilab rEX 型示差检测器和 ASTRA 工作站软件. THF 洗提剂的流速为 1.0 mL/min. 所有样

品均经美国 Millipore 公司 0.45 μm 的针头过滤器过滤后进入到 200 μL 六通阀定量环. 测试之前用 THF 溶剂冲洗仪器直至仪器的基线非常稳定. 软件 ASTRA 和美国 OriginLab 公司的软件 ORIGIN 被用来导出和处理数据.

3 结果与分析

3.1 响应因子与共混物组成的关系

对于复杂的二元共混物, 组分 1 和组分 2 的信号面积可依据式(9)写成

$$A_1 = K_1 w_{inj} W \quad (10)$$

$$A_2 = K_2 w_{inj} (1 - W) \quad (11)$$

其中 W 为组分 1 的重量含量(本文中组分 1 均指聚苯乙烯); K_1 和 K_2 是组分 1 和组分 2 的仪器响应因子. 组分 1 或组分 2 可以是均聚物, 也可以是共混物或者共聚物. 它们的示差响应因子可写成

$$K^{RI} = k^{RI} \nu_1 \quad (12)$$

$$K^{RI} = k^{RI} \nu_2 \quad (13)$$

它们的光散射响应因子可表达成

$$K^{LS} = K' \nu_1^2 M_{w1} \quad (14)$$

$$K^{LS} = K' \nu_2^2 M_{w2} \quad (15)$$

其中 ν_1 、 ν_2 和 M_{w1} 、 M_{w2} 分别为组分 1 和组分 2 的折光指数增量和重均分子量.

如果 2 种组分之间没有强烈的相互作用, 那么, 无论是示差的光强还是光散射的光强都是可以加和的, 即总光强等于 2 个组分光强的加和($A = A_1 + A_2$). 因此, 根据式(9)~(11)可以计算出该二元复杂共混物的响应因子

$$K = K_1 W + K_2 (1 - W) \quad (16)$$

根据式(12)~(15), 二元共混物的示差或光散射响应因子具体可表示成

$$K^{RI} = K_1^{RI} W + K_2^{RI} (1 - W) = k^{RI} \nu_1 W + k^{RI} \nu_2 (1 - W) \quad (17)$$

$$K^{LS} = K_1^{LS} W + K_2^{LS} (1 - W) = K' \nu_1^2 M_{w1} W + K' \nu_2^2 M_{w2} (1 - W) \quad (18)$$

上两式说明二元共混物的示差或光散射的响应因子均与组成(W)成线性关系.

本文中采用了 6 组弱相互作用(无任何强作用力如氢键、离子键等等)的体系来检验理论的适用性. 这些体系包含 PS²/PS⁴, PS⁵/PMMA¹, PS¹/PMMA², PS⁵/PVC, PS³/PEG 和 PS³/MPEG-*b*-PCL. 组成 W 指的是“/”前面聚苯乙烯在该共混体系中的重量分数, 这里把原料配比当成是最准确的组成. 共混物的响应因子可通过面积除以质

量或对混合样品质量归一谱图 $H_w(V)$ 进行面积积分获得, 如式(2)所示.

图 1 显示了 6 对共混物的响应因子与组成的关系. 对于这 6 对混合体系而言, 其光散射或示差的响应因子均与混合体系的组成有很好的线性关系. 这也证明了两组分之间没有强相互作用的体系适用(16)~(18)式.

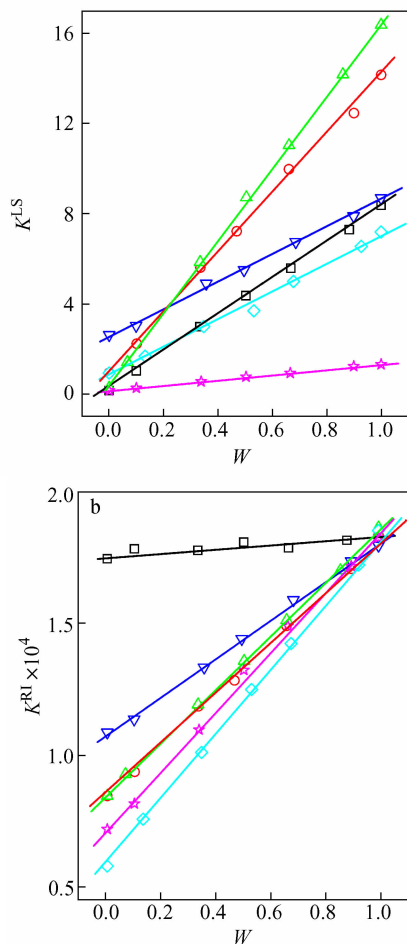


Fig. 1 The linear relation of the response factors of (a) LS detector and (b) RI detector versus compositions (W) for mixtures ($\square$) PS²/PS⁴, ($\circ$) PS⁵/PMMA¹, ($\triangle$) PS¹/PMMA², (∇) PS⁵/PVC, ($\diamond$) PS³/PEG and ($\star$) PS³/MPEG-*b*-PCL

W denotes the weight contents of PS before the code “/” in the mixtures.

3.2 二元共混物的组成分析

根据以上的线性关系, 可以计算该混合物的组成

$$W = \frac{K - K_2}{K_1 - K_2} \quad (19)$$

具体到利用示差或光散射仪器确定组成来说可分别写成

$$W^{RI} = \frac{K^{RI} - K_2^{RI}}{K_1^{RI} - K_2^{RI}} = \frac{\nu - \nu_2}{\nu_1 - \nu_2} \quad (20)$$

$$W^{LS} = \frac{K^{LS} - K_2^{LS}}{K_1^{LS} - K_2^{LS}} = \frac{\nu^2 M_w - \nu_2^2 M_{w2}}{\nu_1^2 M_{w1} - \nu_2^2 M_{w2}} \quad (21)$$

我们报道了二元共混物光散射的响应因子与组成能满足式(16), 并且能够被用来计算二元复杂共混体系的组成.

为了进一步比较这 2 种方法得到的组成分析结果, 我们将 6 组共混物体系光散射法或示差法得到的组成与原料组成相比较, 得出的相对误差对组成作图, 如图 2 所示. 不难发现, 在相对误差为 -10% 到 10% 范围内, 光散射法确定的组成误差基本都能落在该区间, 30 个点中只有 2 个点落

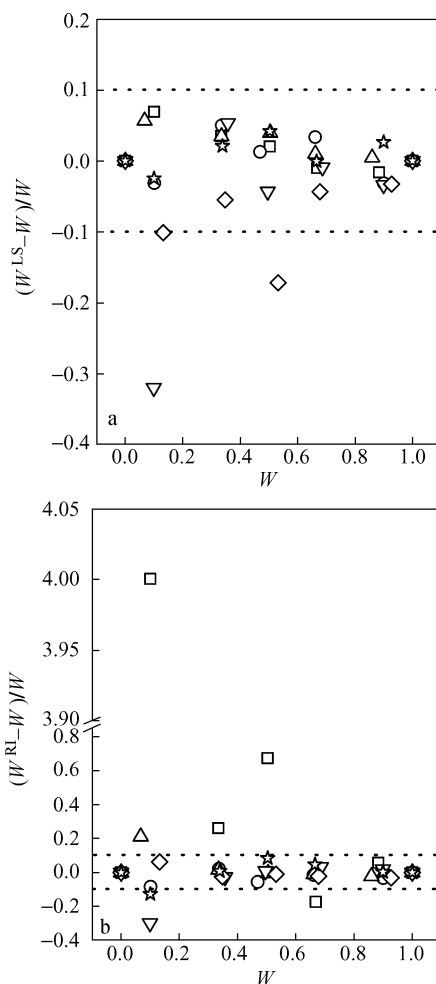


Fig. 2 The errors of the compositions determined by the response factors of (a) LS detector and (b) RI detector versus the compositions (W) for mixtures ($\square$) PS²/PS⁴, ($\circ$) PS⁵/PMMA¹, ($\triangle$) PS¹/PMMA², (∇) PS⁵/PVC, ($\diamond$) PS³/PEG and ($\star$) PS³/MPEG-*b*-PCL

W denotes the weight contents of PS before the code “/” in the mixtures.

在该区间外;而示差法确定的组成误差则 30 个点有 7 个点落在该区间之外,两者的不良测试点百分率分别为 2/30 和 7/30,后者为前者的 3.5 倍.可见光散射法确定共混物组成时更有优势.尤其是在组成 $W = 10\%$ 左右处,光散射法只有一个点落在该区间外,而示差法则有 4 个点落在区间外;对于两种成分的响应因子或折光指数增量非常接近的体系,如 PS^2/PS^4 ,光散射法都能准确分析,而示差法得出的结果中 5 个点有 4 个在区间外,最大误差高达 400%.在这 2 种情况时,光散射法的优势非常明显.

光散射法具有的如此优势,我们结合理论和实验结果来进行分析.如式(4)示差的响应因子由成分的折光指数增量决定.两者一般相差不大,如 $PMMA^2$ 和 PS^1 的折光指数增量分别为 0.083 和 0.185,后者是前者的 2.2 倍,因此 K_1^{RI} 约为 K_2^{RI} 的 2.2 倍.而如式(7)和(8)中所示光散射的响应因子则决定于折光指数增量的平方以及重均分子量的共同作用.可继续举例说明:在 $PS^1/PMMA^2$ 体系中,对于折光指数增量因素来说, PS^1 是 $PMMA^2$ 的 4.8 倍;对于分子量因素来说, PS^1 是 $PMMA^2$ 分子量的 13 倍.因此 PS^1 的光散射因子约为 $PMMA^2$ 的 60 倍,即 $K_1^{LS}/K_2^{LS} \approx 60$ (也可从

表 1 中 $16.4/0.274 \approx 60$ 一步得到).因此,共混体系中, K_1^{LS} 和 K_2^{LS} 之间的差值一般比 K_1^{RI} 和 K_2^{RI} 的差要来得大.从公式(19)可以分析出,等式右边的分母($K_1 - K_2$)越大,则组成(W)的相对误差就越小.因此,光散射法比示差法确定组成更为准确的原因显而易见了.

4 结论

本文利用尺寸排阻色谱的光散射仪,提出一种新的方法来分析二元复杂共混物的组成.该方法首先需要测出共混体系中每种成分的光散射响应因子.光散射响应因子有 2 种获得方法:一种是通过单独每种组分的谱图面积与质量之比来计算,另一种则可利用每种成分的折光指数增量和重均分子量来预测,如式(7)和(8)所示.通过准确地计算,对六组弱相互作用体系的组成分析结果令人满意.与常规的浓度型检测器测组分相比,该方法在某些方面(如本文中组成 $W = 10\%$ 处)和体系(如 2 种成分的折光指数相同或接近的共混体系)的分析具备较大的优势.该方法简便易行,具有较强的适用性,必将为复杂体系的组成分析提供新方法.

REFERENCES

- 1 Mori S, Barth H G. Size Exclusion Chromatography. Berlin: Springer. 1999. 1 ~ 237
- 2 Pasch H, Trathnigg B. HPLC of Polymers. Berlin: Springer. 1999. 1 ~ 224
- 3 Wu C S. Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques, 2nd ed. New York: CRC Press. 2003. 1 ~ 716
- 4 Runyon J R, Barnes D E, Rudd J F, Tung L H. J Appl Polym Sci, 1969, 13: 2359 ~ 2369
- 5 Mori S, Suzuki T. J Liq Chromatogr, 1981, 4: 1685 ~ 1696
- 6 Medrano R, Laguna T R, Saiz E, Tarazona M P. Phys Chem Chem Phys, 2003, 5: 151 ~ 157
- 7 Stejskal J, Strakova D, Kratochvil P, Smith S D, McGrath J E. Macromolecules, 1989, 22: 861 ~ 865
- 8 Chen Zhengnian(陈正年). Xie Hongfeng(谢鸿峰). Yang Hu(杨琥). Wang Zhiliu(王治流). Cheng Rongshi(程镗时). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (8): 689 ~ 692
- 9 Trathnigg B. J Chromatogr A, 1991, 552: 507 ~ 516
- 10 Araki Y, Andoh A, Fujiyama Y, Hata K, Makino J, Okuno T, Nakanura F, Bamba T. J Chromatogr B, 2001, 753(2): 209 ~ 215
- 11 Wu C, Siddiq M, Woo K F. Macromolecules, 1995, 28: 4914 ~ 4919
- 12 Liu C G, Xie H F, Wang Z L, Yang H, Cheng R S. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(3): 291 ~ 297
- 13 Liu C G, Xie H F, Wang Z L, Yang H, Cheng R S. Chinese J Polym Sci, 2011, 29(2): 203 ~ 213
- 14 Radke W, Simon F P W, Muller A H E. Macromolecules, 1996, 29: 4926 ~ 4930
- 15 Netopilik M, Bohdanecky M, Kratochvil P. Macromolecules, 1996, 29: 6023 ~ 6030
- 16 Yu Guoqiang(于国强), Shi Xudong(石旭东), Gan Zhihua(甘志华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (5): 740 ~ 744

COMPOSITION ANALYSIS OF COMPLICATED BINARY MIXTURES BY QUANTITATIVE SEC-LS

Cheng-guo Liu^{1,2}, Yong-hong Zhou¹, Rong-shi Cheng³

(¹ Institute of Chemical Industry of Forestry Products, Chinese Academy of Forest, National Engineering Laboratory for Biomass Chemical Utilization, Key and Laboratory on Forest Chemical Engineering, State Forestry Administration,

Key Laboratory of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042)

(² Institute of Forest New Technology, Chinese Academy of Forest, Beijing 100091)

(³ Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Size exclusion chromatography (SEC) equipped with light scattering (LS) and refractive index (RI) detectors was employed to determine the compositions of complicated binary mixtures. The principle of absolute quantification of size exclusion chromatography was deduced for LS and RI detectors according to signals of both detectors and the injected mass. It is founded that the response factor of RI detector is only decided by the refractive index increment (ν) of the injected sample, while the response factor of LS detector is determined by both ν and the weight average molar mass (M_w) of the sample. By a theoretical analysis we conclude that the response factors of both LS and RI detectors are linear functions with the composition of a binary polymer blend. Six pairs of binary mixtures with weak interactive effect were employed to test the linear relationship. The experimental results show an excellent accordance with the theory. At last, the linear relationships between the response factors and the composition was utilized for the compositional analysis of binary mixtures. With a careful analysis, it is discovered that the compositions determined by LS detector are more accurate than the ones by RI detector in some cases. For RI detector, seven error points are out of the range from -10% to 10% , while only two error points are out of this range for LS detector. Specially, four bad points for RI detector are much more than one point for LS detector for the case at the low composition $W = 10\%$. For another case in the mixture of two kinds of polystyrene, the number of bad points for RI detector reaches four in the five compositions while none yields for LS detector. This SEC-LS method is effective for the compositional analysis of binary mixtures and can be derived to more complicated industrial mixtures.

Keywords Size exclusion chromatography, Light scattering, Refractive index, Composition of binary mixture, Absolute quantification