

A.9. FLAMMEPUNKT

1. METODE

1.1. INDLEDNING

Ved udfoerelse af denne test er det nyttigt at have forhaandsoplysninger om stoffets braendbarhed. Metoden kan anvendes for vaesker, hvis dampe kan antaendes af en antaendelseskilde. De opregnede testmetoder er kun paalidelige i de flammepunktsintervaller, der er anfoert ved de enkelte metoder.

Ved valg af metode skal det tages med i overvejelserne, om der kan ske en kemisk reaktion mellem stoffet og testbeholderen.

1.2. DEFINITIONER OG ENHEDER

Flammepunktet er den laveste temperatur, korrigeret til et tryk paa 101,325 kPa, ved hvilken en vaeske under de i metoden fastsatte betingelser udvikler dampe i en saadan maengde, at de danner en braendbar blanding med luft i testbeholderen.

Enheder: $C_t = T - 273,15$ (t er i C og T er i K)

1.3. REFERENCESTOFFER

Anvendelse af referencestoffer er ikke paakraevet, hver gang et nyt stof skal undersøges. Referencestoffer skal foerst og fremmest tjene til lejlighedsvis kontrol af metoden og til sammenligning med resultater opnaet med andre metoder.

1.4. METODENS PRINCIP

Stoffet anbringes i en testbeholder og opvarmes eller afkoeles til testtemperaturen efter den fremgangsmaade, der er beskrevet i den enkelte testmetode. Der udfoeres antaendelsesforsog til konstatering af, om proeven antaendes ved testtemperaturen eller ikke.

1.5. KVALITETSKRITERIER

1.5.1. Repeterbarhed

Repeaterbarheden varierer alt efter flammepunktsomraadet og den anvendte metode; hoejst 2 C.

1.5.2. Foelsomhed

Foelsomheden afhaenger af den anvendte testmetode.

1.5.3. Specificitet

Nogle af testmetoderne er begranset til et bestemt flammepunktsinterval, og deres specificitet afhaenger af andre stofegenskaber (f.eks. hoej viskositet).

1.6. BESKRIVELSE AF METODEN

1

1.6.1. Forberedelser

Der anbringes en proeve af stoffet i testapparatet efter 1.6.3.1 og/eller 1.6.3.2.

Af sikkerhedshensyn anbefales det, at der kun anvendes en lille test, dvs. ca. 2 cm³, af energirige og giftige stoffer.

1.6.2. Testbetingelser

For saa vidt som det er foreneligt med sikkerhedskravene, skal apparatet anbringes et traekfrit sted.

1.6.3. Udfoerelse af testen

1.6.3.1. Ligevaegtsmetoden

Se ISO 1516, ISO 3680, ISO 1523 og ISO 3679.

1.6.3.2. Ikke-ligevaegtsmetoden

Abel apparat

Se BS 2000 part 170, NF M07-011 og NF T66-009.

Abel-Pensky apparat

Se EN 57, DIN 51755 part 1 (for temperaturer fra 5 C til 65 C), DIN 51755 part 2 (for temperaturer under 5 C) og NF M07-036.

Tag apparat

Se ASTM D 56.

Pensky-Martens apparat

Se ISO 2719, EN 11, DIN 51758, ASTM D 93, BS 2000-34 og NF M07-019.

Bemaerkninger

Hvis der ved en ikke-ligevaegtsmetode i 1.6.3.2 findes et flammepunkt paa 0 ± 2 C, 21 ± 2 C eller 55 ± 2 C, skal det bekræftes ved en ligevaegtsmetode med samme apparat.

Til anmeldelsesformaal kan der kun bruges metoder, der giver flammepunktstemperaturen.

Til bestemmelse af flammepunktet af tyktflydende oploesningsmiddelholdige vaesker (maling, lim og lignende) maa der kun benyttes apparater og testmetoder, der er egnede til bestemmelse af tyktflydende vaeskers flammepunkt.

Se ISO 3679, ISO 3680, ISO 1523 og DIN 53213 part 1.

2. DATA

3. RAPPORTERING

Forsoegsrapporten skal om muligt indeholde foelgende oplysninger

- noejagtig beskrivelse af stoffet (betegnelse og urenheder)
- angivelse af den anvendte metode samt eventuelle afvigelser herfra
- resultaterne og supplerende bemaerkninger af betydning for vurdering af dem.

4. LITTERATURHENVISNING

Ingen.

A.11. ANTAENDELIGHED (GASSER)

1. METODE

1.1. INDLEDNING

Med denne metode kan det bestemmes, om en gas blandet med luft ved stuetemperatur (ca. 20 C) og atmosfæretryk kan antændes, og i saa fald i hvilket koncentrationsområde. Blandinger med stigende koncentrationer af prøvegassen med luft påvirkes med en elektrisk gnist, og det iagttages, om der sker antændelse.

1.2. DEFINITIONER OG ENHEDER

Området for antændelighed er koncentrationsområdet mellem den nedre og den øvre eksplosionsgrænse. Nedre og øvre eksplosionsgrænse er de koncentrationsgrænser for den antændelige gas i blanding med luft, ved hvilke der ikke sker nogen flammeudbredelse.

1.3. REFERENCESTOFFER

Ikke specificeret.

1.4. METODENS PRINCIP

Koncentrationen af gassen i luft øges trinvis, og blandingen påvirkes ved hvert trin med en elektrisk gnist.

1.5. KVALITETSKRITERIER

Ikke anført.

1.6. BESKRIVELSE AF METODEN

1.6.1. Apparatur

Testbeholderen er en opretstående glascylinder med en indre diameter på mindst 50 mm og en højde på mindst 300 mm. Antændelselektroderne er placeret 60 mm over cylinderens bund med en indbyrdes afstand på 3 til 5 mm. Cylinderen er forsynet med en trykafslutningsaabning. Apparatet skal afskaermes, saa eventuelle eksplosionsskader begrænses.

Som antændelseskilde anvendes en staaende induktionsgnist med en varighed på 0,5 sek. Den dannes af en højspændingstransformator med en sekundaerspænding på 10 til 15 kV (største tilførte effekt 300 W). I reference (2) er der vist et eksempel på et egnet apparat.

1.6.2. Testbetingelser

Testen skal udfoeres ved stuetemperatur (ca. 20 C).

1.6.3. Udfoerelse af testen

Ved hjælp af doseringspumper ledes en gas/luftblanding med kendt koncentration ind i glascylinderen. Blandingen påvirkes med en gnistudladning, og det iagttages, om der ved antændelseskilden opstår en flamme, som forplanter sig af sig selv. Gaskoncentrationen varieres i intervaller på 1 vol. %, indtil der sker antændelse som beskrevet ovenfor.

Hvis det ud fra kendskab til gassens kemiske struktur maa formodes, at gassen ikke kan antændes, og sammensætningen af den stoikiometriske blanding med luft kan beregnes, behøver man kun at afprøve blandinger fra 10 % under til 10 % over det stoikiometriske blandingsforhold.

2. DATA

Den eneste information, der er relevant for bestemmelse af denne egenskab er, om der forekommer flammeudbredelse.

3. RAPPORTERING

Forsoegsrapporten skal om muligt indeholde foelgende oplysninger

- noejagtig beskrivelse af stoffet (betegnelse og urenheder)
- beskrivelse af det anvendte apparat med angivelse af dimensioner
- den temperatur, som testen er udfoert ved
- de afproevede koncentrationer og de opnaaede resultater
- testens resultat: ikke-antaendelig eller let antaendelig gas
- konkluderes det, at gassen er ikke-antaendelig, anfoeres det koncentrationsomraade, hvor proevning med 1 % intervaller har fundet sted
- alle oplysninger og bemaerkninger, der er relevante for fortolkningen af resultaterne.

4. LITTERATURHENVISNINGER

(1) NF T 20-041 (SEPT 85). Chemical products for industrial use. Determination of the flammability of gases.

(2) W. Berthold, D. Conrad, T. Grewer, H. Grosse-Wortmann, T. Redeker und H. Schacke. »Entwicklung einer Standard-Apparatur zur Messung von Explosionsgrenzen«. Chem.-Ing.-Tech., 1984, vol. 56, 2, 126-127.

A.13 VAESKERS OG FASTE STOFFERS PYROFORISKE EGENSKABER

1. METODE

1.1. INDLEDNING

Testmetoden kan anvendes for væsker og faste stoffer, der i små mængder spontant bryder i brand kort tid efter at være kommet i kontakt med luften ved stuetemperatur (ca. 20 C). Stoffer, der skal udsættes for luftens påvirkning i flere dage eller timer ved stuetemperatur, før der sker antændelse, omfattes ikke af denne testmetode.

1.2. DEFINITIONER OG ENHEDER

Stoffer anses for at være selvantaendelige, hvis de bryder i brand eller forkuller under betingelserne i 1.6.

Det kan også være påkrævet at undersøge væskers selvantaendelse med metode A.15 Selvantaendelsestemperatur (væsker og gasser).

1.3. REFERENCESTOFFER

Ikke specificeret.

1.4. METODENS PRINCIP

Stoffet, fast eller flydende, blandes med en inaktiv bærer og bringes i kontakt med luften ved stuetemperatur i 5 minutter. Væsker, der ikke bryder i brand, absorberes dernæst på filterpapir og udsættes for luftens påvirkning ved omgivende temperatur (ca. 20 C) i 5 minutter. Flydende og faste stoffer, der bryder i brand, og væsker, der bryder i brand eller får filterpapiret til at forkulle, anses for at være selvantaendelige.

1.5. KVALITETSKRITERIER

Repetérbarhed: på grund af den sikkerhedsmæssige betydning er et enkelt positivt resultat tilstrækkeligt til, at stoffet anses for selvantaendeligt.

1.6. BESKRIVELSE AF TESTMETODEN

1.6.1. Apparatur

Der fyldes et ca. 5 mm tykt lag diatoméjord i en porcelænskaal med en diameter på ca. 10 cm ved stuetemperatur (ca. 20 C).

Bemærk

Diatoméjord eller et andet tilsvarende inaktivt stof, som er let at få fat i, antages at repræsentere den jord, som teststoffet kunne blive spildt på i tilfælde af uheld.

Der behøves toert filterpapir til test af væsker, som ikke bryder i brand ved kontakt med luften, når de er blandet med et inaktivt bæremateriale.

1.6.2. Udførelse af testen

a) Faste stoffer i pulverform

Fra en højde af ca. 1 m hældes 1-2 cm af pulveret ned på en ikke-brændbar flade, og det iagttages, om stoffet bryder i brand under faldet eller inden for 5 minutter derefter.

Testen udføres 6 gange, medmindre der sker antændelse.

b) Væsker

Ca. 5 cm³ af testvæsken hældes ud i den klargjorte porcelænskaal, og det iagttages, om stoffet bryder i brand, inden der er gået 5 minutter.

Hvis der ikke sker antændelse i nogen af de seks forsøg, udføres følgende forsøg

Med en injektionssprøjte sprøjtes 0,5 ml af prøven ud på et bøjet stykke filterpapir, og det iagttages, om der inden for 5 minutter sker antændelse eller forkulning af filterpapiret.

Forsoeget udfoeres 3 gange medmindre der sker antaendelse eller forkulning.

2. DATA

2.1. BEHANDLING AF RESULTATERNE

Testen kan afbrydes, saa snart et af forsoegene giver positivt resultat.

2.2 EVALUERING

Hvis stoffet bryder i brand inden 5 minutter efter, at det er tilsat til en inaktiv baerer og blevet udsat for luftens paavirkning, eller hvis en vaeske faar et stykke filtrerpapir til at forkulle eller bryde i brand, inden 5 minutter efter at stoffet er tilsat og blevet udsat for luftens paavirkning, anses stoffet (vaesken) for at vaere selvantaendeligt.

3. RAPPORTERING

Forsoegsrapporten skal om muligt indeholde foelgende oplysninger

- noejagtig beskrivelse af stoffet (betegnelse og urenheder)
- resultaterne af testen
- alle yderligere bemaerkninger, der er relevante for fortolkningen af resultaterne.

4. LITTERATURHENVISNINGER

(1) NF T 20-039 (SEPT 85). Chemical products for industrial use. Determination of the spontaneous flammability of solids and liquids.

(2) Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Test and criteria, 1990, United Nations, New York

A.15. SELVANTAENDELSESTEMPERATUR FOR VAESKER OG GASSER

1. METODE

1.1. INDLEDNING

Eksplorative stoffer og stoffer, der spontant bryder i brand i kontakt med luften, underkastes ikke denne test. Testproceduren kan anvendes for gasser, væsker og dampe, som kan antændes af en hed overflade under tilstedeværelse af luft.

Selvantaendelsestemperaturen kan påvirkes betydeligt i nedadgående retning af katalytiske urenheder, af overfladematerialet og af en større testbeholder.

1.2. DEFINITIONER OG ENHEDER

Tendensen til selvantaendelse udtrykkes ved selvantaendelsestemperaturen.

Selvantaendelsestemperaturen er den laveste temperatur, ved hvilken teststoffet bryder i brand i blanding med luft under de i testmetoden definerede betingelser.

1.3. REFERENCESTOFFER

I standarderne (se 1.6.3) er der nævnt referencestoffer. De skal først og fremmest tjene til lejlighedsvis kontrol af metoden og til sammenligning med resultater opnået med andre metoder.

1.4. METODENS PRINCIP

Ved metoden bestemmes den laveste temperatur af den indvendige overflade af et lukket rum, ved hvilken en gas, damp eller væske, der sprøjtes ind i rummet, bryder i brand.

1.5. KVALITETSKRITERIER

Reproducerbarheden afhænger af området for selvantaendelsestemperaturen og af den anvendte testmetode.

Følsomheden og specificiteten afhænger af den anvendte testmetode.

1.6. BESKRIVELSE AF METODEN

1.6.1. Apparatur

Apparaturet er beskrevet i den metode, der henvises til i 1.6.3.

1.6.2. Testbetingelser

En prøve af stoffet testes i overensstemmelse med den metode, der henvises til i 1.6.3.

1.6.3. Udførelse af testen

Se IEC 79-4, DIN 51794, ASTM-E 659-78, BS 4056 og NF T 20-037.

2. DATA

Testtemperaturen, atmosfæretrykket, den anvendte mængde prøvemateriale og tidsrummet, indtil der sker antændelse, registreres.

3. RAPPORTERING

Forøgsrapporten skal om muligt indeholde følgende oplysninger

- nøjagtig beskrivelse af stoffet (betegnelse og urenheder)
- den anvendte testmængde og atmosfæretrykket
- det anvendte apparatur
- måleresultaterne (testtemperatur, resultaterne af antændelsen og det hertil svarende tidsrum)
- alle yderligere oplysninger, der er relevante for fortolkningen af resultaterne.

4. REFERENCER Ingen.

A.18 POLYMERES ANTALSMIDDELMOLEKYLVÆGT OG MOLEKYLVÆGTSFORDELING

1. METODE

Denne gelpermationskromatografiske metode er en gengivelse af OECD Test Guideline 118 (1996). Grundprincipper og yderligere tekniske oplysninger findes i ref. 1.

1.1 INDLEDNING

Da polymere kan have vidt forskellige egenskaber, er det umuligt at beskrive én metode med nøjagtig angivelse af alle betingelser for adskillelse og evaluering, som dækker alle tænkelige særtilfælde, der kan forekomme under adskillelse af polymere. Især er komplekse polymersystemer ofte uegnede til gelpermeationskromatografi (GPC). Er det ikke praktisk muligt at foretage GPC, kan molekylvægten bestemmes ved andre metoder (se bilaget). I så fald skal der gives en begrundelse for valget af metode og en fuldstændig beskrivelse af den.

Den beskrevne metode er baseret på DIN-standard 55672 (1). Heri findes der detaljerede oplysninger om, hvordan forsøgene udføres, og hvordan dataene evalueres. Hvis det bliver nødvendigt at ændre på forsøgsbetingelserne, skal disse ændringer begrundes. Der kan benyttes andre standarder, hvis der gives nøjagtige henvisninger dertil. I den beskrevne metode benyttes der polystyrenprøver med kendt polydispersitet til kalibrering; for visse polymere, f.eks. vandopløselige polymere og langkædede forgrenede polymere, kan det være nødvendigt at ændre på dette.

1.2 DEFINITIONER OG ENHEDER

Antalsmiddelmolekylvægten M_n og vægtmiddelmolekylvægten M_w bestemmes ved følgende udtryk:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n H_i}{\sum_{i=1}^n H_i / M_i} \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^n H_i x M_i}{\sum_{i=1}^n H_i}$$

hvor

H_i er detektorsignalets højde over basislinjen ved retentionsvolumen V_i

M_i er molekylvægten af polymerfraktionen ved retentionsvolumen V_i og

n er antallet af datapunkter.

Bredden af molekylvægtsfordelingen, som er et mål for systemets dispersitet, er givet ved forholdet M_w/M_n .

1.3 REFERENCESTOFFER

Da GPC er en relativ metode, må der foretages en kalibrering. Hertil benyttes der normalt lineære polystyrenstandarder med kendte middelmolekylvægte M_n og M_w og kendt snæver molekylvægtsfordeling. Kalibreringskurven kan kun benyttes til bestemmelse af molekylvægten af den ukendte prøve, hvis der er valgt identisk samme betingelser for separation af prøven og standarden.

Den sammenhæng mellem molekylvægt og elueringsvolumen, der bestemmes, gælder kun for de særlige betingelser ved det bestemte forsøg. Disse betingelser er først og fremmest temperatur, opløsningsmiddel (eller opløsningsmiddelblanding), kromatograferingsbetingelser og adskillelseskolonne eller -kolonnesystem.

Den molekylvægt, der på denne måde bestemmes for prøven, er relativ og betegnes "polystyrenækvivalent molekylvægt". Det betyder, at molekylvægten kan afvige mere eller mindre fra den absolutte værdi, afhængigt af strukturmæssige og kemiske forskelle mellem standard og prøve. Hvis der benyttes en anden standard, f.eks. polyethylenglycol, polyethylenoxid, polymethylmethacrylat eller polyacrylsyre, skal dette begrundes.

1.4 TESTMETODENS PRINCIP

Både molekylvægtfordelingen og middelmolekylvægten af prøven (både M_w og M_n) kan bestemmes ved GPC. GPC er en særlig type væskrokromatografi, hvor prøvens bestanddele adskilles efter hydrodynamisk volumen.(2).

Adskillelsen sker mens prøven passerer gennem en kolonne med porøst materiale, typisk en organisk gel. Små molekyler kan trænge ind i porerne, mens store molekyler ikke kan. På denne måde får de store molekyler en kortere vejlængde, så de elueres først. Mellemstore molekyler trænger ind i nogle af porerne og elueres senere. De mindste molekyler, hvis hydrodynamiske radius er mindre end gelens porer, kan trænge ind i alle porer og elueres sidst.

I den ideelle situation er kun molekyllernes størrelse bestemmende for adskillelsen, men i praksis er det umuligt helt at undgå interferens fra absorption. Uensartet kolonnepakning og dødvolumener kan forværre dette forhold (2).

Detektoren arbejder med f.eks. brydningsindeks eller UV-absorption og giver en simpel fordelingskurve. For at få hæftet faktiske molekylvægtsværdier på kurven, må kolonnen kalibreres ved at lede polymere med kendt molekylvægt og helst stort set samme struktur, f.eks. forskellige polystyrenstandarder, gennem den. Resultatet er typisk en gauss-kurve, undertiden trukket ud i en lille hale i den lavmolekylære ende, hvor den lodrette akse viser mængden (i vægt) af de forskellige eluerede molekyler, og den vandrette akse viser logaritmen til molekylvægten.

1.5 KVALITETSKRITERIER

Repererbarheden (den relative standardafvigelse) bør være mindre end 0,3% for det eluerede volumen. Den krævede repererbarhed for analysen skal sikres ved korrektion med intern standard, hvis et kromatogram evalueres tidsafhængigt og ikke opfylder ovennævnte kriterium (1). Polydispersiteten afhænger af standardernes molekylvægt. For polystyrenstandarder er følgende værdier typiske:

$$M_p < 2000 \qquad M_w/M_n < 1,20$$

$$2000 \leq M_p \leq 10^6 \qquad M_w/M_n < 1,05$$

$$M_p > 10^6 \qquad M_w/M_n < 1,20$$

(M_p er standardens molekylvægt ved toppens maksimum)

1.6 BESKRIVELSE AF TESTMETODEN

1.6.1 Fremstilling af standardopløsninger af polystyren

Polystyrenstandarderne opløses ved omhyggelig blanding med det valgte elueringsmiddel. Ved fremstillingen skal der nøje tages hensyn til producentens anvisninger.

Hvilken koncentration der vælges, afhænger af forskellige faktorer, f.eks. injektionsvolumen, opløsningens viskositet og detektorens følsomhed. Det maksimale injektionsvolumen skal tilpasses til kolonnens længde, så man undgår overbelastning. Typisk er injektionsvolumen for en GPC-kolonne på 30 cm × 7,8 mm normalt mellem 40 og 100 µl til analytisk separation. Større rumfang kan tillades, men det bør ikke overstige 250 µl. Det optimale forhold mellem injektionsvolumen og koncentration må fastlægges inden den egentlige kalibrering af kolonnen.

1.6.2 Fremstilling af testopløsning

I princippet gælder der samme krav ved fremstilling af testopløsningen. Prøven opløses i et egnet opløsningsmiddel, f.eks. tetrahydrofuran (THF), ved omhyggelig omrystning. Der må under ingen omstændigheder benyttes ultralydbad til opløsningen. Om nødvendigt kan testopløsningen renses på membranfilter med en porestørrelse mellem 0,2 og 2 µm.

I den endelige rapport skal det oplyses, om der er uopløste partikler til stede, idet det kan skyldes højmolekylære bestanddele. Der benyttes en egnet metode til at bestemme den procentvise vægtmængde af de uopløste partikler. Opløsningerne benyttes inden for et døgn.

1.6.3 Apparatur

- opløsningsmiddelbeholder
- afgasningsapparat (hvis påkrævet)
- pumpe
- pulsdæmper (hvis påkrævet)
- injektionssystem
- kromatografikolonner
- detektor
- flowmeter (hvis påkrævet)
- skriver/databehandlingsenhed
- affaldsbeholder.

Det skal sikres, at GPC-systemet er ufølsomt over for de anvendte opløsningsmidler (f.eks. ved brug af kapillarrør af stål til THF).

1.6.4 Injektions- og opløsningsmiddeltilførselssystem

Der sættes et veldefineret volumen af prøveopløsningen på kolonnen, enten med en autosampler eller manuelt i en skarpt afgrænset zone. For hurtig tilbagetrækning eller indtrykning af stemplet i injektionssprøjten ved manuel indsprøjtning kan medføre ændringer i den iagttagne molekylvægtsfordeling. Systemet for tilførsel af opløsningsmiddel skal så vidt muligt være pulsationsfrit, helst indeholde en pulsdæmper. Flowet skal være omkring 1 ml/min.

1.6.5 Kolonne

Afhængigt af prøven karakteriseres polymeren enten på en enkelt kolonne eller på flere serieforbundne kolonner. I handelen fås en række porøse kolonnematerialer med veldefinerede egenskaber (f.eks. porestørrelse og øvre og nedre grænse). Valget af separationsgel og kolonnelængde afhænger af prøvens egenskaber (hydrodynamisk volumen og molekylvægtsfordeling) og af de specifikke adskillelsesbetingelser såsom opløsningsmiddel, temperatur og flowhastighed (1) (2) (3).

1.6.6 Teoretiske bunde

Den kolonne eller kolonnekombination, der benyttes til adskillelsen, skal karakteriseres ved antallet af teoretiske bunde. Ved brug af THF som opløsningsmiddel gøres dette ved, at man sætter en opløsning af ethylbenzen eller et anden passende ikke-polært opløst stof på en kolonne af kendt længde. Antallet af teoretiske bunde er givet ved følgende udtryk:

$$N = 5.54 \left(\frac{V_e}{W_{1/2}} \right)^2 \quad \text{eller} \quad N = 16 \left(\frac{V_e}{W} \right)^2$$

hvor,
 N er antallet af teoretiske bunde
 V_c er elueringsvolumenet ved toppens maksimum
 W er toppens bredde ved basislinjen
 $W_{1/2}$ er toppens bredde i halv højde.

1.6.7 Adskillelseeffektiviteten

Ud over antallet af teoretiske bunde, som er en størrelse, der bestemmer båndbredden, spiller også adskillelseeffektiviteten en rolle, og den bestemmes ved kalibreringskurvens stejthed. En kolonnes adskillelseeffektivitet er givet ved følgende sammenhæng:

$$\frac{V_{e,Mx} - V_{e,(10Mx)}}{\text{Kolonnens tvaersnit}} \geq 6.0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \right]$$

hvor

$V_{e,Mx}$ er elueringsvolumenet for polystyren med molekylvægten M_x

$V_{e,(10Mx)}$ er elueringsvolumenet for polystyren med en ti gange så høj molekylvægt.

Systemets adskillelseevne defineres normalt som følger:

$$R_{1,2} = 2x \frac{V_{e1} - V_{e2}}{W_1 + W_2} x \frac{1}{\log_{10}(M_2 / M_1)}$$

hvor

V_{e1} og V_{e2} er elueringsvolumen for de to polystyrenstandarder ved toppenes maksimum

W_1 og W_2 er toppenes bredde ved basislinjen

M_1 og M_2 er molekylvægtene ved toppenes højde (normalt en forskel på en faktor 10).

R -værdien for kolonnesystemet bør være større end 1,7 (4).

1.6.8 Opløsningsmidler

Alle opløsningsmidler skal være af høj renhed (for THF en renhedsgrad på 99,5%). Opløsningsmiddelbeholderen (om nødvendigt med inert atmosfære) skal rumme tilstrækkelig meget til, at kolonnen kan kalibreres og der kan analyseres flere prøver. Opløsningsmidlet skal afgasses, inden det pumpes videre til kolonnen.

1.6.9 Temperaturregulering

Temperaturen i de kritiske komponenter (injektionssløjfe, kolonner, detektor og rør og slanger) skal være konstant og passe til det valgte opløsningsmiddel.

1.6.10 Detektor

Detektoren har til formål at give et kvantitativt mål for koncentrationen af teststoffet i eluatet fra kolonnen. For at gøre den uundgåelige forbredning af toppene mindst mulig skal detektorcellens volumen være så lille som muligt. Det må ikke være større end 10 μl , undtagen for detektorer baseret på lysspredning og viskositet. Sædvanligvis benyttes der differentialrefraktometri til detektering. Hvis særlige egenskaber ved prøve eller elueringsmiddel kræver det, kan der benyttes andre detektortyper, f.eks. UV/VIS-, IR- eller viskositetsdetektor.

2. DATA OG RAPPORTERING

2.1 DATA

Der henvises til DIN-standarden (1) for så vidt angår detaljerede evalueringskriterier og krav til dataindsamling og -behandling.

Der udføres to uafhængige forsøg med hver prøve. De analyseres hver for sig.

M_n , M_w , M_w/M_n og M_p anføres for hver måling. Det skal udtrykkelig anføres, at de målte værdier er relative værdier svarende til den benyttede standards molekylvægt.

Efter at retentionsvolumen eller retentionstid (eventuelt korrigeret ved hjælp af intern standard) er bestemt, afbildes værdier af $\log M_p$ (M_p er maksimum for kalibreringsstandardens top) mod en af disse størrelser. Der kræves mindst 2 kalibreringspunkter i hver molekylvægtsdekade og mindst 5 målepunkter for hele kurven; sidstnævnte bør spænde over prøvens formodede molekylvægt. Slutpunktet i kalibreringskurvens lavmolekylære ende fastlægges ved n-hexylbenzen eller et andet passende ikke-polært stof. Antals- og vægtmiddelmolekylvægten bestemmes i reglen ved elektronisk databehandling på grundlag af udtrykkene i punkt 1.2. Til brug for manuel behandling er der yderligere oplysninger i ASTM D 3536-91 (3).

Fordelingskurven skal forelægges i form af en tabel eller en figur (frekvens eller kumulativ sum mod $\log M$). I en grafisk fremstilling skal en molekylær dekade normalt svare til ca. 4 cm i bredden, og den maksimale tophøjde skal være ca. 8 cm høj. I tilfælde af en integreret fordeling skal forskellen mellem 0 og 100% på ordinaten være ca. 10 cm.

2.2 TESTRAPPORT

Testrapporten skal indeholde følgende oplysninger:

2.2.1 Teststof

- Foreliggende oplysninger om teststoffet (identitet, tilsætningsstoffer, urenheder)
- Beskrivelse af behandling af prøven, iagttagelser, problemer.

2.2.2 Instrumenter

- Beholder til elueringsmiddel, inert gas, afgangning af elueringsmiddel, elueringsmidlets sammensætning, urenheder
- Pumpe, pulsdæmper, injektionssystem
- Separationskolonner (fabrikat, alle specifikationer for kolonnen, såsom porestørrelse og separationsmaterialets art, samt antal, længde og rækkefølge af de anvendte kolonner)
- Antal teoretiske bunde i kolonnen (eller kolonnekombinationen), adskillelseeffektivitet (systemets adskillelseevne)
- Oplysninger om toppenes symmetri
- Kolonnetemperatur, temperaturregulering
- Detektor (måleprincip, type, cellevolumen)
- Eventuelt flowmeter (fabrikat, måleprincip)
- Dataopsamlings- og databehandlingsystem (hardware og software)

2.2.3 Kalibrering af systemet

- Detaljeret beskrivelse af den metode, der er benyttet til fremstilling af kalibreringskurven
- Oplysninger om kvalitetskriterier for metoden (f.eks. korrelationskoefficient, sum af afvigelsers kvadrater)
- Oplysninger om alle ekstrapoleringer, forudsætninger og tilnærmelser, der er gjort under forsøget og dataevalueringen og -behandlingen.
- Alle målinger, der er benyttet til fremstilling af kalibreringskurven, skal dokumenteres i en tabel, som indeholder følgende oplysninger om hvert enkelt kalibreringspunkt:

- prøvens navn
- fabrikant
- karakteristiske værdier af parametrene M_b , M_n , M_w og M_w/M_n , som oplyst af fabrikanten eller udledt ved efterfølgende målinger samt detaljerede oplysninger om målemetoden
- injektionsvolumen og -koncentration
- benyttet M_p -værdi ved kalibrering
- elueringsvolumen eller korrigeret retentionstid målt ved topmaksimum
- M_p -værdi beregnet ved topmaksimum
- procentvis fejl på den beregnede M_p -værdi og kalibreringsværdien.

2.2.4 **Evaluering**

- Evaluering på tidsbasis: angivelse af, hvilke metoder der benyttes til at sikre den krævede reproducerbarhed (korrektionsmetode, intern standard, mv.)
- Oplysninger om, om evalueringen er foretaget på grundlag af elueringsvolumen eller retentionstid
- Oplysninger om begrænsningerne for evalueringen, hvis en top ikke er fuldstændigt analyseret
- Beskrivelse af eventuelle udglatningsmetoder
- Procedurer for tilberedning og forbehandling af prøven
- Tilstedeværelse af eventuelle uopløste partikler
- Injektionsvolumen (μl) og injektionskoncentration (mg/ml)
- Iagttagelser, der tyder på afvigelser fra den ideelle GPC-profil
- Detaljeret beskrivelse af alle ændringer i testproceduren
- Detaljerede oplysninger om usikkerhedsintervaller
- Alle øvrige oplysninger og iagttagelser, der er relevante for fortolkningen af resultaterne.

3. **REFERENCER**

- (1) DIN 55672 (1995) Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel, Teil 1.
- (2) Yau, W.W., Kirkland, J.J., and Bly, D.D. eds, (1979). Modern Size Exclusion Liquid Chromatography, J. Wiley and Sons.
- (3) ASTM D 3536-91, (1991). Standard Test Method for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution by Liquid Exclusion Chromatography (Gel Permeation Chromatography-GPC). American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania.
- (4) ASTM D 5296-92, (1992). Standard Test Method for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution of Polystyrene by High Performance Size-Exclusion Chromatography. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania.

BILAG

EKSEMPLER PÅ ANDRE METODER TIL BESTEMMELSE AF

ANTALSMIDDELMOLEKYLVEGT (M_n) FOR POLYMERER

Gelpermeationskromatografi er den foretrukne metode til bestemmelse af M_n , især når der er rådighed over et sæt standarder med tilnærmelsesvis samme struktur som den pågældende polymer. Hvis der er praktiske problemer med at udføre GPC, eller hvis der allerede er en formodning om, at stoffet ikke kan opfylde det fastsatte M_n -kriterium (og dette ønskes bekræftet), er der alternative metoder til rådighed, f.eks.:

1. Brug af kolligative egenskaber

- 1.1 **Ebullioskopi/kryoskopi** består i at måle et opløsningsmiddels kogepunktsforhøjelse (ebullioskopi) eller frysepunktssænkning (kryoskopi), når polymeren tilsættes. Metoden bygger på, at den opløste polymers indvirkning på væskens kogepunkt/frysepunkt afhænger af dens molekylvægt (1) (2).

Anvendelsesområde: $M_n < 20\ 000$

- 1.2 **Damptrykssænkning** består i at måle damptrykket af en valgt referencevæske før og efter tilsætning af en kendt mængde polymer (1) (2).

Anvendelsesområde: $M_n < 20\ 000$ (teoretisk; i praksis dog af begrænset værdi)

- 1.3 **Membranosmometri** bygger på det osmotiske princip, dvs. opløsningsmiddel molekylers naturlige tendens til at passere gennem en semipermeabel membran fra en tynd til en mere koncentreret opløsning for at etablere ligevægt. Ved testen har den tynde opløsning en koncentration på nul, mens den mere koncentrede opløsning indeholder polymeren. Opløsningsmidlets bevægelse gennem membranen giver en trykforskel, der afhænger af polymerens koncentration og molekylvægt (1) (3) (4).

Anvendelsesområde: $M_n < 20\ 000 - 200\ 000$

- 1.4 **Gasfaseosmometri** består i at sammenligne fordampningshastigheden i en ren opløsningsmiddelaerosol med mindst 3 aerosoler, der indeholder den pågældende polymer i forskellige koncentrationer (1) (5) (6).

Anvendelsesområde: $M_n < 20\ 000$

2. Endegruppeanalyse

For at kunne bruge denne metode skal man have kendskab både til polymerens overordnede struktur og til kæddetermineringsgruppernes karakter (endegrupperne skal kunne skelnes fra hovedskelettet ved f.eks. NMR eller titrering/derivatisering). Ved bestemmelse af den molekylære koncentration af endegrupper i polymeren kan man nå frem til en værdi for molekylvægten (7) (8) (9).

Anvendelsesområde: M_n op til 50 000 (idet pålideligheden aftager).

REFERENCER

- (1) Billmeyer, F.W. Jr., (1984). Textbook of Polymer Science, 3rd Edn., John Wiley, New York.
- (2) Glover, C.A., (1975). Absolute Colligative Property Methods. Chapter 4. In: Polymer Molecular Weights, Part I P.E. Slade, Jr. ed., Marcel Dekker, New York.
- (3) ASTM D 3750-79, (1979). Standard Practice for Determination of Number-Average Molecular Weight of Polymers by Membrane Osmometry. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania.
- (4) Coll, H. (1989). membrane Osmometry. In: Determination of Molecular Weight, A.R. Cooper ed., J. Wiley and Sons, pp. 25-52.
- (5) ASTM 3592-77, (1977). Standard Recommended Practice for Determination of Molecular Weight by Vapour Pressure. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania.
- (6) Morris, C.E.M., (1989). Vapour Pressure osmometry. In: Determination of Molecular Weight, A.R. Cooper ed., John Wiley and Sons.
- (7) Schröder, E., Müller, G., and Arndt, K-F., (1989). Polymer Characterisation, Carl Hanser Verlag, Munich.
- (8) Garmon, R.G., (1975). End-Group Determinations, Chapter 3 In: Polymer Molecular Weights, Part I, P.E. Slade, Jr. ed. Marcel Dekker, New York.
- (9) Amiya, S., et al. (1990). Pure and Applied Chemistry, 62, 2139-2146.

A.19 POLYMERES INDHOLD AF LAVMOLEKYLÆRE BESTANDELE

1. METODE

Denne gelpermationskromatografiske metode er en gengivelse af OECD Test Guideline 119 (1996). Grundprincipper og yderligere tekniske oplysninger findes i ref. 1.

1.1 INDLEDNING

Da polymere kan have vidt forskellige egenskaber, er det umuligt at beskrive én metode med nøjagtig angivelse af alle betingelser for adskillelse og evaluering, som dækker alle tænkelige særtilfælde, der kan forekomme under adskillelse af polymere. Især er komplekse polymersystemer ofte uegnede til gelpermeationskromatografi (GPC). Er det ikke praktisk muligt at foretage GPC, kan molekylvægten bestemmes ved andre metoder (se bilaget). I så fald skal der gives en begrundelse for valget af metode og en fuldstændig beskrivelse af den.

Den beskrevne metode er baseret på DIN-standard 55672 (1). Heri findes der detaljerede oplysninger om, hvordan forsøgene udføres, og hvordan dataene evalueres. Hvis det bliver nødvendigt at ændre på forsøgsbetingelserne, skal disse ændringer begrundes. Der kan benyttes andre standarder, hvis der gives nøjagtige henvisninger dertil. I den beskrevne metode benyttes der polystyrenprøver med kendt polydispersitet til kalibrering; for visse polymere, f.eks. vandopløselige polymere og langkædede forgrenede polymere, kan det være nødvendigt at ændre på dette.

1.2 DEFINITIONER OG ENHEDER

Lavmolekylære bestanddele defineres arbitrært som bestanddele med en molekylvægt på mindre end 1000 dalton.

Antalsmiddelmolekylvægten M_n og vægtmiddelmolekylvægten M_w bestemmes ved følgende udtryk:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n H_i}{\sum_{i=1}^n H_i / M_i} \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^n H_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^n H_i}$$

hvor

H_i er detektorsignalet højde over basislinjen ved retentionsvolumen V_i

M_i er molekylvægten af polymerfraktionen ved retentionsvolumen V_i

n er antallet af datapunkter.

Bredden af molekylvægtsfordelingen, som er et mål for systemets dispersitet, er givet ved forholdet M_w/M_n .

1.3 REFERENCESTOFFER

Da GPC er en relativ metode, må der foretages en kalibrering. Hertil benyttes der normalt lineære polystyrenstandarder med kendte middelmolekylvægte M_n og M_w og kendt snæver molekylvægtsfordeling. Kalibreringskurven kan kun benyttes til bestemmelse af molekylvægten af den ukendte prøve, hvis der er valgt identisk samme betingelser for separation af prøven og standarden.

Den sammenhæng mellem molekylvægt og elueringsvolumen, der bestemmes, gælder kun for de særlige betingelser ved det bestemte forsøg. Disse betingelser er først og fremmest temperatur, opløsningsmiddel (eller opløsningsmiddelblanding), kromatograferingsbetingelser og adskillelseskolonne eller -kolonnesystem.

Den molekylvægt, der på denne måde bestemmes for prøven, er relativ og betegnes "polystyrenækvivalent molekylvægt". Det betyder, at molekylvægten kan afvige mere eller mindre fra den absolutte værdi, afhængigt af strukturmæssige og kemiske forskelle mellem standard og prøve. Hvis der benyttes en anden standard, f.eks. polyethylenglycol, polyethylenoxid, polymethylmethacrylat eller polyacrylsyre, skal dette begrundes.

1.4 TESTMETODENS PRINCIP

Både molekylvægtfordelingen og middelmolekylvægten af prøven (både M_w og M_n) kan bestemmes ved GPC. GPC er en særlig type væskrokromatografi, hvor prøvens bestanddele adskilles efter hydrodynamisk volumen (2).

Adskillelsen sker mens prøven passerer gennem en kolonne med porøst materiale, typisk en organisk gel. Små molekyler kan trænge ind i porerne, mens store molekyler ikke kan. På denne måde får de store molekyler en kortere vejlængde, så de elueres først. Mellemstore molekyler trænger ind i nogle af porerne og elueres senere. De mindste molekyler, hvis hydrodynamiske radius er mindre end gelens porer, kan trænge ind i alle porer og elueres sidst.

I den ideelle situation er kun molekylernes størrelse bestemmende for adskillelsen, men i praksis er det umuligt helt at undgå interferens fra absorption. Uensartet kolonnepakning og dødvolumener kan forværre dette forhold (2).

Detektoren arbejder med f.eks. brydningsindeks eller UV-absorption og giver en simpel fordelingskurve. For at få hæftet faktiske molekylvægtsværdier på kurven, må kolonnen kalibreres ved at lede polymere med kendt molekylvægt og helst stort set samme struktur, f.eks. forskellige polystyrenstandarder, gennem den. Resultatet er typisk en gauss-kurve, undertiden trukket ud i en lille hale i den lavmolekylære ende, hvor den lodrette akse viser mængden (i vægt) af de forskellige eluerede molekyler, og den vandrette akse viser logaritmen til molekylvægten.

Af denne kurve udledes indholdet af lavmolekylære bestanddele. Beregningen er kun nøjagtig, hvis de lavmolekylære bestanddele modsvarer polymeren som helhed på massebasis.

1.5 KVALITETSKRITERIER

Repetierbarheden (den relative standardafvigelse) bør være mindre end 0,3% for det eluerede volumen. Den krævede repetierbarhed for analysen skal sikres ved korrektion med intern standard, hvis et kromatogram evalueres tidsafhængigt og ikke opfylder ovennævnte kriterium (1). Polydispersiteten afhænger af standardernes molekylvægt. For polystyrenstandarder er følgende værdier typiske:

$$M_p < 2000 \qquad M_w/M_n < 1,20$$

$$2000 \leq M_p \leq 10^6 \qquad M_w/M_n < 1,05$$

$$M_p > 10^6 \qquad M_w/M_n < 1,20$$

(M_p er standardens molekylvægt ved toppens maksimum)

1.6 BESKRIVELSE AF TESTMETODEN

1.6.1 Fremstilling af standardopløsninger af polystyren

Polystyrenstandarderne opløses ved omhyggelig blanding med det valgte elueringsmiddel. Ved fremstillingen skal der nøje tages hensyn til producentens anvisninger.

Hvilken koncentration der vælges, afhænger af forskellige faktorer, f.eks. injektionsvolumen, opløsningens viskositet og detektorens følsomhed. Det maksimale injektionsvolumen skal tilpasses til kolonnens længde, så man undgår overbelastning.

Typisk er injektionsvolumen for en GPC-kolonne på 30 cm × 7,8 mm normalt mellem 40 og 100 µl til analytisk separation. Større rumfang kan tillades, men det bør ikke overstige 250 µl. Det optimale forhold mellem injektionsvolumen og koncentration må fastlægges inden den egentlige kalibrering af kolonnen.

1.6.2 **Fremstilling af testopløsning**

I princippet gælder der samme krav ved fremstilling af testopløsningen. Prøven opløses i et egnet opløsningsmiddel, f.eks. tetrahydrofuran (THF), ved omhyggelig omrystning. Der må under ingen omstændigheder benyttes ultralydbad til opløsningen. Om nødvendigt kan testopløsningen renses på membranfilter med en porestørrelse mellem 0,2 og 2 µm.

I den endelige rapport skal det oplyses, om der er uopløste partikler til stede, idet det kan skyldes højmolekylære bestanddele. Der benyttes en egnet metode til at bestemme den procentvise vægtmængde af de uopløste partikler. Opløsningerne benyttes inden for et døgn.

1.6.3 **Korrektion for indhold af urenheder og additiver**

Det er normalt nødvendigt at korrigere indholdet af bestanddele med $M < 1000$ for bidrag fra ikke-polymere bestanddele (f.eks. urenheder og/eller additiver), medmindre der allerede er målt et indhold på $< 1\%$. Dette gøres ved direkte analyse på polymeropløsningen eller GPC-eluatet.

Hvis eluatet efter passage af kolonnen er for fortyndet til yderligere analyse, må det koncentreres. Det kan være nødvendigt at inddampe eluatet til tørhed og genopløse det. Eluatet skal koncentreres på en sådan måde, at der med sikkerhed ikke sker ændringer i det. Behandlingen af eluatet efter GPC-trinnet vil afhænge af, hvilken analysemetode der anvendes til kvantitativ bestemmelse.

1.6.4 **Apparatur**

GPC-udstyr bestående af følgende komponenter:

- opløsningsmiddelbeholder
- afgasningsapparat (hvis påkrævet)
- pumpe
- pulsdæmper (hvis påkrævet)
- injektionssystem
- kromatografikolonner
- detektor
- flowmeter (hvis påkrævet)
- skriver/databehandlingsenhed
- affaldsbeholder.

Det skal sikres, at GPC-systemet er ufølsomt over for de anvendte opløsningsmidler (f.eks. ved brug af kapillarrør af stål til THF).

1.6.5 **Injektions- og opløsningsmiddeltilførselssystem**

Der sættes et veldefineret volumen af prøveopløsningen på kolonnen, enten med en autosampler eller manuelt i en skarpt afgrænset zone. For hurtig tilbagetrækning eller indtrykning af stemplet i injektionssprøjten ved manuel indsprøjtning kan medføre ændringer i den iagttagne molekylvægtsfordeling. Systemet for tilførsel af opløsningsmiddel skal så vidt muligt være pulsationsfrit, helst indeholde en pulsdæmper. Flowet skal være omkring 1 ml/min.

1.6.6 Kolonne

Afhængigt af prøven karakteriseres polymeren enten på en enkelt kolonne eller på flere serieforbundne kolonner. I handelen fås en række porøse kolonnematerialer med veldefinerede egenskaber (f.eks. porestørrelse og øvre og nedre grænse). Valget af separationsgel og kolonnelængde afhænger af prøvens egenskaber (hydrodynamisk volumen og molekylvægtsfordeling) og af de specifikke adskillelsesbetingelser såsom opløsningsmiddel, temperatur og flowhastighed (1) (2) (3).

1.6.7 Teoretiske bunde

Den kolonne eller kolonnekombination, der benyttes til adskillelsen, skal karakteriseres ved antallet af teoretiske bunde. Ved brug af THF som opløsningsmiddel gøres dette ved, at man sætter en opløsning af ethylbenzen eller et anden passende ikke-polært opløst stof på en kolonne af kendt længde. Antallet af teoretiske bunde er givet ved følgende udtryk:

$$N = 5.54 \left(\frac{V_e}{W_{1/2}} \right)^2 \quad \text{eller} \quad N = 16 \left(\frac{V_e}{W} \right)^2$$

hvor

N er antallet af teoretiske bunde

V_e er elueringsvolumenet ved toppens maksimum

W er toppens bredde ved basislinjen

$W_{1/2}$ er toppens bredde i halv højde.

1.6.8 Adskillelseeffektiviteten

Ud over antallet af teoretiske bunde, som er en størrelse, der bestemmer båndbredden, spiller også adskillelseeffektiviteten en rolle, og den bestemmes ved kalibreringskurvens stejthed. En kolonnes adskillelseeffektivitet er givet ved følgende sammenhæng:

$$\frac{V_{e,M_x} - V_{e,(10M_x)}}{\text{Kolonnes tvaersnit}} \geq 6.0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \right]$$

hvor

V_{e,M_x} er elueringsvolumenet for polystyren med molekylvægten M_x

$V_{e,(10M_x)}$ er elueringsvolumenet for polystyren med en ti gange så høj molekylvægt.

Systemets adskillelseevne defineres normalt som følger:

$$R_{1,2} = 2x \frac{V_{e1} - V_{e2}}{W_1 + W_2} x \frac{1}{\log_{10}(M_2 / M_1)}$$

hvor

V_{e1} og V_{e2} er elueringsvolumen for de to polystyrenstandarder ved toppenes maksimum

W_1 og W_2 er toppenes bredde ved basislinjen

M_1 og M_2 er molekylvægtene ved toppenes højde (normalt en forskel på en faktor 10).

R -værdien for kolonnesystemet bør være større end 1,7 (4).

1.6.9 **Opløsningsmidler**

Alle opløsningsmidler skal være af høj renhed (for THF en renhedsgrad på 99,5%). Opløsningsmiddelbeholderen (om nødvendigt med inert atmosfære) skal rumme tilstrækkelig meget til, at kolonnen kan kalibreres og der kan analyseres flere prøver. Opløsningsmidlet skal afgasses, inden det pumpes videre til kolonnen.

1.6.10 **Temperaturregulering**

Temperaturen i de kritiske komponenter (injektionssløjfe, kolonner, detektor og rør og slanger) skal være konstant og passe til det valgte opløsningsmiddel.

1.6.11 **Detektor**

Detektoren har til formål at give et kvantitativt mål for koncentrationen af teststoffet i eluatet fra kolonnen. For at gøre den uundgåelige forbreddning af toppene mindst mulig skal detektorcellens volumen være så lille som muligt. Det må ikke være større end 10 µl, undtagen for detektorer baseret på lysspredning og viskositet. Sædvanligvis benyttes der differentialrefraktometri til detektering. Hvis særlige egenskaber ved prøve eller elueringsmiddel kræver det, kan der benyttes andre detektortyper, f.eks. UV/VIS-, IR- eller viskositetsdetektor.

2. **DATA OG RAPPORTERING**

2.1 **DATA**

Der henvises til DIN-standarden (1) for så vidt angår detaljerede evalueringskriterier og krav til dataindsamling og -behandling.

Der udføres to uafhængige forsøg med hver prøve. De analyseres hver for sig. Det er i alle tilfælde vigtigt også at bestemme data for blindprøver, der er behandlet på samme måde som prøven.

Det skal udtrykkelig anføres, at de målte værdier er relative værdier svarende til den benyttede standards molekylvægt.

Efter at retentionsvolumen eller retentionstid (eventuelt korrigeret ved hjælp af intern standard) er bestemt, afbildes værdier af $\log M_p$ (M_p er maksimum for kalibreringsstandardens top) mod en af disse størrelser. Der kræves mindst 2 kalibreringspunkter i hver molekylvægtsdekade og mindst 5 målepunkter for hele kurven; sidstnævnte bør spænde over prøvens formodede molekylvægt. Slutpunktet i kalibreringskurvens lavmolekylære ende fastlægges ved n-hexylbenzen eller et andet passende ikke-polært stof. Den del af kurven, der svarer til molekylvægte under 1000, bestemmes og korrigeres efter behov for urenheder og additiver. Elueringskurverne evalueres i reglen ved elektronisk databehandling. Til brug for manuel behandling er der yderligere oplysninger i ASTM D 3536-91 (3).

Uopløselig polymer, der måtte være tilbageholdt på kolonnen, vil efter al sandsynlighed have en molekylvægt, der er større end den opløselige fraktions, så hvis den lades ude af betragtning, vil indholdet af lavmolekylære bestanddele blive anslået for højt. I bilaget er der en vejledning i, hvordan indholdet af lavmolekylære bestanddele korrigeres for uopløselig polymer.

Fordelingskurven skal forelægges i form af en tabel eller en figur (frekvens eller kumulativ sum mod $\log M$). I en grafisk fremstilling skal en molekylær dekade normalt svare til ca. 4 cm i bredden, og den maksimale tophøjde skal være ca. 8 cm høj. I tilfælde af en integreret fordeling skal forskellen mellem 0 og 100% på ordinaten være ca. 10 cm.

2.2 **TESTRAPPORT**

Testrapporten skal indeholde følgende oplysninger:

2.2.1 **Teststof:**

- Foreliggende oplysninger om teststoffet (identitet, tilsætningsstoffer, urenheder);
- Beskrivelse af behandling af prøven, iagttagelser, problemer.

2.2.2 **Instrumenter:**

- Beholder til elueringsmiddel, inert gas, afgangning af elueringsmiddel, elueringsmidlets sammensætning, urenheder;
- Pumpe, pulsdæmper, injektionssystem;
- Separationskolonner (fabrikat, alle specifikationer for kolonnen, såsom porestørrelse og separationsmaterialets art, samt antal, længde og rækkefølge af de anvendte kolonner);
- Antal teoretiske bunde i kolonnen (eller kolonnekombinationen), adskillelseeffektivitet (systemets adskillelseevne);
- Oplysninger om toppenes symmetri;
- Kolonnetemperatur, temperaturregulering;
- Detektor (måleprincip, type, cellevolumen);
- Eventuelt flowmeter (fabrikat, måleprincip);
- Dataopsamlings- og databehandlingsystem (hardware og software).

2.2.3 **Kalibrering af systemet:**

- Detaljeret beskrivelse af den metode, der er benyttet til fremstilling af kalibreringskurven;
- Oplysninger om kvalitetskriterier for metoden (f.eks. korrelationskoefficient, sum af afvigelsers kvadrater);
- Oplysninger om alle ekstrapoleringer, forudsætninger og tilnærmelser, der er gjort under forsøget og dataevalueringen og -behandlingen;
- Alle målinger, der er benyttet til fremstilling af kalibreringskurven, skal dokumenteres i en tabel, som indeholder følgende oplysninger om hvert enkelt kalibreringspunkt:
 - prøvens navn
 - fabrikant
 - karakteristiske værdier af parametrene M_p , M_n , M_w og M_w/M_n , som oplyst af fabrikanten eller udledt ved efterfølgende målinger samt detaljerede oplysninger om målemetoden
 - injektionsvolumen og -koncentration
 - benyttet M_p -værdi ved kalibrering
 - elueringsvolumen eller korrigeret retentionstid målt ved topmaksimum
 - M_p -værdi beregnet ved topmaksimum
 - procentvis fejl på den beregnede M_p -værdi og kalibreringsværdien.

2.2.4 **Oplysninger om indholdet af lavmolekylære bestanddele:**

- beskrivelse af de metoder, der er benyttet til analysen, og hvordan forsøgene er udført;
- oplysninger om det procentvise indhold (w/w) af lavmolekylære bestanddele i forhold til hele prøven;
- oplysninger om urenheder, additiver og andre ikke-polymere bestanddele i vægtprocent i forhold til hele prøven;

2.2.5

Evaluering:

- Evaluering på tidsbasis: angivelse af, hvilke metoder der benyttes til at sikre den krævede reproducerbarhed (korrektionsmetode, intern standard, mv.);
- Oplysninger om, om evalueringen er foretaget på grundlag af elueringsvolumen eller retentionstid;
- Oplysninger om begrænsningerne for evalueringen, hvis en top ikke er fuldstændigt analyseret;
- Beskrivelse af eventuelle udglatningsmetoder;
- Procedurer for tilberedning og forbehandling af prøven;
- Tilstedeværelse af eventuelle uopløste partikler;
- Injektionsvolumen (μl) og injektionskoncentration (mg/ml);
- Iagttagelser, der tyder på afvigelser fra den ideelle GPC-profil;
- Detaljeret beskrivelse af alle ændringer i testproceduren;
- Detaljerede oplysninger om usikkerhedsintervaller;
- Alle øvrige oplysninger og iagttagelser, der er relevante for fortolkningen af resultaterne.

3.

REFERENCER

- (1) DIN 55672 (1995) Gelpermeationschromatographie (GPC) mit Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel, Teil 1.
- (2) Yau, W.W., Kirkland, J.J., and Bly, D.D. eds. (1979). *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography*, J. Wiley and Sons.
- (3) ASTM D 3536-91, (1991). Standard Test method for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution by Liquid Exclusion Chromatography (Gel Permeation Chromatography-GPC). American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania.
- (4) ASTM D 5296-92, (1992). Standard Test method for Molecular Weight Averages and Molecular Weight Distribution of Polystyrene by High Performance Size-Exclusion Chromatography. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania.

BILAG

VEJLEDNING I, HVORDAN INDHOLDET AF LAVMOLEKYLÆRE BESTANDDELE

KORRIGERES FOR UOPLØSELIG POLYMER

Indhold af uopløselig polymer i prøven vil medføre et vist massetab under GPC-analysen. Den uopløselige polymer tilbageholdes irreversibelt på kolonnen eller prøvefiltret, mens den opløselige del af prøven passerer gennem kolonnen. Hvis tilvæksten i polymerens brydningsindeks (dn/dc) kan skønnes eller måles, kan man få et skøn over, hvor stor en masse der er gået tabt på kolonnen. I så fald foretages korrektionen ved hjælp af en ekstern kalibrering med standardmaterialer med kendt koncentration og dn/dc , så refraktometerets udslag kalibreres. I nedenstående eksempel er der benyttet en standard af poly(methylmethacrylat) (pMMA).

Ved ekstern kalibrering med henblik på analyse af acrylpolymerer analyseres en pMMA-standard med kendt koncentration i tetrahydrofuran ved GPC, og de fremkomne data benyttes til bestemmelse af refraktometerkonstanten efter følgende udtryk:

$$K = R / (C \cdot V \cdot dn/dc)$$

hvor

K er refraktometerkonstanten (i mikrovolt-sekund/ml)

R er pMMA-standardens udslag (mikrovolt-sekund)

C er pMMA-standardens koncentration (i mg/ml)

V er injektionsvolumenet (i ml)

dn/dc er brydningsindekstilvæksten for pMMA i tetrahydrofuran (i ml/mg).

Følgende data er typiske for en pMMA-standard:

$$R = 2937891$$

$$C = 1,07 \text{ mg/ml}$$

$$V = 0,1 \text{ ml}$$

$$dn/dc = 9 \cdot 10^{-5} \text{ ml/mg.}$$

Den fremkomne K-værdi på $3,05 \cdot 10^{11}$ benyttes derefter til beregning af det teoretiske detektorudslag, hvis 100% af polymeren elueres gennem detektoren.

A.20 POLYMERES OPLØSELIGHED/EKSTRAHERBARHED I VAND

1. METODE

Den beskrevne metode er en gengivelse af OECD Test Guideline 120 (1997). Yderligere tekniske oplysninger findes i ref. 1.

1.1 INDLEDNING

For visse polymere, f.eks. emulsionspolymere, kan det være nødvendigt at gøre yderligere forberedelser, inden den nedenfor beskrevne metode kan benyttes. Metoden kan ikke anvendes for flydende polymere og polymere, der kan reagere med vand under testbetingelserne.

Når metoden ikke er bekvem eller er umulig at benytte, må opløseligheden/ekstraherbarheden undersøges ved andre metoder. I så fald skal der gives en begrundelse for valget af metode og en fuldstændig beskrivelse af den.

1.2 REFERENCESTOFFER

Ingen

1.3 TESTMETODENS PRINCIP

Polymeres opløselighed/ekstraherbarhed i vandigt medium bestemmes ved hjælp af kolbemetoden (jf. A.6 Vandopløselighed - kolbemetoden) med de i det følgende beskrevne ændringer.

1.4 KVALITETSKRITERIER

Ingen

1.5 BESKRIVELSE AF TESTMETODEN

1.5.1 Udstyr

Der er brug for følgende udstyr til metoden:

- findelingsapparat, f.eks. mølle, til fremstilling af partikler med kendt størrelse
- rysteapparat med mulighed for temperaturregulering
- membranfilter
- egnet analyseudstyr
 - standardsigter

1.5.2 Prøveforberedelse

En repræsentativ prøve skal først findeles til en partikelstørrelse mellem 0,125 og 0,25 mm bestemt med passende sigter. Af hensyn til prøvens stabilitet, kan køling være påkrævet under formalingen. Materialer af gummiagtig karakter kan knuses ved flydende nitrogens temperatur¹⁾.

Hvis det ikke er muligt at nå ned på den krævede partikelstørrelse, skal der tilstræbes den mindst mulige partikelstørrelse, og det opnåede resultat anføres. Det oplyses i rapporten, hvordan den findelte prøve har været opbevaret indtil udførelse af testen.

1.5.3 Fremgangsmåde

Der afvejes 3 prøver på hver 10 g af teststoffet i 3 glaskolber med glasprop, og der tilsættes 1000 ml vand til hver kolbe. Hvis det ikke er praktisk muligt at håndtere 10 g af polymeren, anvendes den største mængde, der kan håndteres, og vandmængden reduceres tilsvarende.

Kolberne lukkes tæt til og omrystes ved 20°C. Der benyttes en anordning, der kan arbejde ved konstant temperatur. Efter 24 timer centrifugeres eller filtreres indholdet af hver enkelt kolbe, og polymerkoncentrationen i den klare vandfase bestemmes med en passende analysemetode. Findes der ingen passende analysemetoder for vandfasen, kan den samlede opløselighed/ekstraherbarhed skønnes ud fra den tørre vægt af filterkagen eller bundfaldet fra centrifugeringen.

Normalt er det nødvendigt at skelne kvantitativt mellem urenheder og additiver på den ene side og lavmolekylære forbindelser på den anden side. Ved gravimetrisk bestemmelse er det ligeledes vigtigt at medtage en blindprøve uden teststof, så der tages højde for restmateriale hidrørende fra forsøgets udførelse.

Polymeres opløselighed/ekstraherbarhed i vand ved 37°C ved pH 2 og pH 9 kan bestemmes som beskrevet ved udførelse af eksperimentet ved 20°C. pH indstilles ved hjælp af egnede bufferopløsninger, syrer eller baser, f.eks. saltsyre, eddikesyre, natrium- eller kaliumhydroxid af analysekvalitet eller ammoniak.

Der udføres en eller to prøver, afhængigt af den benyttede analysemetode. Når der findes tilstrækkelig specifikke metoder til direkte analyse af vandfasen for polymerkomponenten, skulle én prøve som ovenfor beskrevet være tilstrækkeligt. Hvis der derimod ikke findes sådanne metoder og polymerens opløselighed/ekstraherbarhed må bestemmes indirekte ved analyse af det vandige ekstrakts indhold af organisk kulstof i alt (TOC), bør der udføres endnu en prøve. Prøven bør gentages endnu en gang, denne gang med en ti gange mindre polymermængde men samme vandmængde som ved den første prøve.

1.5.4 Analyse

1.5.4.1 Test udført med kun én prøvestørrelse

I nogle tilfælde findes der metoder til direkte analyse af polymerkomponenter i vandfasen. Alternativt kan man overveje indirekte at analysere for opløste/ekstraherede polymerkomponenter ved at bestemme den samlede mængde opløste bestanddele og korrigere for ikke-polymerspecifikke komponenter.

Analyse af vandfasen for samtlige polymerforbindelser kan foretages ved

enten en tilstrækkelig følsom metode, f.eks.

- TOC-bestemmelse ved nedbrydning til CO₂ med persulfat eller dichromat efterfulgt af måling ved IR eller kemisk analyse;
- atomabsorptionsspektrometri (AAS) eller induktivt koblet plasmaemissionsspektrometri (ICP) for silicium- eller metalholdige polymere;
- UV-absorption er spektrofluorimetri for arylpolymere;
- LC-MS for lavmolekylære prøver;

eller ved vakuuminddampning af det vandige ekstrakt til tørhed og analyse af remanensen ved spektroskopi (IR, UV m.v.) eller AAS/ICP.

Hvis det ikke er praktisk muligt at gennemføre en analyse af selve vandfasen, ekstraheres vandekstraktet med et organisk opløsningsmiddel, der ikke er blandbart med vand, f.eks. en chloreret kulbrinte. Derefter afdampes opløsningsmidlet, og remanensen analyseres som ovenfor for indhold af den pågældende polymer. Bestanddele i denne remanens, som identificeres som urenheder eller additiver, fratrækkes, når selve polymerens opløselighed/ekstraherbarhed beregnes.

Når der er forholdsvis store stofmængder til stede, kan det være nødvendigt at foretage f.eks. HPLC- eller GC-analyse af remanensen for at skelne urenheder fra monomere og monomerderivater, så det virkelige indhold af sidstnævnte kan bestemmes.

I nogle tilfælde vil simpel afdampning af det organiske opløsningsmiddel og vejning af den tørre remanens være tilstrækkeligt.

1.5.4.2 **Test udført med to forskellige prøvestørrelser**

Alle vandige ekstrakter analyseres for TOC.

Der foretages gravimetrisk bestemmelse af den del af prøven, der ikke er gået i opløsning. Hvis der efter centrifugering eller filtrering af de enkelte kolbers indhold stadig sidder polymerrester fast på kolbens væg, skylles kolben med filtratet, indtil der ikke længere er synlige rester i kolben. Derefter centrifugeres eller filtreres filtratet igen. Filterkagen eller bundfaldet fra centrifugeringen tørres ved 40°C under vakuum og vejes. Tørringen fortsættes til konstant vægt.

2. **DATA**

2.1 TEST UDFØRT MED KUN ÉN PRØVESTØRRELSE

Resultaterne for hver enkelt kolbe og gennemsnittet for de tre kolber anføres i masseenheder pr. volumen opløsning (typisk mg/l) eller masse pr. masse polymerprøve (typisk mg/g). Desuden anføres prøvens vægttab (beregnet som vægten af det opløste stof divideret med prøvens begyndelsvægt). De relative standardafvigelser (RSD) beregnes. Der anføres enkelttal for de samlede stofmængde (polymer + nødvendige additiver) og for polymer alene (dvs. efter subtraktion af bidraget fra disse additiver).

2.2 TEST UDFØRT MED TO FORSKELLIGE PRØVESTØRRELSER

De enkelte TOC-værdier for de vandige ekstrakter fra de to tredobbeltforsøg og gennemsnitsværdien for hvert forsøg anføres i masseenheder pr. volumen opløsning (typisk mg C/l) eller masse pr. masse polymerprøve (typisk mg C/g).

Ingen forskel mellem resultaterne for højt og lavt forhold mellem prøve og vand er tegn på, at alle ekstraherbare komponenter faktisk er ekstraheret. I så fald er direkte analyse normalt ikke påkrævet.

Vægten af hver enkelt remanens anføres, også i procent af den oprindelige prøve. Der beregnes et gennemsnit for hvert forsøg. Det procentvise indhold af opløselige og ekstraherbare stoffer i den oprindelige prøve er givet ved forskellen mellem 100 og de fundne procenttal.

3. **RAPPORTERING**

3.1 TESTRAPPORT

Testrapporten skal indeholde følgende oplysninger:

3.1.1 **Teststof:**

- Foreliggende oplysninger om teststoffet (identitet, tilsætningsstoffer, urenheder, indhold af lavmolekylære bestanddele)

3.1.2 **Forsøgsbetingelser:**

- beskrivelse af den anvendte fremgangsmåde og forsøgsbetingelserne
- beskrivelse af analyse- og detekteringsmetoder

3.1.3

Resultater:

- resultaterne for opløselighed/ekstraherbarhed i mg/l; enkeltværdier og gennemsnit for ekstraktionsforsøgene i de forskellige opløsninger, opdelt på polymer og urenheder, additiver m.v.
- resultaterne for opløselighed/ekstraherbarhed i mg/g polymer
- TOC-værdier for vandige ekstrakter, vægt af opløst stof og beregnet procentværdi, hvis målt
- pH af hver enkelt prøve
- oplysninger om blindprøver
- oplysninger om teststoffets eventuelle kemiske ustabilitet både under testproceduren og under analyseringen
- alle oplysninger, der har betydning for fortolkning af resultaterne.

4.

REFERENCER

- (1) DIN 53733 (1976) Zerkleinerung von Kunststoffzeugnissen für Prüfzwecke.