

A.9. FLAMMPUNKT

1. METHODE

1.1. EINLEITUNG

Es ist sinnvoll, vor Durchführung einer Flammpunktbestimmung Vorinformationen über die Entzündlichkeit der Prüfsubstanz zu haben. Das Prüfverfahren ist auf flüssige Substanzen anwendbar, deren Dämpfe durch Zuendquellen entflammt werden können. Die in diesem Text beschriebenen Prüfmethode ergeben nur für diejenigen Flammpunktbereiche, die bei den einzelnen Verfahren angegeben werden, zuverlässige Werte.

Bei der Wahl der anzuwendenden Methode sollten eventuelle chemische Reaktionen zwischen der Substanz und dem Probentiegel berücksichtigt werden.

1.2. DEFINITIONEN UND EINHEITEN

Der Flammpunkt ist die niedrigste Temperatur, bezogen auf einen Druck von 101,325 kPa, bei der sich unter den bei der Prüfmethode angegebenen Bedingungen aus einer Flüssigkeit Dämpfe in einer solchen Menge entwickeln, daß sich im Tiegel ein durch Fremdzüendung entflammbares Dampf-Luft-Gemisch bildet.

Einheiten: $C_t = T - 273,15$ (t in C und T in K)

1.3. REFERENZSUBSTANZEN

Referenzsubstanzen müssen nicht in allen Fällen verwendet werden, in denen eine neue Prüfsubstanz untersucht wird. Die Referenzsubstanzen sollten in erster Linie dazu dienen, die Methode von Zeit zu Zeit zu überprüfen, ob bei der Prüftemperatur eine Entzündung stattfinden kann oder nicht.

1.4. PRINZIP DER METHODE

Die Prüfsubstanz wird in einen Tiegel gefüllt und nach dem bei der jeweiligen Prüfmethode angegebenen Verfahren auf die Prüftemperatur erwärmt oder abgekühlt. Züendversuche werden ausgeführt, um festzustellen, ob bei der Prüftemperatur eine Züendung stattgefunden hat oder nicht.

1.5. QUALITÄTSKRITERIEN

1.5.1. Wiederholbarkeit

Die Wiederholbarkeit hängt ab vom Flammpunktbereich und der angewandten Prüfmethode; max. ± 2 C.

1.5.2. Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit hängt von der angewandten Prüfmethode ab.

1.5.3. Anwendbarkeit

Die Anwendbarkeit einiger Flammpunktprüfmethode ist auf bestimmte Flammpunktbereiche beschränkt und hängt von substanzspezifischen Eigenschaften ab (z. B. hohe Viskosität).

1.6. BESCHREIBUNG DER METHODE

1.6.1. Vorbereitungen

Die zu prüfende Substanz wird in den jeweiligen Prüftiegel (s. 1.6.3.1. und/oder 1.6.3.2.) eingefüllt.

Aus Sicherheitsgründen wird empfohlen, für energiereiche oder toxische Substanzen ein

Verfahren mit einer kleinen Probengrösse (etwa 2 cm³) anzuwenden.

1.6.2. Versuchsbedingungen

Soweit dies aus Sicherheitsgründen möglich ist, sollte das Prüfgerät vor Zugluft geschützt aufgestellt werden.

1.6.3. Versuchsausführung

1.6.3.1. Gleichgewichtsmethode

Siehe dazu: ISO 1516, ISO 3680, ISO 1523, ISO 3679.

1.6.3.2. Nicht-Gleichgewichtsmethode

Gerät nach Abel:

Siehe dazu: BS 2000 Teil 170, NF M07-011, NF T66-009.

Gerät nach Abel-Pensky:

Siehe dazu: EN 57, DIN 51755 Teil 1 (für Temperaturen von 5 C bis 65 C), DIN 51755 Teil 2 (für Temperaturen unter 5 C), NF M07-036.

Gerät nach Tag:

Siehe dazu: ASTM D 56.

Gerät nach Pensky-Martens:

Siehe dazu: ISO 2719, EN 11, DIN 51758, ASTM D 93, BS 2000-34, NF M07-019.

Anmerkungen:

Wird mit einer Nicht-Gleichgewichtsmethode wie in 1.6.3.2. ein Flammpunkt von (0 ± 2) C, (21 ± 2) C oder (55 ± 2) C ermittelt, sollte das Prüfergebnis mit dem gleichen Gerät, jedoch unter Verwendung einer Gleichgewichtsmethode, bestätigt werden.

Für eine Anmeldung dürfen nur diejenigen Methoden angewandt werden, bei denen der Zahlenwert des Flammpunktes bestimmt wird.

Zur Bestimmung des Flammpunktes viskoser Flüssigkeiten (Farben, Klebstoffe und ähnliches), die Lösemittel enthalten, dürfen nur solche Prüfgeräte und Prüfmethode angewandt werden, die zur Bestimmung des Flammpunktes viskoser Flüssigkeiten geeignet sind.

Siehe dazu: ISO 3679, ISO 3680, ISO 1523, DIN 53213 Teil 1.

2. DATEN

3. BERICHT

Im Prüfbericht ist, wenn möglich, folgendes anzugeben:

- genaue Angaben über die Prüfsubstanz (Identität und Verunreinigungen);
- die angewandte Prüfmethode sowie eventuelle Abweichungen davon sollen angegeben werden;
- die Ergebnisse sowie alle zusätzlichen Bemerkungen, die für die Interpretation der Ergebnisse von Bedeutung sind.

4. LITERATUR

Keine.

A.11 ENTZUENDLICHKEIT (GASE)

1. METHODE

1.1. EINLEITUNG

Mit dieser Methode lässt sich bestimmen, ob Gase im Gemisch mit Luft bei atmosphärischem Druck und Raumtemperatur (etwa 20 C) einen Explosionsbereich haben. Gemische mit steigender Konzentration des zu prüfenden Gases mit Luft werden einem elektrischen Funken ausgesetzt, und man beobachtet, ob eine Entzündung erfolgt.

1.2. DEFINITION UND EINHEITEN

Der Explosionsbereich ist der Konzentrationsbereich zwischen der unteren und der oberen Explosionsgrenze. Die untere und die obere Explosionsgrenze bezeichnen die beiden Grenzwerte des Brenngasgehaltes im Brenngas/Luft-Gemisch, bei denen eine selbständige Flammenausbreitung von der Zuendquelle her gerade nicht mehr auftritt.

1.3. REFERENZSUBSTANZEN

Nicht spezifiziert.

1.4. PRINZIP DER METHODE

Der Gasanteil im Gas/Luft-Gemisch wird stufenweise erhöht und das Gemisch jeweils einem elektrischen Funken ausgesetzt.

1.5. QUALITÄTSKRITERIEN

Nicht spezifiziert.

1.6. BESCHREIBUNG DER METHODE

1.6.1. Gerät

Das Versuchsgefäß ist ein aufrecht stehender Glaszylinder mit einem inneren Durchmesser von mindestens 50 mm und einer Mindesthöhe von 300 mm. Die Zuendelektroden befinden sich 60 mm über dem Boden des Zylinders und haben einen Abstand von 3 mm bis 5 mm voneinander. Der Zylinder ist mit einer Druckentlastungsöffnung versehen. Das Gerät ist mit einem Schuttschirm versehen, um Explosionsschäden zu vermeiden.

Ein Induktionsfunken von 0,5 s Dauer, der mittels eines Hochspannungstransformators von 10 bis 15 kV Sekundärspannung (maximale Leistungsaufnahme: 300 W) erzeugt wird, dient als Zuendquelle. Ein Beispiel eines geeigneten Gerätes ist in (2) beschrieben.

1.6.2. Versuchsbedingungen

Der Versuch muß bei Raumtemperatur (etwa 20 C) ausgeführt werden.

1.6.3. Versuchsausführung

Mit Hilfe von Dosierpumpen wird ein Gas/Luft-Gemisch bekannter Konzentration in den Glaszylinder geleitet. Danach wird mit dem Induktionsfunken gezündet und beobachtet, ob sich eine Flamme von der Zuendquelle ablöst und selbständig ausbreitet oder nicht. Der Gasanteil wird beginnend bei 1 % (Volumenanteil) stufenweise um 1 % erhöht, bis eine wie oben beschriebene Entzündung erfolgt.

Wenn die chemische Struktur auf ein nicht entzündbares Gas schließen lässt und die Zusammensetzung des stöchiometrischen Gemisches mit Luft errechnet werden kann, dann brauchen nur Gemische in einem Bereich zwischen 10 % unterhalb und 10 % oberhalb der stöchiometrischen Zusammensetzung in 1 %-Stufen geprüft zu werden.

2. DATEN

Das Auftreten der Flammenablösung ist die einzige relevante Information zur Bestimmung dieser Eigenschaft.

3. BERICHT

Im Prüfbericht ist, wenn möglich, folgendes anzugeben:

- genaue Angaben über die Prüfsubstanz (Identität und Verunreinigungen);
- eine Beschreibung des benutzten Gerätes (mit Abmessungen);
- die Temperatur, bei der der Versuch durchgeführt wurde;
- die geprüften Konzentrationen und die erhaltenen Ergebnisse;
- das Versuchsergebnis: nicht entzündbares oder leichtentzündliches Gas;
- wenn das Ergebnis "nicht entzündbar" lautet, ist der Konzentrationsbereich, über den es in 1 %-Schritten geprüft wurde, anzugeben;
- alle Informationen und Bemerkungen, die für die Interpretation der Ergebnisse von Bedeutung sind.

4. LITERATUR

(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 PYROPHORE EIGENSCHAFTEN VON FESTEN UND FLÜSSIGEN STOFFEN

1. METHODE

1.1. EINLEITUNG

Das Prüfverfahren ist anwendbar auf feste und flüssige Stoffe, die sich in kleinen Mengen nach kurzer Zeit an der Luft bei Raumtemperatur (etwa 20 C) selbst entzünden.
Dieses Verfahren gilt nicht für Stoffe, die sich bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen erst nach Stunden oder Tagen selbst entzünden.

1.2. DEFINITIONEN UND EINHEITEN

Substanzen werden als pyrophor betrachtet, wenn sie sich unter den in 1.6. beschriebenen Bedingungen selbst entzünden oder eine Verkohlungsreaktion hervorrufen.
Nicht-pyrophore Flüssigkeiten sind im Hinblick auf ihre Selbstentzündlichkeit nach Methode A.15 (Zündtemperatur von Flüssigkeiten und Gasen) zu prüfen.

1.3. REFERENZSUBSTANZEN

Nicht spezifiziert.

1.4. PRINZIP DER METHODE

Die Prüfsubstanz - fest oder flüssig - wird auf eine inerte Trägersubstanz gegeben und bei Raumtemperatur fünf Minuten lang mit der Luft in Berührung gebracht. Wenn sich flüssige Stoffe nicht entzünden, werden sie auf ein Filterpapier gegossen und bei Raumtemperatur (etwa 20 C) fünf Minuten lang der Luft ausgesetzt. Wenn ein fester oder flüssiger Stoff sich entzündet oder ein flüssiger Stoff ein Filterpapier entzündet oder verkohlt, dann wird die Substanz als pyrophor beurteilt.

1.5. QUALITÄTSKRITERIEN

Wiederholbarkeit: Aus sicherheitstechnischen Gründen genügt ein einziges positives Ergebnis, um die Substanz als pyrophor zu beurteilen.

1.6. BESCHREIBUNG DER METHODE

1.6.1. Gerät

Eine Porzellanschale mit einem Durchmesser von etwa 10 cm wird bei Raumtemperatur (etwa 20 C) etwa 5 mm hoch mit Diatomeenerde gefüllt.

Bemerkung:

Diatomeenerde oder irgendein anderer, allgemein verfügbarer ähnlicher inerte Stoff soll repräsentativ für Erde sein, mit der bei einem Unfall ausgelaufene Stoffe in Berührung kommen können.

Ein trockenes Filterpapier wird für die Prüfung von solchen Flüssigkeiten benötigt, die sich auf der inerten Trägersubstanz an der Luft nicht entzünden.

1.6.2. Versuchsausführung

a) Pulverförmige feste Stoffe

1 bis 2 cm³ der zu prüfenden pulverförmigen Substanz werden aus etwa 1 m Höhe auf eine nicht brennbare Unterlage geschüttet, und es wird beobachtet, ob sich die Substanz beim Fallen oder innerhalb von 5 Minuten nach Ablagerung entzündet.

Wenn es nicht zu einer Entzündung kommt, wird der Versuch sechsmal ausgeführt.

b) Flüssigkeiten

Etwa 5 cm³ der zu prüfenden Flüssigkeit werden in die vorbereitete Porzellanschale gegossen,

und es wird beobachtet, ob sich die Prüfsubstanz innerhalb von fünf Minuten entzündet. Wenn es bei den sechs Versuchen nicht zu einer Entzündung kommt, sind folgende Prüfungen durchzuführen:

Eine Probenmenge von 0,5 ml wird aus einer Spritze auf ein eingerissenes Filterpapier gegeben, und es wird beobachtet, ob es innerhalb von fünf Minuten nach Zugeben der Flüssigkeit zu einer Entzündung oder zur Verkohlung des Filterpapiers kommt. Wenn es nicht zu einer Entzündung oder zur Verkohlung des Filterpapiers kommt, wird der Versuch dreimal ausgeführt.

2. DATEN

2.1. FOLGERUNG AUS DEN ERGEBNISSEN

Die Prüfungen können abgebrochen werden, sobald einer der Versuche ein positives Ergebnis zeigt.

2.2. AUSWERTUNG

Wenn sich die Substanz innerhalb von fünf Minuten nach dem Aufbringen auf eine inerte Trägersubstanz bei Berührung mit Luft entzündet oder wenn eine Flüssigkeit innerhalb von fünf Minuten nach dem Aufbringen an der Luft das Filterpapier entzündet oder verkohlt, dann wird sie als pyrophor beurteilt.

3. BERICHT

Im Prüfbericht ist, wenn möglich, folgendes anzugeben:

- genaue Angaben über die Prüfsubstanz (Identität und Verunreinigungen);
- die Versuchsergebnisse;
- alle zusätzlichen Bemerkungen, die für die Interpretation der Ergebnisse von Bedeutung sind.

4. LITERATUR

(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 ZUENDTEMPERATUR (FLÜSSIGKEITEN UND GASE)

1. METHODE

1.1. EINLEITUNG

Diese Prüfmethode gilt nicht für explosive Stoffe und solche, die sich bei Raumtemperatur spontan entzünden. Das Prüfverfahren ist auf Gase, Flüssigkeiten und Dämpfe anwendbar, die sich in Gegenwart von Luft an einer heissen Oberfläche entzünden können.

Die Zuendtemperatur kann durch katalytisch wirkende Verunreinigungen, durch das Oberflächenmaterial oder durch ein grösseres Volumen des Prüfgefässes erheblich herabgesetzt werden.

1.2. DEFINITIONEN UND EINHEITEN

Die Zuendtemperatur stellt ein Maß für die Selbstentzündlichkeit dar. Die Zuendtemperatur ist die niedrigste Temperatur, bei der sich die Prüfsubstanz im Gemisch mit Luft unter den im Prüfverfahren definierten Bedingungen entzündet.

1.3. REFERENZSUBSTANZEN

Referenzsubstanzen sind in den Normen angegeben (siehe 1.6.3.). Sie sollten in erster Linie dazu dienen, die Methode von Zeit zu Zeit zu überprüfen und einen Vergleich mit den Ergebnissen aus anderen Methoden zu ermöglichen.

1.4. PRINZIP DER METHODE

Die Methode dient der Bestimmung der Mindesttemperatur von Behälterinnenflächen, durch die in diesem Behältnis befindliche Gase, Dämpfe oder Flüssigkeiten entzündet werden können.

1.5. QUALITÄTSKRITERIEN

Die Wiederholbarkeit hängt ab vom Zuendtemperaturbereich und der angewandten Prüfmethode. Die Empfindlichkeit und Spezifität hängen von der angewandten Prüfmethode ab.

1.6. BESCHREIBUNG DER METHODE

1.6.1. Geräte

Die Prüfgeräte sind in den unter 1.6.3. genannten Methoden beschrieben.

1.6.2. Versuchsbedingungen

Die zu prüfende Substanz wird entsprechend den unter 1.6.3. genannten Methoden geprüft.

1.6.3. Versuchsausführung

Siehe IEC 79-4, DIN 51794, ASTM-E 659-78, BS 4056, NF F 20-037.

2. DATEN

Registrieren von Versuchstemperatur, Luftdruck, Menge der eingesetzten Probe und Zuendverzögerungszeit.

3. BERICHT

Im Prüfbericht ist, wenn möglich, folgendes anzugeben:

- genaue Angaben über die Prüfsubstanz (Identität und Verunreinigungen);
- die Probenmenge, den Luftdruck;
- die verwendete Apparatur;
- die Messergebnisse (Prüftemperaturen, Ergebnisse hinsichtlich Zuendung, entsprechender

Zeitverzug);

- alle zusätzlichen Bemerkungen, die für die Interpretation der Ergebnisse wichtig sind.

4. LITERATUR

Keine.

A.18. ZAHLENGEMITTELTE MOLMASSE UND MOLMASSENVERLEITUNG VON POLYMEREN

1. METHODE

Diese gelpermeationschromatographische Methode entspricht der OECD TG 118 (1996). Die wichtigsten Grundsätze und weitere technische Informationen werden in den Literaturhinweisen (1) genannt.

1.1 EINLEITUNG

Da die Eigenschaften von Polymeren so unterschiedlich sind, ist es unmöglich, nur eine einzige Methode zu nennen, die alle Bedingungen für die Trennung und Auswertung erfüllt und somit sämtliche Eventualitäten und Besonderheiten bei der Trennung von Polymeren berücksichtigt. Insbesondere für komplexe polymere Systeme ist die Gelpermeationschromatographie (GPC) häufig nicht geeignet. Wenn die GPC nicht anwendbar ist, kann das Molmasse mit Hilfe anderer Methoden bestimmt werden (siehe Anhang). In solchen Fällen muß die verwendete Methode in allen Einzelheiten beschrieben und die Gründe für deren Verwendung genannt werden.

Die beschriebene Methode beruht auf DIN-Norm 55672 (1). Diese Norm enthält ausführliche Informationen darüber, wie die Versuche durchgeführt und wie die Daten ausgewertet werden müssen. Wenn Änderungen der Versuchsbedingungen notwendig sein sollten, müssen diese Änderungen begründet werden. Es können andere Normen herangezogen werden, diese müssen jedoch belegt werden. Im beschriebenen Verfahren werden Polystyrolproben bekannter Polydispersität zur Kalibrierung verwendet; es kann jedoch vorkommen, daß das Verfahren für bestimmte Polymere, z.B. wasserlösliche und langkettige, verzweigte Polymere, angepaßt werden muß.

1.2 DEFINITIONEN UND EINHEITEN

Die zahlengemittelte Molmasse M_n und die gewichtsgemittelte Molmasse M_w werden anhand folgender Gleichungen bestimmt:

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

wobei,

H_i die Höhe des Detektorsignals von der Grundlinie für das Retentionsvolumen V_i ,
 M_i die Molmasse der Polymerfraktion bei dem Retentionsvolumen V_i , und
 n die Zahl der Datenpunkte bezeichnet.

Die Breite der Molmassenverteilung, die ein Maß für die Dispersität des Systems ist, wird durch das Verhältnis M_w/M_n ausgedrückt.

1.3 REFERENZSUBSTANZEN

Da es sich bei der GPC um eine relative Methode handelt, muß eine Kalibrierung vorgenommen werden. Hierzu werden in der Regel eng verteilte, linear aufgebaute Polystyrolstandards mit bekannten mittleren Molmassen M_n und M_w und einer bekannten Molmassenverteilung verwendet. Die Eichkurve kann für die Bestimmung der Molmassen unbekannter Proben nur herangezogen werden, wenn die Bedingungen für die Trennung der Probe und der Standards identisch sind.

Ein fester Bezug zwischen der Molmasse und dem Elutionsvolumen ist nur unter den spezifischen Bedingungen des betreffenden Versuchs zulässig. Diese Bedingungen umfassen vor allem die Temperatur, das Lösungsmittel (oder die Lösungsmittelmischung), die chromatographischen Bedingungen und die Trennsäule bzw. das Trennsäulensystem.

Bei den auf diese Weise ermittelten Molmassen der Probe handelt es sich um relative Werte, die als 'polystyrol-äquivalente Molmasse' bezeichnet werden. Das bedeutet, daß - in Abhängigkeit von den strukturellen und chemischen Unterschieden zwischen der Probe und den Standards - die Molmasse mehr oder weniger von den absoluten Werten abweichen können. Werden andere Standards verwendet, z.B. Polyethylenglykol, Polyethylenoxid, Polymethylmethacrylat, Polyacrylsäure, so muß dies begründet werden.

1.4 PRINZIP DER PRÜFMETHODE

Sowohl die Molmassenverteilung der Probe als auch die mittleren Molmassen (M_n , M_w) können mit Hilfe der GPC bestimmt werden. Bei der GPC handelt es sich um eine besondere Form der Flüssigchromatographie, bei der die Probe nach den hydrodynamischen Volumina der einzelnen Bestandteile (2) aufgetrennt wird.

Die Trennung erfolgt, indem die Probe durch eine Säule läuft, die mit einem porösen Material, in der Regel einem organischen Gel, gefüllt ist. Kleine Moleküle durchdringen die Poren, während große Moleküle ausgeschlossen werden. Der Weg der großen Moleküle ist daher kürzer, und folglich werden diese zuerst eluiert. Die Moleküle mittlerer Größe durchdringen einige der Poren und werden zu einem späteren Zeitpunkt eluiert. Die kleinsten Moleküle, mit einem durchschnittlichen hydrodynamischen Radius, der kleiner ist als die Poren des Gels, können alle Poren durchdringen. Diese werden zuletzt eluiert.

Im Idealfall erfolgt die Trennung ausschließlich über die Größe der Moleküle, doch ist es in der Praxis schwierig, gewisse störende Absorptionseffekte zu vermeiden. Ungleichmäßige Säulenfüllungen und Totvolumen können zur weiteren Verschlechterung der Trennung führen (2).

Die Detektion erfolgt beispielsweise über den Brechungsindex oder die UV-Absorption und ergibt eine einfache Verteilungskurve. Um tatsächliche Molmassenwerte für die Kurve zu erhalten, ist es notwendig, die Säule zu kalibrieren, indem Polymere mit bekannter Molmasse und idealerweise auch mit im großen und ganzen vergleichbarer Struktur, z.B. verschiedene Polystyrolstandards, auf diese Säule aufgegeben werden. In der Regel ergibt sich eine Gaußsche Kurve, die manchmal durch einen kleinen Schwanz in Richtung der niedrigen Molmasse verzerrt ist; die vertikale Achse zeigt die Häufigkeit der verschiedenen eluierten Molmassenfraktionen, die horizontale Achse log Molmasse.

1.5 QUALITÄTSKRITERIEN

Die Wiederholbarkeit (Relative Standardabweichung : RSA) für den Wert des Elutionsvolumens sollte besser als 0,3 % sein. Die geforderte Wiederholbarkeit der Analyse muß durch Korrektur mittels eines internen Standards gewährleistet sein, wenn ein Chromatogramm zeitabhängig ausgewertet wird und nicht dem oben genannten Kriterium (1) entspricht. Die Polydispersitäten sind von den Molmassen der Standards abhängig. Für die Polystyrolstandards sind folgende Werte charakteristisch:

$M_p < 2000$	$M_w/M_n < 1,20$
$2000 \leq M_p \leq 10^6$	$M_w/M_n < 1,05$
$M_p > 10^6$	$M_w/M_n < 1,20$

(M_p bezeichnet die Molmasse des Standards am Peakmaximum)

1.6 BESCHREIBUNG DER TESTMETHODE

1.6.1 Vorbereitung der Standardpolystyrollösungen

Die Polystyrolstandards werden vorsichtig im gewählten Elutionsmittel gelöst. Die Empfehlungen des Herstellers müssen bei der Vorbereitung der Lösungen berücksichtigt werden.

Die Konzentrationen der gewählten Standards sind von verschiedenen Faktoren abhängig, z.B. Injektionsvolumen, Viskosität der Lösung und Empfindlichkeit des analytischen Detektors. Das maximale Injektionsvolumen muß der Länge der Säule angepaßt werden, um eine Überladung zu vermeiden. Normalerweise liegen die Injektionsvolumina für analytische Trennungen mittels GPC durch eine Säule von 30 cm x 7,8 mm zwischen 40 und 100 µl. Größere Volumina sind möglich, doch sollten 250 µl nicht überschritten werden. Das optimale Verhältnis zwischen Injektionsvolumen und Konzentration muß vor der eigentlichen Kalibrierung der Säule bestimmt werden.

1.6.2 Vorbereitung der Probelösung

Im Prinzip gelten die zuvor genannten Anforderungen auch für die Vorbereitung der Probelösungen. Die Probe wird in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Tetrahydrofuran (THF), durch vorsichtiges Schütteln gelöst. Das Polymer sollte unter keinen Umständen mittels Ultraschallbad gelöst werden. Wenn nötig, wird die Probelösung mit Hilfe eines Membranfilters mit einer Porengröße von 0,2 bis 2 µm gereinigt.

Die Anwesenheit ungelöster Partikel muß im Abschlußbericht dokumentiert werden, da diese auf hohe Molmassenfraktionen zurückzuführen sein könnte. Es sollte ein geeignetes Verfahren verwendet werden, um die Gewichtsanteile der ungelösten Partikel zu bestimmen. Die Lösung sollte innerhalb von 24 Stunden verbraucht werden.

1.6.3 Apparatur

- Lösungsmittelvorratsgefäß
- Vorrichtung zum Entgasen (gegebenenfalls)
- Pumpe
- Pulsationsdämpfer (gegebenenfalls)
- Injektionssystem
- Chromatographie Säulen
- Detektor
- Durchflußmesser (gegebenenfalls)
- Datenaufzeichnungs-/verarbeitungsgerät
- Abfallbehältnis

Es muß sichergestellt sein, daß das GPC-System gegenüber dem verwendeten Lösungsmittel inert ist (z.B. durch die Verwendung von Stahlkapillaren für das Lösungsmittel THF).

1.6.4 Injektion und Lösungsmittelzugabesystem

Auf die Säule wird eine bestimmte Menge der Probelösung, entweder automatisch oder manuell in einer scharf begrenzten aufgegeben. Ein zu schnelles Zurückziehen oder Drücken des Spritzenkolbens (bei manueller Ausführung) kann Veränderungen in der beobachteten Molmassenverteilung zur Folge haben. Die Lösungsmittelzugabe sollte möglichst pulsationsfrei erfolgen, wobei idealerweise ein Pulsationsdämpfer eingesetzt wird. Die Durchflußgeschwindigkeit liegt in der Größenordnung von 1 ml/min.

1.6.5 Säule

Je nach Art der Probe wird das Polymer durch Verwendung einer einfachen oder mehrerer in Reihe geschalteter Säulen charakterisiert. Im Handel ist eine Reihe poröser Säulenmaterialien mit definierten Eigenschaften (z.B. Porengröße, Ausschlußgrenzen) erhältlich. Die Wahl des Trenngels oder der Länge der Säule ist sowohl von den Eigenschaften der Probe (hydrodynamisches Volumen, Molmassenverteilung) als auch von den spezifischen Bedingungen für die Trennung wie z.B. Lösungsmittel, Temperatur und Durchflußgeschwindigkeit (1)(2)(3) abhängig.

1.6.6 Theoretische Böden

Die für die Trennung verwendete Säule bzw. Säulenkombination muß durch die Anzahl der theoretischen Böden charakterisiert sein. Dies umfaßt (wenn THF als Elutionsmittel verwendet wird) die Aufgabe einer Lösung von Ethylenbenzol oder einer anderen geeigneten nichtpolaren Substanz auf die Säule. Die Zahl der theoretischen Böden ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$N = 5,54 \left(\frac{V_e}{W_{1/2}} \right)^2 \quad \text{oder} \quad N = 16 \left(\frac{V_e}{W} \right)^2$$

wobei,

N die Zahl der theoretischen Böden,

V_e das Elutionsvolumen am Peakmaximum,

W die Peakbreite an der Grundlinie,

$W_{1/2}$ die Peakbreite in halber Höhe bezeichnet.

1.6.7 Trennleistung

Außer der Zahl der theoretischen Böden, die für die Bestimmung der Bandbreite notwendig ist, spielt auch die Trennleistung eine Rolle, die sich aus der Steilheit der Eichkurve ergibt. Die Trennleistung einer Säule wird aus folgender Beziehung abgeleitet:

$$\frac{V_{e,Mx} - V_{e,(10Mx)}}{\text{Querschnittsfläche der Säule}} \geq 6,0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \right]$$

wobei,

$V_{e,Mx}$ das Elutionsvolumen für Polystyrol mit dem Molmasse M_x

$V_{e,(10Mx)}$ das Elutionsvolumen für Polystyrol mit einer zehnmal größeren Molmasse bezeichnet.

Die Auflösung (R) des Systems wird allgemein wie folgt definiert:

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

wobei,

V_{e1}, V_{e2} die Elutionsvolumen der beiden Polystyrolstandards am Peakmaximum,

W_1, W_2 die Peakbreite an der Grundlinie,

M_1, M_2 die Molmassen am Peakmaximum (sollten um den Faktor 10 differieren) bezeichnet.

Der R -Wert für das Säulensystem sollte größer als 1,7 (4) sein.

1.6.8 Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel müssen von höchster Reinheit sein (THF wird in einer Reinheit von 99,5 % verwendet). Die Größe des Lösungsmittelreservoirs (gegebenenfalls in einer Inertgasatmosphäre) muß für die Kalibrierung der Säule und mehrere Probenanalysen ausreichend sein. Das Lösungsmittel muß entgast werden, bevor es mit Hilfe der Pumpe auf die Säule aufgegeben wird.

1.6.9 Temperaturkontrolle

Die Temperatur von Injektionsschleife, Säulen, Detektor und Säulenmaterial sollte konstant und auf das gewählte Lösungsmittel abgestimmt sein.

1.6.10 Detektor

Der Detektor dient zur mengenmäßigen Erfassung der Konzentration der aus der Säule eluierten Probe. Um eine unnötige Verbreiterung der Peaks zu vermeiden, muß das Kuvettenvolumen der Detektorzelle so klein wie möglich gehalten werden. Außer bei Lichtstreuungs- und Viskositätsdetektoren sollte es nicht mehr als 10 µl betragen. Für die Detektion wird in der Regel die Differentialrefraktometrie eingesetzt. Wenn es die spezifischen Eigenschaften der Probe oder des Elutionsmittels erfordern, können auch andere Detektortypen verwendet werden, z.B. UV/VIS-, IR-, Viskositätsdetektoren etc.

2. DATEN UND BERICHTERSTATTUNG

2.1 DATEN

Im Hinblick auf die detaillierten Auswertungskriterien wie auch für die Anforderungen bezüglich Datenerfassung und -verarbeitung sollte die DIN-Norm (1) angewendet werden.

Für jede Probe müssen zwei unabhängige Versuche durchgeführt werden, die getrennt analysiert werden.

M_n , M_w , M_w/M_n und M_p müssen für jede der Messungen bekannt sein. Es ist ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß es sich bei den gemessenen Werten um relativwerte handelt, die der Molmasse des verwendeten Standards äquivalente sind.

Nach der Bestimmung der Retentionsvolumina oder der Retentionszeiten (u.U. mit Hilfe eines internen Standards korrigiert) werden die $\log M_p$ Werte (wobei M_p das Peakmaximum des Eichstandards ist) gegen eine dieser Größen aufgetragen. Mindestens zwei Eichpunkte sind pro Molmassendekade notwendig, und mindestens fünf Meßpunkte sind für die Gesamtkurve erforderlich, durch die das geschätzte Molmasse der Probe erfaßt werden soll. Der niedermolekulare Endpunkt der Eichkurve wird durch n-Hexylbenzol oder einem anderen geeignete nichtpolare Substanz definiert. Zahlenmittel und Gewichtsmittel des Molmasse werden im allgemeinen mittels elektronischer Datenverarbeitung auf der Grundlage der in Abschnitt 1.2 genannten Formeln ermittelt. Bei manueller Auswertung kann die ASTM D 3536-91 herangezogen werden (3).

Die Verteilungskurve muß in Form einer Tabelle oder als Abbildung (differentielle Häufigkeit oder Summenprozent gegen $\log M$) dargestellt werden. Bei einer graphischen Darstellung sollte eine Molmassendekade in der Regel 4 cm breit sein, und das Peakmaximum sollte etwa 8 cm sein. Bei integralen Verteilungskurven sollte der Abstand auf der Ordinate zwischen 0 und 100 % bei ca. 10 cm liegen.

2.2 PRÜFBERICHT

2.2.1 Der Prüfbericht muß folgende Informationen enthalten:

2.2.2 Prüfsubstanz:

- verfügbare Informationen über die Prüfsubstanz (Identität, Zusatzstoffe, Verunreinigungen);
- Beschreibung der Probenbehandlung, Beobachtungen, Probleme.

2.2.3 Instrumentierung:

- Reservoir des Elutionsmittels, Inertgas, Entgasung des Elutionsmittels, Zusammensetzung des Elutionsmittels, Verunreinigungen;
- Pumpe, Pulsationsdämpfer, Injektionssystem;
- Trennsäulen (Hersteller, alle Angaben zu den Säuleneigenschaften, z.B. Porengröße, Art des Trennmateriale etc., Zahl, Länge und Anordnung der verwendeten Säulen);
- Zahl der theoretischen Böden der Säule (oder Säulenkombination), Trennleistung (Auflösungsvermögen des Systems);
- Angaben über die Peaksymmetrie;
- Säulentemperatur, Art der Temperaturkontrolle;
- Detektor (Meßprinzip, Typ, Kuvettenvolumen);
- gegebenenfalls Durchflußmesser (Hersteller, Meßprinzip);
- Datenaufzeichnungs- und -verarbeitungssystem (Hardware und Software).

2.2.4 Systemkalibrierung:

- detaillierte Beschreibung des für die Erstellung der Eichkurve verwendeten Verfahrens;
- Angaben zu Qualitätskriterien dieses Verfahrens (z.B. Korrelationskoeffizient, Quadratsummenfehler, etc.);
- Angaben über alle Extrapolationen, und Näherungen während des Versuchsablaufs sowie in der Auswertung und Verarbeitung der Daten;
- alle Messungen zur Erstellung der Eichkurve müssen in einer Tabelle dokumentiert sein, die für jeden Eichpunkt folgende Angaben enthält:

- Name der Probe
- Hersteller der Probe
- Charakteristische Werte der Standards M_p , M_n , M_w , M_w/M_n , wie sie vom Hersteller genannt oder aus Messungen abgeleitet wurden, sowie alle Einzelheiten zur Bestimmungsmethode
- Injektionsvolumen und Injektionskonzentration
- für die Kalibrierung verwendeter M_p -Wert
- am Peakmaximum gemessenes Elutionsvolumen oder korrigierte Retentionszeit
- M_p , berechnet am Peakmaximum
- prozentualer Fehler von berechneten M_p und Kalibrierwert M_p .

2.2.5 Auswertung:

- Auswertung über die Zeit: verwendete Verfahren zur Gewährleistung der geforderten Reproduzierbarkeit (Korrekturverfahren, interner Standard etc.);
- Angaben darüber, ob die Bewertung auf der Grundlage des Elutionsvolumens oder der Retentionszeit vorgenommen wurde;
- Angaben zu den Grenzen der Auswertung, wenn ein Peak nicht vollständig analysiert wurde;
- Beschreibung der Glättungsmethoden, falls verwendet;
- Vorbereitung und Vorbehandlung der Probe;
- Angaben zur Anwesenheit ungelöster Partikel, falls vorhanden;
- Injektionsvolumen (μl) und Injektionskonzentration (mg/ml);
- Beobachtungen von Effekten, die zu Abweichungen vom idealen GPC-Profil führen;
- ausführliche Beschreibung aller Änderungen im Prüfverfahren;
- Einzelheiten zu den Fehlerbereichen;
- alle weiteren Angaben und Beobachtungen, die für die Auswertung der Ergebnisse relevant sind.

3. LITERATURHINWEISE

- (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 und Materials, Philadelphia, Pennsylvania.
- (4) ASTM D 5296-92, (1992). Standard Test Method for Molecular Weight Averages und Molecular Weight Distribution of Polystyrol by High Performance Size-Exclusion Chromatography. American Society for Testing und Materials, Philadelphia, Pennsylvania.

ANHANG
BEISPIELE ANDERER METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER
ZAHLENGEMITTELTEN MOLMASSE (M_n) VON POLYMEREN

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist die bevorzugte Methode zur Bestimmung von M_n , insbesondere wenn eine Reihe von Standards zur Verfügung steht, deren Struktur mit der des Polymeren vergleichbar ist. Wo jedoch praktische Schwierigkeiten beim Einsatz der GPC auftreten oder wo zu erwarten ist, daß kein korrekter Wert für M_n erhalten wird (und was bestätigt werden soll), stehen Alternativen zur Verfügung, wie z.B.:

1. Nutzung kolligativer Eigenschaften

1.1 **Ebullioskopie/ Kryoskopie**: besteht in der Messung der Siedepunkterhöhung (Ebullioskopie) oder Gefrierpunktniedrigung (Kryoskopie) eines Lösungsmittels, wenn das Polymer zugefügt wird. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß der Siede-/ Gefrierpunkt des Lösungsmittels von der Molmasse des gelösten Polymers abhängig ist (1), (2).
Anwendungsbereich, $M_n < 20.000$.

1.2 **Dampfdruckerniedrigung**: besteht in der Messung des Dampfdrucks einer gewählten Bezugsflüssigkeit vor und nach der Zugabe einer bekannten Menge des Polymeren (1) (2).
Anwendungsbereich, $M_n < 20.000$ (theoretisch; in der Praxis jedoch nur von eingeschränkter Bedeutung Wert).

1.3 **Membranosmometrie**: beruht auf dem Prinzip der Osmose, d.h. der natürlichen Tendenz von Lösungsmittelmolekülen eine semipermeable Membran von einer verdünnten in Richtung einer konzentrierten Lösung zu durchdringen, um ein Gleichgewicht zu erreichen. In dem Test hat die verdünnte Lösung die Konzentration Null, während die konzentrierte Lösung das Polymer enthält. Die Wanderung des Lösungsmittels durch die Membran verursacht eine Druckdifferenz, die von der Konzentration und der Molmasse des Polymers (1) (3) (4) abhängig ist.
Anwendungsbereich, M_n zwischen 20.000 - 200.000.

1.4 **Dampfphasen-Osmometrie**: besteht im Vergleich der Verdunstungsgeschwindigkeit eines reinen Lösungsmittelaerosols mit mindestens drei Aerosolen, die das Polymer in unterschiedlichen Konzentrationen (1) (5) (6) enthalten.
Anwendungsbereich, $M_n < 20.000$.

2. Endgruppen-Analyse

Um diese Methode verwenden zu können, muß sowohl die Gesamtstruktur des Polymermoleküls als auch die Art der Endgruppe der Kette bekannt sein (die beispielsweise mittels NMR oder Tritration/Derivatisierung vom Hauptgerüst unterschieden werden muß). Über die Endgruppenzahl kann die Molmasse des Polymers errechnet werden (7) (8) (9).
Anwendungsbereich, M_n bis zu 50.000 (mit abnehmender Zuverlässigkeit).

LITERATURHINWEISE

- (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. Kapitel 4. In: Polymer Molecular Weights, Teil 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 und Materials, Philadelphia, Pennsylvania.
- (4) Coll, H. (1989). membrane Osmometry. In: Determination of Molecular Weight, A.R. Cooper ed., J. Wiley and Sons, S. 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., und Arndt, K-F., (1989). Polymer Characterisation, Carl Hanser Verlag, Munich.
- (8) Garmon, R.G., (1975). End-Group Determinations, Kapitel 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. NIEDERMOLEKULARER ANTEIL VON POLYMEREN

1. METHODE

Diese Gelpermeationschromatographische Methode entspricht der OECD TG 119 (1996). Die wichtigsten Grundsätze und weitere technische Informationen werden in den Literaturhinweisen genannt.

1.1 EINLEITUNG

Da die Eigenschaften von Polymeren so unterschiedlich sind, ist es unmöglich, nur eine einzige Methode zu nennen, die alle Bedingungen für die Trennung und Answertung erfüllt und somit sämtliche Eventualitäten und Besonderheiten bei der Trennung von Polymeren berücksichtigt. Insbesondere für komplexe polymere Systeme ist die Gelpermeationschromatographie (GPC) häufig nicht geeignet. Wenn die GPC nicht anwendbar ist, kann das Molmasse mit Hilfe anderer Methoden bestimmt werden (siehe Anhang). In solchen Fällen muß die verwendete Methode in allen Einzelheiten beschrieben und die Gründe für deren Verwendung genannt werden.

Die beschriebene Methode beruht auf DIN-Norm 55672 (1). Diese Norm enthält ausführliche Informationen darüber, wie die Versuche durchgeführt und wie die Daten ausgewertet werden müssen. Wenn Änderungen der Versuchsbedingungen notwendig sein sollten, müssen diese Änderungen begründet werden. Es können andere Normen herangezogen werden, diese müssen jedoch belegt werden. Im beschriebenen Verfahren werden Polystyrolproben bekannter Polydispersität zur Kalibrierung verwendet; es kann jedoch vorkommen, daß das Verfahren für bestimmte Polymere, z.B. wasserlösliche und langkettige, verzweigte Polymere, angepaßt werden muß.

1.2 DEFINITIONEN UND EINHEITEN

Der niedermolekulare Anteil wird willkürlich auf unter 1000 Dalton festgelegt.

Die zahlengemittelte Molmasse M_n und die gewichtsgemittelte Molmasse M_w werden anhand folgender Gleichungen bestimmt:

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

wobei,

H_i die Höhe des Detektorsignals von der Grundlinie für das Retentionsvolumen V_i ,
 M_i das Molmasse der Polymerfraktion bei dem Retentionsvolumen V_i , und
 n die Zahl der Datenpunkte bezeichnet.

Die Breite der Molmassenverteilung, die ein Maß für die Dispersität des Systems ist, wird durch das Verhältnis M_w/M_n ausgedrückt.

1.3 REFERENZSUBSTANZEN

Da es sich bei der GPC um eine relative Methode handelt, muß eine Kalibrierung vorgenommen werden. Hierzu werden in der Regel eng verteilte, linear aufgebaute Polystyrolstandards mit bekannten mittleren Molmassen M_n und M_w und einer bekannten Molmasse verwendet. Die Eichkurve kann für die Bestimmung des Molmasses unbekannter Proben nur herangezogen werden, wenn die Bedingungen für die Trennung der Probe und der Standards identisch sind.

Ein fester Bezug zwischen der Molmasse und dem Elutionsvolumen ist nur unter den spezifischen Bedingungen des betreffenden Versuchs zulässig. Diese Bedingungen umfassen vor allem die Temperatur, das Lösungsmittel (oder die Lösungsmittelmischung), die chromatographischen Bedingungen und die Trennsäule bzw. das Trennsäulensystem.

Bei den auf diese Weise ermittelten Molmassen der Probe handelt es sich um relative Werte, die als 'polystyrol-äquivalente Molmasse' bezeichnet werden. Das bedeutet, daß - in Abhängigkeit von den strukturellen und chemischen Unterschieden zwischen der Probe und den Standards - die Molmasse mehr oder weniger von den absoluten Werten abweichen können. Werden andere Standards verwendet, z.B. Polyethylenglykol, Polyethylenoxid, Polymethylmethacrylat, Polyacrylsäure, so muß dies begründet werden.

1.4 PRINZIP DER PRÜFMETHODE

Sowohl die Molmassenverteilung der Probe als auch die mittleren Molmassen (M_n , M_w) können mit Hilfe der GPC bestimmt werden. Bei der GPC handelt es sich um eine besondere Form der Flüssigchromatographie, bei der die Probe nach den hydrodynamischen Volumina der einzelnen Bestandteile (2) auf getrennt wird.

Die Trennung erfolgt, indem die Probe durch eine Säule läuft, die mit einem porösen Material, in der Regel einem organischen Gel, gefüllt ist. Kleine Moleküle durchdringen die Poren, während große Moleküle ausgeschlossen werden. Der Weg der großen Moleküle ist daher kürzer, und folglich werden diese zuerst eluiert. Die Moleküle mittlerer Größe durchdringen einige der Poren und werden zu einem späteren Zeitpunkt eluiert. Die kleinsten Moleküle, mit einem durchschnittlichen hydrodynamischen Radius, der kleiner ist als die Poren des Gels, können alle Poren durchdringen. Diese werden zuletzt eluiert.

Im Idealfall erfolgt die Trennung ausschließlich über die Größe der Moleküle, doch ist es in der Praxis schwierig, gewisse störende Absorptionseffekte zu vermeiden. Ungleichmäßige Säulenfüllungen und Totvolumen können zur weiteren Verschlechterung der Trennung führen (2).

Die Detektion erfolgt beispielsweise über den Brechungsindex oder die UV-Absorption und ergibt eine einfache Verteilungskurve. Um tatsächliche Molmassenwerte für die Kurve zu erhalten, ist es notwendig, die Säule zu kalibrieren, indem Polymere mit bekannter Molmasse sowie idealerweise auch mit im großen und ganzen vergleichbarer Struktur, z.B. verschiedene Polystyrolstandards, auf diese Säule aufgegeben gedrückt werden. In der Regel ergibt sich eine Gaußsche Kurve, die gelegentlich durch einen kleinen Schwanz in Richtung der niedrigen Molmassen verzerrt ist; die vertikale Achse zeigt die Mäufigkeit der verschiedenen eluierten Molmassenfraktionen, die horizontale Achse log Molmasse.

Der niedermolekulare Anteil wird aus dieser Kurve abgeleitet. Die Berechnung kann nur dann genau sein, wenn die niedermolekularen Fraktionen in Bezug auf die Masse äquivalent zum Polymer als ganzes sind.

1.5 QUALITÄTSKRITERIEN

Die Wiederholbarkeit (Relative Standardabweichung : RSA) für den Wert des Elutionsvolumens sollte besser als 0,3 % sein. Die geforderte Wiederholbarkeit der Analyse muß durch Korrektur mittels eines internen Standards gewährleistet sein, wenn ein Chromatogramm zeitabhängig ausgewertet wird und nicht dem oben genannten Kriterium (1) entspricht. Die Polydispersitäten sind von den Molmassen der Standards abhängig. Für die Polystyrolstandards sind folgende Werte charakteristisch:

$M_p < 2000$	$M_w/M_n < 1,20$
$2000 \leq M_p \leq 10^6$	$M_w/M_n < 1,05$
$M_p > 10^6$	$M_w/M_n < 1,20$

(M_p bezeichnet das Molmasse des Standards am Peakmaximum)

1.6 BESCHREIBUNG DER PRÜFMETHODE

1.6.1 Vorbereitung der Standardpolystyrollösungen

Die Polystyrolstandards werden vorsichtig im gewählten Elutionsmittel gelöst. Die Empfehlungen des Herstellers müssen bei der Vorbereitung der Lösungen berücksichtigt werden.

Die Konzentrationen der gewählten Standards sind von verschiedenen Faktoren abhängig, z.B. Injektionsvolumen, Viskosität der Lösung und Empfindlichkeit des analytischen Detektors. Das maximale Injektionsvolumen muß der Länge der Säule angepaßt werden, um eine Überbeladung zu vermeiden.

Normalerweise liegen die Injektionsvolumina für analytische Trennungen mittels GPC durch eine Säule von 30 cm x 7,8 mm zwischen 40 und 100 µl. Größere Volumen sind möglich, doch sollten 250 µl nicht überschritten werden. Das optimale Verhältnis zwischen Injektionsvolumen und Konzentration muß vor der eigentlichen Kalibrierung der Säule bestimmt werden.

1.6.2 Vorbereitung der Probelösung

Im Prinzip gelten die zuvor genannten Anforderungen auch für die Vorbereitung der Probelösungen. Die Probe wird in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Tetrahydrofuran (THF), durch vorsichtiges Schütteln gelöst. Das Lösung sollte unter keinen Umständen mittels Ultraschallbad gelöst werden. Wenn nötig, wird die Probelösung mit Hilfe eines Membranfilters mit einer Porengröße von 0,2 bis 2 µm gereinigt.

Die Anwesenheit ungelöster Partikel muß im Abschlußbericht dokumentiert werden, da diese auf hohe Molmassesfraktionen zurückzuführen sein könnte. Es sollte ein geeignetes Verfahren verwendet werden, um die Gewichtsanteile der ungelösten Partikel zu bestimmen. Die Lösung sollte innerhalb von 24 Stunden verbraucht werden.

1.6.3 Berichtigungen aufgrund von Verunreinigungen und Zusatzstoffen

Die Korrektur des Gehalts an Fraktionen mit $M < 1000$ aufgrund bestimmter vorhandener nichtpolymerer Komponenten (z.B. Verunreinigungen und/oder Zusatzstoffe) ist in der Regel notwendig, sofern der gemessene Gehalt nicht bereits $< 1\%$ ist. Dies wird durch die direkte Analyse der Polymerlösung oder des GPC-Eluats erreicht.

Wenn das Eluat nach Durchlaufen der Säule für eine weitere Analyse zu verdünnt ist, muß es konzentriert werden. Es kann u.U. erforderlich sein, das Eluat bis zur Trockene einzudampfen und den Rückstand neu aufzulösen. Die Konzentrierung des Eluats muß unter Bedingungen erfolgen, die sicherstellen, daß im Eluat keine Veränderungen auftreten. Die Behandlung des Eluats nach der GPC ist abhängig davon, welches analytische Verfahren für die quantitative Bestimmung eingesetzt wird.

1.6.4 Apparatur

Die GPC-Apparatur besteht aus folgenden Komponenten:

- Lösungsmittelvorratsgefäß
- Vorrichtung zum Entgasen (gegebenenfalls)
- Pumpe
- Pulsationsdämpfer (gegebenenfalls)
- Injektionssystem
- Chromatographie-Säulen
- Detektor
- Durchflußmesser (gegebenenfalls)
- Datenaufzeichnungs-/verarbeitungsgerät
- Abfallbehälter

Es muß sichergestellt sein, daß das GPC-System gegenüber dem verwendeten Lösungsmittel inert ist (z.B. durch die Verwendung von Stahlkapillaren für das Lösungsmittel THF).

1.6.5 Injektion und Lösungsmittelzugabesystem

Auf die Säule wird eine bestimmte Menge der Probelösung, entweder automatisch oder manuell in einer scharf begrenzten Zone aufgegeben. Ein zu schnelles Zurückziehen oder Drücken des Spritzenkolbens (bei manueller Ausführung) kann Veränderungen in der beobachteten Molmassenverteilung zur Folge haben. Die Lösungsmittelzugabe sollte möglichst pulsationsfrei sein, wobei idealerweise ein Pulsationsdämpfer eingesetzt wird. Die Durchflußgeschwindigkeit liegt in der Größenordnung von 1 ml/min.

1.6.6 Säule

Je nach Art der Probe wird das Polymer durch Verwendung einer einfachen oder mehrerer in Reihe geschalteter Säulen charakterisiert. Im Handel ist eine Reihe poröser Säulenmaterialien mit definierten Eigenschaften (z.B. Porengröße, Ausschlußgrenzen) erhältlich. Die Wahl des Trenngels oder der Länge der Säule ist sowohl von den Eigenschaften der Probe (hydrodynamisches Volumen, Molmassenverteilung) als auch von den spezifischen Bedingungen für die Trennung wie z.B. Lösungsmittel, Temperatur und Durchflußgeschwindigkeit (1) (2) (3) abhängig.

1.6.7 Theoretische Böden

Die für die Trennung verwendete Säule bzw. Säulenkombination muß durch die Anzahl der theoretischen Böden charakterisiert sein. Dies umfaßt (wenn THF als Elutionsmittel verwendet wird) die Aufgabe einer Lösung von Ethylenbenzol oder einer anderen geeigneten nichtpolaren Substanz auf die Säule. Die Zahl der theoretischen Böden ergibt sich aus folgender Gleichung:

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

wobei,

N die Zahl der theoretischen Böden,

V_e das Elutionsvolumen am Peakmaximum,

W die Peakbreite an der Grundlinie,

$W_{1/2}$ die Peakbreite in halber Höhe bezeichnet.

1.6.8 Trennleistung

Außer der Zahl der theoretischen Böden, die für die Bestimmung der Bandbreite notwendig ist, spielt auch die Trennleistung eine Rolle, die sich aus der Steilheit der Eichkurve ergibt. Die Trennleistung einer Säule wird aus folgender Beziehung abgeleitet:

$$\frac{V_{e, M_x} - V_{e, (10 M_x)}}{\text{Querschnittsfläche der Säule}} \geq 6,0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \right]$$

wobei,

V_{e, M_x} das Elutionsvolumen für Polystyrol mit dem Molmasse M_x

$V_{e, (10 M_x)}$ das Elutionsvolumen für Polystyrol mit einer zehnmal größeren Molmasse bezeichnet.

Die Auflösung (R) des Systems wird allgemein wie folgt definiert:

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

wobei,

V_{e1} , V_{e2} die Elutionsvolumen der beiden Polystyrolstandards am Peakmaximum

W_1 , W_2 die Peakbreite an der Grundlinie

M_1 , M_2 die Molmassen am Peakmaximum (sollten um den Faktor 10 differieren) bezeichnet

Der R -Wert für das Säulensystem sollte größer als 1,7 (4) sein

1.6.9 Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel müssen von höchster Reinheit sein (THF wird in einer Reinheit von 99,5 % verwendet). Die Größe des Lösungsmittelreservoirs (gegebenenfalls in einer Inertgasatmosphäre) muß für die Kalibrierung der Säule und mehrere Probenanalysen ausreichend sein. Das Lösungsmittel muß entgast werden, bevor es mit Hilfe der Pumpe auf die Säule aufgegeben wird.

1.6.10 Temperaturkontrolle

Die Temperatur von Injektionsschleife, Säulen, Detektor und Säulenmaterial sollte konstant und auf das gewählte Lösungsmittel abgestimmt sein.

1.6.11 Detektor

Der Detektor dient zur ist die mengenmäßigen Erfassung der Konzentration der aus der Säule eluierten Probe. Um eine unnötige Verbreiterung der Peaks zu vermeiden, muß das Kuvettenvolumen der Detektorzelle so klein wie möglich gehalten werden. Außer bei Lichtstreuungs- und Viskositätsdetektoren sollte es nicht mehr als 10 µl betragen. Für die Detektion wird in der Regel die Differentialrefraktometrie eingesetzt. Wenn es die spezifischen Eigenschaften der Probe oder des Elutionsmittels erfordern, können auch andere Detektortypen verwendet werden, z.B. UV/VIS-, IR-, Viskositätsdetektoren, etc.

2. DATEN UND BERICHTERSTATTUNG

2.1 DATEN

Im Hinblick auf die detaillierten Auswertungskriterien wie auch für die Anforderungen bezüglich Datenerfassung und -verarbeitung sollte die DIN-Norm (1) angewendete werden.

Für jede Probe müssen zwei unabhängige Versuche durchgeführt werden, die getrennt analysiert werden. Ferner ist es absolut unerlässlich, auch Daten aus Blindproben zu ermitteln, die unter den gleichen Bedingungen getestet werden wie die Probe.

Es ist ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß es sich bei den gemessenen Werten um Relativwerte handelt, die der Molmasse des verwendeten Standards äquivalent sind.

Nach der Bestimmung der Retentionsvolumina oder der Retentionszeiten (u.U. mit Hilfe eines internen Standards korrigiert) werden die $\log M_p$ Werte (wobei M_p das Peakmaximum des Eichstandards ist) gegen eine dieser Größen aufgetragen. Mindestens zwei Eichpunkte sind pro Molmassendekade notwendig, und mindestens fünf Meßpunkte sind für die Gesamtkurve erforderlich, durch die das geschätzte Molmasse der Probe erfaßt werden soll. Der niedermolekulare Endpunkt der Eichkurve wird durch n-Hexylbenzol oder eine andere geeignete nichtpolare Substanz definiert. Zahlenmittel und Gewichtsmittel des Molmasses werden im allgemeinen mittels elektronischer Datenverarbeitung auf der Grundlage der in Abschnitt 1.2 genannten Formeln ermittelt. Bei manueller Auswertung kann die ASTM D 3536-91 herangezogen werden (3).

Wenn unlösliche Polymeranteile in der Säule zurückgehalten werden, ist ihre Molmasse wahrscheinlich höher als die der löslichen Fraktion. Wird dies nicht berücksichtigt, kann der nieder molekulare Anteil zu hoch eingeschätzt werden im Anhang ist beschrieben, wie der unlösliche Polymeranteil berücksichtigt werden kann.

Die Verteilungskurve muß in Form einer Tabelle oder als Zahl (differentielle Häufigkeit oder Summenprozent gegen $\log M$) dargestellt werden. Bei der graphischen Darstellung sollte eine Molmassedekade in der Regel 4 cm breit sein, und das Peakmaximum sollte etwa 8 cm sein. Bei integralen Verteilungskurven sollte der Abstand auf der Ordinate zwischen 0 und 100 % bei ca. 10 cm betragen.

2.2 PRÜFBERICHT

Der Prüfbericht muß folgende Informationen enthalten:

2.2.1 Prüfsubstanz:

- verfügbare Informationen über die Prüfsubstanz (Identität, Zusatzstoffe, Verunreinigungen);
- Beschreibung der Probenbehandlung, Beobachtungen, Probleme.

2.2.2 Instrumentierung:

- Reservoir des Elutionsmittels, Inertgas, Entgasung des Elutionsmittels, Zusammensetzung des Elutionsmittels, Verunreinigungen;
- Pumpe, Pulsationsdämpfer, Injektionssystem;
- Trennsäulen (Hersteller, alle Angaben zu den Säuleneigenschaften, z.B. Porengröße, Art des Trennmaterials etc., Zahl, Länge und Anordnung der verwendeten Säulen);
- Zahl der theoretischen Böden der Säule (oder Säulenkombination), Trennleistung (Auflösungsvermögen des Systems);
- Angaben über die Peaksymmetrie;
- Säulentemperatur, Art der Temperaturkontrolle;
- Detektor (Meßprinzip, Typ, Kuvettenvolumen);
- gegebenenfalls Durchflußmesser (Hersteller, Meßprinzip);
- Datenaufzeichnungs- und -verarbeitungssystem (Hardware und Software).

2.2.3 Systemkalibrierung:

- detaillierte Beschreibung des für die Erstellung der Eichkurve verwendeten Verfahrens;
- Angaben zu Qualitätskriterien dieses Verfahrens (z.B. Korrelationskoeffizient, Quadratsummenfehler, etc.);
- Angaben über alle Extrapolationen und Näherungen während des Versuchsablaufs sowie in der Auswertung und Verarbeitung der Daten;
- alle Messungen zur Erstellung der Eichkurve müssen in einer Tabelle dokumentiert sein, die für jeden Eichpunkt folgende Angaben enthält:
 - Name der Probe
 - Hersteller der Probe
 - charakteristische Werte der Standards M_p , M_n , M_w , M_w/M_n , wie sie vom Hersteller genannt oder aus Messungen abgeleitet wurden, sowie alle Einzelheiten zur Bestimmungsmethode
 - Injektionsvolumen und Injektionskonzentration
 - für die Kalibrierung verwendeter M_p -Wert
 - am Peakmaximum gemessenes Elutionsvolumen oder korrigierte Retentionszeit
 - M_p , berechnet am Peakmaximum
 - prozentualer Fehler vom berechneten M_p und kalibriertem M_p .

2.2.4 Angaben zum niedermolekularen Anteil:

- Beschreibung der für die Analyse verwendeten Methoden sowie der Art und Weise, wie die Versuche durchgeführt wurden;
- Angaben zu dem prozentuellen Anteil der niedermolekularen Fraktionen (w/w) im Verhältnis zur Gesamtprobe;
- Angaben zu Verunreinigungen, Zusatzstoffen und anderen nichtpolymeren Fraktionen (% w/w) im Verhältnis zur Gesamtprobe;

2.2.5

Auswertung:

- Auswertung über die Zeit: verwendete Verfahren zur Gewährleistung der geforderten Reproduzierbarkeit (Berichtigungsverfahren, interner Standard etc.);
- Angaben darüber, ob die Bewertung auf der Grundlage des Elutionsvolumens oder der Retentionszeit vorgenommen wurde;
- Angaben zu den Grenzen der Auswertung, wenn ein Peak nicht vollständig analysiert wurde;
- Beschreibung der Glättungsmethoden, falls verwendet;
- Vorbereitung und Vorbehandlung der Probe;
- Angaben zur Anwesenheit ungelöster Partikel, falls vorhanden;
- Injektionsvolumen (μl) und Injektionskonzentration (mg/ml);
- Beobachtungen von Effekten, die zu Abweichungen vom idealen GPC-Profil führen;
- ausführliche Beschreibung aller Änderungen im Prüfverfahren;
- Einzelheiten zu den Fehlerbereichen;
- alle weiteren Angaben und Beobachtungen, die für die Auswertung der Ergebnisse relevant sind.

3.

LITERATURHINWEISE

- (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 und Molecular Weight Distribution by Liquid Exclusion Chromatography (Gel Permeation Chromatography-GPC). American Society for Testing und Materials, Philadelphia, Pennsylvania.
- (4) ASTM D 5296-92, (1992). Standard Test method for Molecular Weight Averages und Molecular Weight Distribution of Polystyrol by High Performance Size-Exclusion Chromatography. American Society for Testing und Materials, Philadelphia, Pennsylvania.

ANHANG
**KORREKTUR DES NIEDERMOLEKULAREN ANTEILS UM UNLÖSLICHE
POLZMERFRAKTIONEN**

Sind unlösliche Polzmeranteile in einer Probe vorhanden, so führt dies zu Masseverlusten während der GPC-Analyse. Das unlösliche Polymer kann an der Säule bzw. im Probenfilter zurückgehalten werden, während der lösliche Teil der Probe die Säule durchläuft. Wenn das Brechungsindexinkrement (dn/dc) des Polymers geschätzt oder gemessen werden kann, kann auch der Masseverlust der Probe in der Säule abgeschätzt werden. In diesem Fall wird eine Korrektur anhand einer externen Kalibrierung mit Standardmaterialien bekannter Konzentration und bekanntem dn/dc zur Eichung des Refraktometers vorgenommen. In dem folgenden Beispiel wird ein Polymethylmethacrylat (pMMA)-Standard verwendet.

Bei der externen Kalibrierung zur Analyse von Acrylpolymeren wird ein pMMA-Standard bekannter Konzentration in Tetrahydrofuran mittels GPC untersucht; die sich daraus ergebenden Daten dienen der Ermittlung der Refraktometerkonstanten mit folgender Gleichung:

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

wobei :

- K die Refraktometerkonstante (in Mikrovolt·Sekunde/ml),
- R die Messgröße für den pMMA-Standards (in Mikrovolt·Sekunde),
- C die Konzentration des pMMA-Standards (in mg/ml),
- V das Injektionsvolumen (in ml) und
- dn/dc das Brechungsindexinkrement für pMMA in Tetrahydrofuran (in ml/mg) bezeichnet.

Die folgenden Daten sind für einen pMMA-Standard charakteristisch:

$$R = 2937891$$

$$C = 1.07 \text{ mg/ml}$$

$$V = 0.1 \text{ ml}$$

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

Der sich daraus ergebende Wert $K = 3,05 \times 10^{11}$ wird dann zur Berechnung der theoretischen Detektorsignals herangezogen, wenn 100 % des injizierten Polymers durch den Detektor passiert haben.

A.20. LÖSUNGS- / EXTRAKTIONSVERHALTEN VON POLYMEREN IN WASSER

1. METHODE

Die beschriebene Methode entspricht der geänderten Fassung der OECD TG 120 (1997). Weitere technische Informationen werden in den Literaturhinweisen (1) gegeben.

1.1 EINLEITUNG

Bestimmte Polymere, wie z.B. Emulsionspolymere, müssen eventuell vorbehandelt werden, bevor die nachstehend beschriebene Methode verwendet werden kann. Die Methode ist nicht anwendbar für flüssige Polymere und Polymere, die unter den Testbedingungen mit Wasser reagieren.

Wenn die Methode nicht praktikabel oder nicht möglich ist, sollte das Lösungs-/Extraktionsverhalten mittels anderer Methoden untersucht werden. In diesem Fall muß die verwendete Methode in allen Einzelheiten beschrieben und ihre Verwendung begründet werden.

1.2 REFERENZSUBSTANZEN

Keine

1.3 PRINZIP DER PRÜFMETHODE

Das Lösungs-/Extraktionsverhalten von Polymeren in einem wäßrigen Medium wird mit Hilfe der Kolbenmethode ermittelt (siehe A.6 Wasserlöslichkeit, Kolbenmethode), wobei die unten beschriebenen Änderungen vorgenommen wurden.

1.4 QUALITÄTSKRITERIEN

Keine.

1.5 BESCHREIBUNG DER PRÜFMETHODE

1.5.1 Ausstattung

Für die Durchführung der Methode ist folgende Ausstattung erforderlich:

- Zerkleinerungsgerät, z.B. Mühle zur Herstellung von Partikeln bekannter Größe
- Schüttelgerät mit der Möglichkeit zur Temperaturkontrolle
- Membranfiltersystem
- geeignete Analysegeräte
- genormte Siebe

1.5.2 Probenvorbereitung

Eine repräsentative Probe muß zunächst mit Hilfe geeigneter Siebe auf eine Partikelgröße zwischen 0,125 und 0,25 mm reduziert werden. Für die Stabilität der Probe oder für den Zerkleinerungsprozeß kann dazu u.U. eine Kühlung erforderlich sein. Gummiartige Materialien können bei der Temperatur von Flüssigstickstoff (1) zerkleinert werden.

Wenn die erforderliche Partikelgrößenfraktion nicht erreicht werden kann, sollten Maßnahmen ergriffen werden, um die Partikelgröße soweit wie möglich zu reduzieren; die Ergebnisse sollten dokumentiert werden. Im Bericht muß festgehalten werden, wie die zerkleinerte Probe vor dem Test aufbewahrt wurde.

1.5.3 Verfahren

Je 10 g Prüfsubstanz werden in drei mit einem Glasstopfen versehenene Grefäße gegeben; jedes Grefäß wird mit 1000 ml Wasser aufgefüllt. Wenn sich eine Polymermenge von 10 g als unpraktikabel erweist, sollte die nächstgrößere Menge, die verarbeitet werden kann, eingesetzt und mit Wasser entsprechend aufgefüllt werden.

Die Grefäße werden fest verschlossen und dann bei 20 °C geschüttelt. Es sollte ein Schüttel- oder Rührgerät verwendet werden, das bei einer konstanten Temperatur arbeitet. Nach 24 Stunden wird der Inhalt eines jeden Grefäßes zentrifugiert oder filtriert, und die Polymerkonzentration in der klaren wäßrigen Phase mit Hilfe eines geeigneten analytischen Verfahrens bestimmt. Sollten keine geeigneten analytischen Verfahren für die wäßrige Phase zur Verfügung stehen, kann die Gesamtlöslichkeit/-extrahierbarkeit anhand der Trockenmasse des Filterrückstandes oder des zentrifugierten Niederschlags ab geschätzt werden.

Es ist in der Regel notwendig, quantitativ zwischen Verunreinigungen und Zusatzstoffen einerseits und den niedermolekularen Fraktionen andererseits zu differenzieren. Im Falle einer gravimetrischen Bestimmung ist es ferner wichtig, eine Blindprobe durchzuführen, in der keine Prüfsubstanz eingesetzt wird, um Rückstände aus dem Versuchsverfahren zu berücksichtigen.

Das Lösungs-/Extraktionsverhalten von Polymeren in Wasser bei 37 °C bei pH-Werten von 2 und 9 kann auf gleiche Weise bestimmt werden wie für die Untersuchung bei 20 °C beschrieben. Die pH-Werte können entweder durch Zugabe einer geeigneten Pufferlösung oder entsprechender Säuren bzw. Basen wie z.B. Salzsäure, Essigsäure, Natrium- oder Kaliumhydroxid oder NH₃ p.a. erreicht werden.

In Abhängigkeit von der eingesetzten Analyseverfahren sollten ein oder zwei Tests durchgeführt werden. Wenn hinreichend genaue Methoden zur direkten Analyse der wäßrigen Phase der Polymerkomponente zur Verfügung stehen, sollte ein Test (wie oben beschrieben) ausreichen. Wenn solche Methode jedoch nicht verfügbar sind und die Bestimmung des Lösungs-/Extraktionsverhaltens des Polymers auf indirekte Analysen beschränkt ist, in denen lediglich der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) des wäßrigen Extrakts bestimmt wird, sollte ein zusätzlicher Test durchgeführt werden. Dieser zusätzliche Test sollte ebenfalls dreimal durchgeführt werden, wobei zehnmal kleinere Polymerproben und die gleichen Mengen Wasser wie im ersten Test verwendet werden.

1.5.4 Analyse

1.5.4.1 Test mit einer Probengröße

Es ist möglich, daß Methoden für die direkte Analyse von Polymerkomponenten in der wäßrigen Phase zur Verfügung stehen. Alternativ können auch indirekte Analysen der gelösten/extrahierten Polymerkomponenten durchgeführt werden, in denen der Gesamtgehalts der löslichen Anteile bestimmt und eine Berichtigung um nicht-polymerspezifische Bestandteile vorgenommen wird.

Eine Analyse der wäßrigen Phase für das gesamte Polymer ist möglich:

entweder durch ein hinreichend empfindliches Verfahren wie z.B.

- TOC unter Verwendung eines Peroxosulfat- oder Dichromataufschlusses zur Darstellung von CO₂ und einer IR-Analyse oder chemischen Analyse;
- Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder das ICP-Emissionsäquivalent (Inductively Coupled Plasma) für silizium- oder metallhaltige Polymere;
- UV-Absorption oder Spektrofluorimetrie für Arylpolymere;
- LC-MS für Proben mit geringer niedriger Molmasse;

oder durch Eindampfen des wäßrigen Extrakts im Vakuum und Analyse des Rückstands mit Hilfe der Spektroskopie (IR, UV, etc.) oder AAS/ICP.

Wenn eine Analyse der wäßrigen Phase als solche nicht praktikabel ist, sollte der wäßrige Extrakt mittels eines nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels, z.B. einem chlorierten Kohlenwasserstoff, extrahiert werden. Das Lösungsmittel wird anschließend abgeogogen, der Rückstand wird (wie oben für den Polymergehalt beschrieben) analysiert. Alle Bestandteile dieses Rückstands, die als Verunreinigungen oder Zusatzstoffe identifiziert werden, müssen für die Bestimmung des Lösungs-/Extraktionsgrades des Polymers subtrahiert werden.

Wenn relative große Menge solcher Stoffe vorhanden sind, kann es u.U. notwendig sein, den Rückstand beispielsweise einer HPLC- oder GC-Analyse zu unterwerfen, um die Verunreinigungen von den vorhandenen Monomeren bzw. Monomerderivaten zu unterscheiden, um deren tatsächlichen Gehalt zu bestimmen.

In einigen Fällen ist es u.u. anstreichend das organische Lösungsmittel abzuziehen und den trockenen Rückstand aus zu wiegen.

1.5.4.2 Test mit zwei unterschiedlichen Probengrößen

Alle wäßrigen Extrakte werden auf ihren TOC analysiert. An dem nichtgelösten/nichtextrahierten Teil einer Probe wird eine gravimetrische Analyse durchgeführt. Wenn nach der Zentrifugation oder Filtration noch Polymerablagerungen an den Wänden des Gefäßes zu finden sind, sollte das Gefäß solange mit dem Filtrat gespült werden, bis es frei von allen sichtbaren Rückständen ist. Im Anschluß wird das Filtrat erneut zentrifugiert oder filtriert. Die auf dem Filter oder im Zentrifugenglas verbliebenen Rückstände werden bei 40°C im Vakuum getrocknet und gewogen. Die Trocknung wird fortgesetzt, bis ein konstantes Gewicht erzielt wurde.

2. DATEN

2.1 TEST MIT EINER PROBENGRÖSSE

Die einzelnen Ergebnisse für die drei Kolben und die Durchschnittswerte sollten in Masseinheiten pro Lösungsvolumen (mg/l) bzw. Masseinheiten pro Masse der Polymerprobe (mg/g) angegeben werden. Außerdem sollte der Gewichtsverlust der Probe (berechnet als Quotient aus der Masse des eluierten Anteils und der Masse der ursprünglichen Probe) angegeben werden. Die relativen Standardabweichungen (RSA) sollten berechnet werden. Die Zahlen sollten sowohl für die gesamte Substanz (Polymer+Additive etc.) als auch für das Polymer allein (d.h. nach Abzug der Zusatzstoffe) genannt werden.

2.2 TEST MIT ZWEI UNTERSCHIEDLICHEN PROBENGRÖSSEN

Die einzelnen TOC-Werte der wäßrigen Extrakte der beiden Dreifachversuche sowie der Durchschnittswert für jeden Versuch sollten sowohl in Masseinheiten pro Lösungsvolumen (normalerweise mgC/l) als auch in Masseinheiten pro Gewicht der ursprünglichen Probe (normalerweise mgC/g) ausgedrückt werden.

Wenn es keinen Unterschied zwischen den Ergebnissen mit hohem bzw. niedrigem Probe/Wasserverhältnis gibt, deutet dies darauf hin, daß alle extrahierbaren Komponenten auch tatsächlich extrahiert worden sind. In diesem Fall ist eine direkte Analyse in der Regel nicht erforderlich.

Die Massen der einzelnen Rückstände sollten als prozentualer Anteil der Ausgangsmasse der Proben angegeben werden. Die Durchschnittswerte sollten ermittelt werden. Die Differenz zwischen 100 und den gefundenen Prozentsätzen stellen den Proyentgehalt des löslichen und extrahierbaren Materials der ursprünglichen Probe dar.

3. ABSCHLUSSBERICHT

3.1 TESTBERICHT

Der Testbericht muß folgende Angaben enthalten:

3.1.1 Prüfsubstanz:

- verfügbare Angaben zur Prüfsubstanz (Identität, Zusatzstoffe, Verunreinigungen, Gehalt der niedermolekularen Spezies).

3.1.2 Versuchsbedingungen:

- Beschreibung der verwendeten Verfahren und Versuchsbedingungen;
- Beschreibung der Analyse- und Nachweismethoden.

3.1.3

3.1.4

Ergebnisse:

- Ergebnisse der Löslichkeit/Extrahierbarkeit in mg/l; Einzel- und Durchschnittswerte für die Extraktionstests in den verschiedenen Lösungen, aufgeschlüsselt nach Polymergehalt und Verunreinigungen, Zusatzstoffen, etc.
- Ergebnisse der Löslichkeit/Extrahierbarkeit in mg/g Polymer
- TOC-Werte der wäßrigen Extrakte, Masse des Eluierten Teils und errechnete Prozentsätze (gegebenenfalls)
- der pH-Wert der einzelnen Proben
- Angaben zu den Werten der Blindproben
- gegebenenfalls Hinweise auf die chemische Instabilität der Prüfsubstanz sowohl während der Prüfung als auch während des Analyseverfahrens
- alle Informationen, die für die Auswertung der Ergebnisse von Bedeutung sind.

4.

HINWEISE

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