

## A.9. ΣΗΜΕΙΟ ΑΝΑΦΛΕΞΗΣ

### 1. ΜΕΘΟΔΟΣ

#### 1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πριν από την εκτέλεση της δοκιμής αυτής, χρήσιμο είναι να υπάρχουν προκαταρκτικές πληροφορίες για την αναφλεξιμότητα της ουσίας. Η δοκιμή μπορεί να εφαρμοσθεί σε υγρές ουσίες των οποίων οι ατμοί μπορούν να αναφλεγούν από πηγές ανάφλεξης. Οι μέθοδοι δοκιμής που περιλαμβάνονται στο κείμενο αυτό είναι αξιόπιστες μόνο σε περιοχές σημείων ανάφλεξης που καθορίζονται στις συγκεκριμένες μεθόδους.

Κατά την επιλογή της μεθόδου που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η πιθανότητα χημικών αντιδράσεων μεταξύ της ουσίας και του υποδοχέα του δείγματος.

#### 1.2. ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΕΣ

Σημείο ανάφλεξης καλείται η χαμηλότερη θερμοκρασία, διορθωμένη για πίεση 101,325 kPa, στην οποία ένα υγρό εκλύει ατμούς, κάτω από τις συνθήκες που ορίζονται στη μέθοδο δοκιμής, σε τέτοια ποσότητα ώστε να παράγεται στο δοχείο δοκιμής αναφλέξιμο μείγμα ατμών/αέρα.

Μονάδες: C

$$t = T - 273,15$$

(t σε ο C και T σε K)

#### 1.3. ΟΥΣΙΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Δεν απαιτείται να χρησιμοποιούνται ουσίες αναφοράς σε όλες τις περιπτώσεις κατά τις οποίες διερευνάται μία νέα ουσία. Οι ουσίες αυτές θα πρέπει να χρησιμοποιούνται κατά βάση για να ελέγχεται κατά διαστήματα η εφαρμοζόμενη μέθοδος και για να γίνεται σύγκριση με αποτελέσματα από άλλες μεθόδους.

#### 1.4. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η ουσία τοποθετείται σε δοχείο δοκιμής και θερμαίνεται ή φύχεται στη θερμοκρασία δοκιμής ανάλογα με τη διαδικασία που περιγράφεται στη συγκεκριμένη μέθοδο δοκιμής. Για να εξακριβωθεί αν το δείγμα ανεφλέγη ή όχι στη θερμοκρασία δοκιμής, διενεργούνται δοκιμές ανάφλεξης.

#### 1.5. ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

##### 1.5.1. Επαναληψιμότητα

Η επαναληψιμότητα ποικίλλει ανάλογα με την περιοχή του σημείου ανάφλεξης και τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο δοκιμής G μέγιστο 2 C.

##### 1.5.2. Ευαισθησία

Η ευαισθησία εξαρτάται από τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο δοκιμής.

### 1.5.3. Εξειδίκευση

Η δυνατότητα εφαρμογής μερικών μεθόδων δοκιμής περιορίζεται σε συγκεκριμένες περιοχές σημείων ανάφλεξης και εξαρτάται από δεδομένα που σχετίζονται με την ουσία (π.χ. υψηλό ιξώδες).

## 1.6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

### 1.6.1. Προετοιμασίες

Δείγμα της εξεταζόμενης ουσίας τοποθετείται σε μια συσκευή δοκιμής σύμφωνα με το σημείο 1.6.3.1. ή/και 1.6.3.2.

Για λόγους ασφαλείας, συνιστάται να χρησιμοποιείται μέθοδος που απαιτεί μικρό δείγμα, περίπου 2 cm<sup>3</sup>, στην περίπτωση ενεργητικών ή τοξικών ουσιών.

### 1.6.2. Συνθήκες δοκιμής

Η συσκευή θα πρέπει, στο βαθμό που συμβαδίζει με το θέμα της ασφάλειας, να τοποθετείται μακριά από ρεύματα αέρα.

### 1.6.3. Εκτέλεση της δοκιμής

#### 1.6.3.1. Μέθοδος ισορροπίας

Βλέπε ISO 1516, ISO 3680, ISO 1523, ISO 3679.

#### 1.6.3.2. Μέθοδος μη ισορροπίας

Συσκευή ABEL:

Βλέπε BS 2000 μέρος 170, NF MO7-011, NF T06-009.

Συσκευή Abel-Pensky:

Βλέπε EN 57, DIN 51755 μέρος 1 (για θερμοκρασίες από 5 έως 65 C), DIN 51755 μέρος 2 (για θερμοκρασίες κάτω των 5 C), NF MO7-036.

Συσκευή Tag:

Βλέπε. ASTM D 56.

Συσκευή Pensky-Martens:

Βλέπε. ISO 2719, EN 11, DIN 51758, ASTM D 93, BS 2000-34, NF MO7-019.

Παρατηρήσεις:

Όταν το σημείο ανάφλεξης, προσδιοριζόμενο με μια μέθοδο μη ισορροπίας όπως αναφέρεται στο 1.6.3.2., βρίσκεται να είναι  $0 \pm 2$  C,  $21 \pm 2$  C ή  $55 \pm 2$  C, θα πρέπει να επαληθεύεται με μια

μέθοδο ισορροπίας χρησιμοποιώντας την ίδια συσκευή.

Για γνωστοποίηση μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνον οι μέθοδοι που μπορούν να δώσουν τη θερμοκρασία του σημείου ανάφλεξης.

Για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης ιξωδών υγρών (βαφές, κόμμεα και παρόμοια) που περιέχουν διαλύτες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο συσκευές και μέθοδοι δοκιμών κατάλληλες για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης ιξωδών υγρών.

Βλέπε ISO 3679, ISO 3680, ISO 1523, DIN 53213 μέρος 1.

## 2. ΔΕΔΟΜΕΝΑ

## 3. ΣΥΝΤΑΞΗ ΕΚΘΕΣΗΣ

Η έκθεση δοκιμής πρέπει, αν είναι δυνατόν, να περιλαμβάνει τις ακόλουθες πληροφορίες:

- τις επακριβείς προδιαγραφές της ουσίας (ταυτοποίηση και προσμείξεις) G
- η χρησιμοποιηθείσα μέθοδος θα πρέπει να δηλώνεται όπως επίσης και ενδεχόμενες αποκλίσεις G
- τα αποτελέσματα και τυχόν πρόσθετες παρατηρήσεις σχετικές με την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

## 4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ουδεμία.

## A.11. ΑΝΑΦΛΕΞΙΜΟΤΗΤΑ (Αέρια)

### 1. ΜΕΘΟΔΟΣ

#### 1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται το κατά πόσον αέρια αναμειγμένα με αέρα, σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 C) και υπό ατμοσφαιρική πίεση, είναι εύφλεκτα και, σε θετική περίπτωση, σε ποια περιοχή συγκεντρώσεων. Μείγματα αυξανόμενων συγκεντρώσεων του ελεγχόμενου αερίου με αέρα εκτίθενται σε ηλεκτρικό σπινθήρα και παρατηρείται εάν συμβαίνει έναυση.

#### 1.2. ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΕΣ

Η περιοχή αναφλεξιμότητας είναι η περιοχή συγκέντρωσης μεταξύ των χαμηλότερων και των υψηλότερων ορίων έκρηξης. Τα χαμηλότερα και τα υψηλότερα όρια έκρηξης είναι εκείνα τα όρια συγκέντρωσης του εύφλεκτου αερίου, σε μείγμα με αέρα, στα οποία δεν συμβαίνει διάδοση της φλόγας.

#### 1.3. ΟΥΣΙΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Δεν καθορίζεται.

#### 1.4. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η συγκέντρωση αερίου στον αέρα αυξάνεται βαθμιαία και το μείγμα, σε κάθε στάδιο, εκτίθεται σε ηλεκτρικό σπινθήρα.

#### 1.5. ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

Δεν δηλώνονται.

#### 1.6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

##### 1.6.1. Συσκευή

Ως δοχείο δοκιμής χρησιμοποιείται όρθιος γυάλινος κύλινδρος με εσωτερική διάμετρο 50 mm κατ'ελάχιστο και ύψος 300 mm κατ' ελάχιστο. Τα ηλεκτρόδια έναυσης έχουν μεταξύ τους απόσταση 3 έως 5 mm και είναι τοποθετημένα 60 mm πάνω από τον πυθμένα του κυλίνδρου. Ο κύλινδρος φέρει άνοιγμα εκτόνωσης της πίεσης. Η συσκευή πρέπει να θωρακίζεται για να περιορίζεται οποιαδήποτε ζημιά από έκρηξη.

Ως πηγή έναυσης χρησιμοποιείται σταθερός επαγωγικός σπινθήρας διάρκειας 0,5 δευτερολέπτων, που παράγεται από μετασχηματιστή υψηλής τάσης με τάση εξόδου 10 έως 15 KV (μέγιστη ισχύς εισόδου 300 W). Ένα παράδειγμα κατάλληλης συσκευής περιγράφεται στην παραπομπή (2).

(2)

##### 1.6.2. Συνθήκες δοκιμής

Η δοκιμή πρέπει να εκτελείται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 C).

### 1.6.3. Εκτέλεση της δοκιμής

Χρησιμοποιώντας αναλογικές αντλίες, εισάγεται στο γυάλινο κύλινδρο μείγμα γνωστής συγκέντρωσης αερίου σε αέρα. Διαμέσου του μίγματος διέρχεται σπινθήρας και παρατηρείται αν αποσπάται ή όχι από την πηγή έναυσης φλόγα και διαδίδεται ανεξάρτητα. Η συγκέντρωση του αερίου μεταβάλλεται κατά βαθμίδες της τάξης του 1 % κ.ο.κ. μέχρις ότου επέλθει ανάφλεξη όπως περιγράφεται πιο πάνω.

Εάν η χημική δομή του αερίου καταδεικνύει ότι αυτό θα πρέπει να είναι μη εύφλεκτο και ότι μπορεί να υπολογισθεί η σύσταση του στοιχειομετρικού μίγματος με αέρα, τότε, κατά βαθμίδες της τάξης του 1% χρειάζεται να εξετασθούν μόνο μείγματα που εμπίπτουν στην κλίμακα που αντιστοιχεί από 10% κάτω έως 10% πάνω από τη στοιχειομετρική σύσταση.

## 2. ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Η ύπαρξη διάδοσης της φλόγας είναι το μόνο σχετικό πληροφοριακό στοιχείο για τον προσδιορισμό της ιδιότητας αυτής.

## 3. ΣΥΝΤΑΞΗ ΕΚΘΕΣΗΣ

Η έκθεση δοκιμής πρέπει, αν είναι δυνατόν, να περιλαμβάνει τις ακόλουθες πληροφορίες:

- τις επακριβείς προδιαγραφές της ουσίας (ταυτοποίηση και προσμείξεις),
- μιά περιγραφή, με διαστάσεις, της χρησιμοποιηθείσας συσκευής,
- τη θερμοκρασία στην οποία έγινε η δοκιμή,
- τις συγκεντρώσεις που ελέγχθηκαν και τα ληφθέντα αποτελέσματα,
- το αποτέλεσμα της δοκιμής: μη εύφλεκτο αέριο ή λίαν εύφλεκτο αέριο,
- στην περίπτωση που συμπεραίνεται ότι το αέριο είναι μη εύφλεκτο, τότε θα πρέπει να δηλώνεται η περιοχή συγκεντρώσεων στην οποία πραγματοποιήθηκαν δοκιμές κατά βαθμίδες της τάξης του 1 %,
- πρέπει να αναφέρεται κάθε πληροφορία και παρατήρηση σχετική με την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

## 4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

(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. ΠΥΡΟΦΩΣΦΟΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΤΕΡΕΩΝ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ

### 1. ΜΕΘΟΔΟΣ

#### 1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η δοκιμή έχει εφαρμογή σε στερεές και υγρές ουσίες, που αναφλέγονται αυθόρμητα, λίγη ώρα αφότου έλθουν σε επαφή με τον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 C).

Ουσίες που χρειάζεται να εκτεθούν στον αέρα επί ώρες ή ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου ή σε υψηλές θερμοκρασίες πριν να αναφλεγούν, δεν καλύπτονται από αυτή τη μέθοδο δοκιμής.

#### 1.2. ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΕΣ

Οι ουσίες θεωρούνται ότι είναι πυροφωσφορικές αν αναφλέγονται ή προκαλούν απανθράκωση κάτω από τις συνθήκες που περιγράφονται στο 1.6.

Μπορεί επίσης να χρειασθεί να ελεγχθεί η αυτοαναφλεξιμότητα των υγρών χρησιμοποιώντας τη μέθοδο A.15 Θερμοκρασία αυτοαναφλέξεως (υγρά και αέρια).

#### 1.3. ΟΥΣΙΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Δεν καθορίζονται.

#### 1.4. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η ουσία, στερεά ή υγρά, προστίθεται σε αδρανή φορέα και φέρεται σε επαφή με τον αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για χρονικό διάστημα πέντε λεπτών. Αν οι υγρές ουσίες δεν αναφλέγονται, τότε αυτές προσροφούνται σε διηθητικό χαρτί και εκτίθενται στον αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου 20 C) για πέντε λεπτά. Αν μια στερεά ή υγρά ουσία αναφλέγεται, ή μια υγρά ουσία αναφλέγεται ή απανθρακώνει ένα διηθητικό χαρτί, τότε η ουσία θεωρείται σαν πυροφωσφορική.

#### 1.5. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΚΡΙΤΗΡΙΑ

Επαναληψιμότητα: εξαιτίας της σπουδαιότητας που παρουσιάζει σε σχέση με το θέμα «ασφάλεια», και ένα μόνο θετικό αποτέλεσμα είναι αρκετό για να θεωρηθεί μία ουσία σαν πυροφωσφορική.

#### 1.6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΔΟΚΙΜΗΣ

##### 1.6.1. Συσκευή

Κάψα πορσελάνης με διάμετρο 10 cm περίπου γεμίζεται με γη διατόμων μέχρι ένα ύψος περίπου 5 mm σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 C).

Σημείωση:

Η γη διατόμων, ή οποιαδήποτε άλλη παρόμοια αδρανής ουσία που γενικά μπορεί να ληφθεί, πρέπει να θεωρείται σαν αντιπροσωπευτική του εδάφους στο οποίο μπορεί να χύνεται η εξεταζόμενη ουσία, σε περίπτωση ατυχήματος.

Για την εξέταση υγρών που δεν αναφλέγονται σε επαφή με αέρα όταν ευρίσκονται σε επαφή με αδρανή φορέα, απαιτείται ξηρό διηθητικό χαρτί.

#### 1.6.2. Εκτέλεση της δοκιμής

##### α) Στερεά με μορφή σκόνης

1 έως 2 cm<sup>3</sup> της εξεταζόμενης ουσίας χύνονται από ύψος 1 m περίπου πάνω σε μία άκαυστη επιφάνεια και παρατηρείται αν η ουσία αναφλέγεται κατά την απόχυση ή μέσα σε 5 λεπτά μετά την απόχυση.

Η δοκιμή εκτελείται έξι φορές εκτός κι αν επέλθει ανάφλεξη.

##### β) Υγρά

Περίπου 5 cm<sup>3</sup> του εξεταζόμενου υγρού χύνονται μέσα σε μια προετοιμασμένη κάφα πορσελάνης και παρατηρείται αν η ουσία αναφλέγεται μέσα σε 5 λεπτά.

Εάν και στις έξι δοκιμές δεν επέλθει ανάφλεξη, εκτελούνται οι ακόλουθες δοκιμές:

Δείγμα 0,5 ml της εξεταζόμενης ουσίας φέρεται με σύριγγα σε πτυχωτό διηθητικό χαρτί και παρατηρείται αν μέσα σε πέντε λεπτά από την προσθήκη του υγρού επέρχεται ανάφλεξη ή απανθράκωση του διηθητικού χαρτιού. Η δοκιμή εκτελείται τρεις φορές, εκτός κι αν το χαρτί αναφλεγεί ή απανθρακωθεί.

## 2. ΔΕΔΟΜΕΝΑ

### 2.1. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Αν σε κάποια από τις δοκιμές παρουσιασεί θετικό αποτέλεσμα, τότε η διαδικασία των δοκιμών μπορεί να διακοπεί.

### 2.2. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Αν μία ουσία αναφλεγεί μέσα σε πέντε λεπτά από την προσθήκη της σε αδρανή φορέα και την έκθεσή της στον αέρα, ή εάν υγρά ουσία προκαλέσει ανάφλεξη ή απανθράκωση διηθητικού χαρτιού μέσα σε πέντε λεπτά από την προσθήκη και έκθεσή της στον αέρα, τότε η ουσία αυτή χαρακτηρίζεται σαν πυροφωσφορική.

## 3. ΣΥΝΤΑΞΗ ΕΚΘΕΣΗΣ

Η έκθεση δοκιμής πρέπει, αν είναι δυνατόν, να περιλαμβάνει τις ακόλουθες πληροφορίες:

- τις επακριβείς προδιαγραφές της ουσίας (ταυτοποίηση και προσμείξεις),
- τα αποτελέσματα των δοκιμών,
- επιπρόσθετες παρατηρήσεις σχετικές με την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, εφόσον υπάρχουν.

## 4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

(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. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΥΤΟΑΝΑΦΛΕΞΗΣ ΓΙΑ ΥΓΡΑ ΚΑΙ ΑΕΡΙΑ

### 1. ΜΕΘΟΔΟΣ

#### 1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι εκρηκτικές ουσίες και οι ουσίες που αναφλέγονται αυθόρμητα σε επαφή με τον αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν θα πρέπει να υποβάλλονται στη δοκιμή αυτή. Η δοκιμή αυτή εφαρμόζεται σε αέρια, υγρά και ατμούς που, παρουσία αέρα, μπορούν να αναφλεγούν από μία θερμή επιφάνεια.

Η θερμοκρασία αυτοανάφλεξης μπορεί να μειωθεί σημαντικά εξαιτίας παρουσίας προσμείξεων που δρουν καταλυτικά, από το επιφανειακό υλικό ή εξαιτίας μεγαλύτερου όγκου του δοχείου δοκιμής

#### 1.2. ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΕΣ

Ο βαθμός αυτοαναφλεξιμότητας εκφράζεται με βάση τη θερμοκρασία αυτοανάφλεξης. Θερμοκρασία αυτοανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία αναφλέγεται η εξεταζόμενη ουσία όταν αναμειγνύεται με αέρα υπό τις συνθήκες που καθορίζονται στη μέθοδο δοκιμής.

#### 1.3. ΟΥΣΙΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Ουσίες αναφοράς αναφέρονται στα πρότυπα (βλ. 1.6.3). Οι ουσίες αυτές θα πρέπει πρωταρχικά να χρησιμοποιούνται για να ελέγχεται η απόδοση της μεθόδου κατά διαστήματα και να γίνεται δυνατή η σύγκριση με αποτελέσματα από άλλες μεθόδους.

#### 1.4. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η μέθοδος προσδιορίζει την ελάχιστη θερμοκρασία της εσωτερικής επιφάνειας κλειστού χώρου που οδηγεί σε ανάφλεξη ενός αερίου, ατμών ή υγρού που εγχύεται στον κλειστό αυτό χώρο.

#### 1.5. ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΚΡΙΤΗΡΙΑ

Η επαναληψιμότητα ποικίλλει ανάλογα με την περιοχή των θερμοκρασιών αυτοανάφλεξης και με την χρησιμοποιούμενη μέθοδο δοκιμής.

Η ευαισθησία και η εξειδίκευση εξαρτάται από τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο δοκιμής.

#### 1.6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

##### 1.6.1. Συσκευή

Η συσκευή περιγράφεται στη μέθοδο που αναφέρεται στο σημείο 1.6.3.

##### 1.6.2. Συνθήκες δοκιμής

Δείγμα της εξεταζόμενης ουσίας δοκιμάζεται σύμφωνα με τη μέθοδο που αναφέρεται στο σημείο 1.6.3.

### 1.6.3. Εκτέλεση της δοκιμής

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

## 2. ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Καταγράφεται η θερμοκρασία δοκιμής, η ατμοσφαιρική πίεση, η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου δείγματος και ο χρόνος μέχρι να επέλθει ανάφλεξη.

## 3. ΣΥΝΤΑΞΗ ΕΚΘΕΣΗΣ

Η έκθεση δοκιμής πρέπει, αν είναι δυνατόν, να περιλαμβάνει τις ακόλουθες πληροφορίες:

- τις επακριβείς προδιαγραφές της ουσίας (ταυτοποίηση και προσμείξεις),
- την ποσότητα του χρησιμοποιηθέντος δείγματος και την ατμοσφαιρική πίεση,
- τη χρησιμοποιηθείσα συσκευή,
- τα αποτελέσματα μετρήσεων (θερμοκρασία δοκιμής, αποτελέσματα που αφορούν την ανάφλεξη, αντίστοιχους χρόνους),
- κάθε πρόσθετη παρατήρηση σχετική με την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

## 4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ουδεμία.

## Α.18. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΟ - ΜΕΣΟ ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

### 1. ΜΕΘΟΔΟΣ

Η χρωματογραφική αυτή μέθοδος διείσδυσης πηκτής αποτελεί αντιγραφή της OECD TGG 118 (1996). Οι βασικές αρχές και άλλες τεχνικές πληροφορίες παρέχονται στην παραπομπή (1).

#### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Επειδή οι ιδιότητες των πολυμερών διαφέρουν πάρα πολύ, είναι αδύνατον να περιγραφεί μία μοναδική μέθοδος στην οποία να καθορίζονται επακριβώς οι συνθήκες για τον διαχωρισμό και την αξιολόγηση που να καλύπτουν όλες τις πιθανότητες και ειδικές περιπτώσεις που συναντώνται στο διαχωρισμό πολυμερών. Συχνά μάλιστα, σε ορισμένα πολύπλοκα πολυμερών συστήματα, δεν μπορεί να εφαρμοστεί η χρωματογραφία διείσδυσης πηκτής (GPC). Όταν η GPC είναι πρακτικά ανεφάρμοστη, το μοριακό βάρος μπορεί να προσδιοριστεί με άλλες μεθόδους (βλ. παράρτημα). Στις περιπτώσεις αυτές, θα πρέπει να δίδονται πλήρεις λεπτομέρειες και αιτιολόγηση για τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο.

Η περιγραφόμενη μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο DIN 55672 (1). Λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την εκτέλεση των πειραμάτων και την αξιολόγηση των δεδομένων μπορούν να αναζητηθούν σε αυτό το πρότυπο DIN. Στην περίπτωση που χρειάζονται τροποποιήσεις των πειραματικών συνθηκών, οι αλλαγές αυτές πρέπει να αιτιολογούνται. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα πρότυπα, εφόσον όμως γίνεται πλήρης αναφορά σε αυτά. Στην περιγραφόμενη μέθοδο χρησιμοποιούνται δείγματα πολυστερολίου γνωστής πολυδιασπαρσιμότητας για διακρίβωση ενώ μπορεί να χρειάζεται να τροποποιηθούν για να είναι κατάλληλα για ορισμένα πολυμερή, π.χ. υδατοδιαλυτά και διακλαδισμένα με μακρές αλυσίδες πολυμερή.

#### 1.2 ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΕΣ

Το αριθμητικό μέσο μοριακό βάρος  $M_n$  και το σταθμικό μέσο μοριακό βάρος  $M_w$  προσδιορίζονται χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις:

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

όπου,

$H_i$  είναι το επίπεδο του σήματος του ανιχνευτή από τη βασική γραμμή για τον όγκο κατακράτησης  $V_i$ ,

$M_i$  είναι το μοριακό βάρος του κλάσματος του πολυμερούς στον όγκο κατακράτησης  $V_i$ , και

$n$  είναι ο αριθμός των σημείων δεδομένων.

Το εύρος της κατανομής των μοριακών βαρών, το οποίο αποτελεί μέτρο της διασπαρσιμότητας του συστήματος, δίδεται από το λόγο  $M_w/M_n$

#### 1.3 ΟΥΣΙΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Επειδή η GPC είναι μία σχετική μέθοδος, πρέπει να γίνεται διακρίβωση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται συνήθως πρότυπα πολυστερολίου, κατανεμημένα σε μία στενή περιοχή με γραμμική διαμόρφωση, με γνωστά μέσα μοριακά βάρη  $M_n$  και  $M_w$  και γνωστή κατανομή μοριακών βαρών. Η καμπύλη διακρίβωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον προσδιορισμό του μοριακού βάρους του άγνωστου δείγματος μόνον εάν οι συνθήκες για τον διαχωρισμό του δείγματος και τα πρότυπα έχουν επιλεγεί με ταυτόσημο τρόπο.

Κάθε προσδιοριζόμενη σχέση μεταξύ του μοριακού βάρους και του όγκου εκλούσεως είναι έγκυρη μόνον υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες του συγκεκριμένου πειράματος. Στις συνθήκες περιλαμβάνονται, κυρίως, η θερμοκρασία, ο διαλύτης (ή μίγμα διαλυτών), οι χρωματογραφικές συνθήκες και η στήλη ή το σύστημα στηλών διαχωρισμού.

Τα μοριακά βάρη του δείγματος που προσδιορίζονται με τον τρόπο αυτό είναι σχετικές τιμές και χαρακτηρίζονται ως "ισοδύναμα μοριακά βάρη πολυστυρολίου". Αυτό σημαίνει ότι ανάλογα με τις δομικές και χημικές διαφορές μεταξύ του δείγματος και των προτύπων, τα μοριακά βάρη μπορούν να αποκλίνουν από τις απόλυτες τιμές κατά ένα μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό. Εάν χρησιμοποιούνται άλλα πρότυπα, π.χ. πολυαιθυλενογλυκόλη, πολυαιθυλενοξείδιο, μεθακρυλικός πολυμεθυλεστέρας, πολυακρυλικό οξύ, θα πρέπει να δηλώνεται ο λόγος.

#### 1.4 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΔΟΚΙΜΗΣ

Και η κατανομή των μοριακών βαρών του δείγματος και τα μέσα μοριακά βάρη ( $M_n$ ,  $M_w$ ) μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας GPC. Η GPC είναι ένας ειδικός τύπος υγρής χρωματογραφίας στην οποία το δείγμα διαχωρίζεται ανάλογα με τους υδροδυναμικούς όγκους των επιμέρους συστατικών (2).

Ο διαχωρισμός επιτελείται καθώς το δείγμα διέρχεται από στήλη γεμισμένη με πορώδες υλικό, συνήθως μία οργανική πηκτή. Τα μικρά μόρια μπορούν να διεισδύουν στους πόρους ενώ τα μεγάλα μόρια αδυνατούν. Έτσι η διαδρομή των μεγάλων μορίων είναι μικρότερη και εκλούνται πρώτα. Τα μεσαίου μεγέθους μόρια διεισδύουν κάπως στους πόρους και εκλούνται αργότερα. Τα μικρότερα μόρια, με μέση υδροδυναμική ακτίνα μικρότερη από τους πόρους της πηκτής, μπορούν να διεισδύουν σε όλους τους πόρους. Αυτά εκλούνται τελευταία.

Θεωρητικά, ο διαχωρισμός εξαρτάται αποκλειστικά από το μέγεθος των μορίων, στην πράξη όμως είναι δύσκολο να αποφευχθεί η παρεμβολή, τουλάχιστον σε κάποιο βαθμό, ορισμένων φαινομένων προσρόφησης. Η κατάσταση μπορεί να χειροτερεύσει από τυχόν μη ομοιόμορφη πλήρωση της στήλης και ύπαρξη κενών όγκων (2).

Η ανίχνευση πραγματοποιείται με τη βοήθεια π.χ. του δείκτη διάθλασης ή της απορρόφησης στο UV, λαμβάνεται δε μία καμπύλη απλής κατανομής. Εντούτοις, για να παρέχει η καμπύλη πραγματικές τιμές μοριακών βαρών, είναι αναγκαίο η στήλη να διακριβώνεται διοχετεύοντας μέσα από αυτή πολυμερή γνωστού μοριακού βάρους και, στην ιδανική περίπτωση, παρόμοιας όσο το δυνατόν δομής π.χ. διάφορα πρότυπα πολυστυρολίου. Συνήθως λαμβάνεται μία καμπύλη Gauss, παραμορφωμένη μερικές φορές από μία μικρή ουρά προς την πλευρά των χαμηλών μοριακών βαρών. Ο κατακόρυφος άξονας δείχνει την κατά βάρος ποσότητα των με διάφορα μοριακά βάρη εκλούμενων κλασμάτων ενώ ο οριζόντιος άξονας δείχνει το λογαριθμικό μοριακό βάρος.

#### 1.5 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

Η επαναληψιμότητα (σχετική τυπική απόκλιση:ΣΤΑ) του όγκου έκλυσης θα πρέπει να είναι καλύτερη του 0,3%. Εάν ένα χρωματογράφημα αξιολογείται σε εξάρτηση από το χρόνο και δεν πληροί το ανωτέρω αναφερθέν κριτήριο (1), η απαιτούμενη για την ανάλυση επαναληψιμότητα πρέπει να διασφαλίζεται διορθώνοντάς την με ένα εσωτερικό πρότυπο. Οι πολυδιασπασσιμότητες εξαρτώνται από τα μοριακά βάρη των προτύπων. Στην περίπτωση των προτύπων πολυστυρολίου οι συνήθεις τιμές είναι:

$$\begin{array}{ll} M_p < 2000 & M_w/M_n < 1,20 \\ 2000 = M_p = 10^6 & M_w/M_n < 1,05 \\ M_p > 10^6 & M_w/M_n < 1,20 \end{array}$$

( $M_p$  είναι το μοριακό βάρος του προτύπου στο ανώτατο σημείο της κορυφής)

#### 1.6 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΔΟΚΙΜΗΣ

##### 1.6.1 Παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων πολυστυρολίου

Τα πρότυπα πολυστυρολίου διαλύονται με επισταμένη ανάμειξη στο επιλεγμένο εκλουστικό μέσον. Κατά την παρασκευή των διαλυμάτων πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι οδηγίες του κατασκευαστή.

Οι συγκεντρώσεις των επιλεγμένων προτύπων εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, π.χ. από τον όγκο έγχυσης, το ιξώδες του διαλύματος και την ευαισθησία του αναλυτικού ανιχνευτή. Ο μέγιστος όγκος έγχυσης πρέπει να προσαρμόζεται στο μήκος της στήλης για να αποφεύγεται τυχόν υπερφόρτιση. Οι συνήθεις όγκοι έγχυσης για αναλυτικούς διαχωρισμούς με GPC και στήλη 30 cm x 7,8 mm, είναι κανονικά μεταξύ 40 και 100 μl. Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και μεγαλύτεροι όγκοι, αυτοί όμως δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα 250 μl. Πριν από τη διακρίβωση της στήλης πρέπει να προσδιορίζεται ποιά είναι η άριστη σχέση μεταξύ του όγκου έγχυσης και της συγκεντρώσεως.

### 1.6.2 Παρασκευή του διαλύματος του δείγματος

Για την παρασκευή των διαλυμάτων του δείγματος ισχύουν κατ' αρχήν οι ίδιες απαιτήσεις. Το δείγμα διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη, π.χ. τετραϋδροφουράνιο (THF), με προσεκτική ανακίνηση. Σε καμία περίπτωση δεν θα πρέπει να διαλύεται με χρήση λουτρού υπερήχων. Εφόσον απαιτείται, το διάλυμα του δείγματος καθαρίζεται μέσω φίλτρου μεμβράνης με μέγεθος πόρων μεταξύ 0,2 και 2 μm.

Εάν υπάρχουν αδιάλυτα σωματίδια, αυτό πρέπει να αναγράφεται στην τελική έκθεση γιατί αυτά μπορεί να οφείλονται σε κλάσματα υψηλού μοριακού βάρους. Για τον προσδιορισμό του κατά βάρος ποσοστού των αδιάλυτων σωματιδίων θα πρέπει να χρησιμοποιείται μία κατάλληλη μέθοδος. Τα διαλύματα θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μέσα σε 24 ώρες.

### 1.6.3 Συσκευές

- δοχείο διαλύτη
- απαερωτής (όπου χρειάζεται)
- αντλία
- αποσβεστήρας παλμών (όπου χρειάζεται)
- σύστημα εγχύσεως
- στήλες χρωματογραφίας
- ανιχνευτής
- ροόμετρο (όπου χρειάζεται)
- καταγραφείας-επεξεργαστής δεδομένων
- δοχείο αποβλήτων

Πρέπει να διασφαλίζεται ότι το σύστημα GPC είναι αδρανές έναντι των χρησιμοποιούμενων διαλυτών (π.χ. χρησιμοποιώντας χαλύβδινα τριχοειδή για το διαλύτη THF).

### 1.6.4 Έγχυση και σύστημα παροχής διαλύτη

Ορισμένος όγκος του διαλύματος του δείγματος φέρεται στη στήλη χρησιμοποιώντας είτε αυτόματο δειγματολήπτη είτε με τα χέρια σε μία επακριβώς καθορισμένη ζώνη. Εάν η εργασία γίνεται με τα χέρια, πρέπει να αποφεύγεται κάθε απότομο τράβηγμα ή πίεση του εμβόλου της σύριγγας γιατί κάτι τέτοιο μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στη μετρούμενη κατανομή μοριακών βαρών. Το σύστημα παροχής του διαλύτη θα πρέπει, όσο το δυνατόν, να μην επηρεάζεται θεωρητικά από παλμούς με τη βοήθεια ενός αποσβεστήρα παλμών. Η ταχύτητα ροής είναι της τάξης του 1 ml/min.

### 1.6.5 Στήλη

Η αναγνώριση του πολυμερούς γίνεται, ανάλογα με το δείγμα, είτε με μία απλή στήλη είτε με περισσότερες από μία στήλες συνδεδεμένες διαδοχικά. Στο εμπόριο υπάρχουν διαθέσιμα αρκετά πορώδη για στήλες υλικά με καθορισμένες ιδιότητες (π.χ. μέγεθος πόρων, όρια αποκλεισμού). Η επιλογή της πηκτής διαχωρισμού ή του μήκους της στήλης εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του δείγματος (υδροδυναμικός όγκος, κατανομή μοριακών βαρών) όσο και από τις ειδικές συνθήκες για το διαχωρισμό όπως ο διαλύτης, η θερμοκρασία και η ταχύτητα ροής (1)(2)(3).

### 1.6.6 Θεωρητικές πλάκες

Η στήλη ή ο συνδυασμός των στηλών που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό πρέπει να χαρακτηρίζονται από τον αριθμό των θεωρητικών πλακών. Αυτό σημαίνει ότι στην περίπτωση όπου ως διαλύτης εκλούσεως χρησιμοποιείται THF, θα πρέπει να γίνεται φόρτιση στήλης γνωστού μήκους με διάλυμα αιθυλοβενζολίου ή άλλου κατάλληλου μη πολικού διαλελυμένου σώματος. Ο αριθμός των θεωρητικών πλακών δίδεται από την ακόλουθη εξίσωση:

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

όπου,

$N$  είναι ο αριθμός των θεωρητικών πλακών,

$V_e$  είναι ο όγκος εκλούσεως στο ανώτατο σημείο της κορυφής

$W$  είναι το πλάτος της γραμμής βάσεως της κορυφής

$W_{1/2}$  είναι το πλάτος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της

#### 1.6.7 Ικανότητα διαχωρισμού

Εκτός από τον αριθμό των θεωρητικών πλακών, που είναι ένα μέγεθος που προσδιορίζει το εύρος της ζώνης, ένα μέρος εξαρτάται και από την ικανότητα διαχωρισμού, μέγεθος που προσδιορίζεται από το βαθμό κλίσεως της καμπύλης διακριβώσεως. Η ικανότητα διαχωρισμού μίας στήλης βρίσκεται από την ακόλουθη σχέση:

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

όπου,

$V_{e,Mx}$  είναι ο όγκος εκλούσεως για πολυστυρόλιο με μοριακό βάρος  $M_x$

$V_{e,(10Mx)}$  είναι ο όγκος εκλούσεως για πολυστυρόλιο με δεκαπλάσιο μοριακό βάρος.

Η αναλυτική ικανότητα του συστήματος ορίζεται συνήθως ως εξής:

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

όπου,

$V_{e1}$ ,  $V_{e2}$  είναι οι όγκοι εκλούσεως των δύο προτύπων πολυστυρολίου στο μέγιστο της κορυφής,

$W_1$ ,  $W_2$  είναι τα πλάτη της κορυφής στη γραμμή βάσεως

$M_1$ ,  $M_2$  είναι τα μοριακά βάρη στο μέγιστο της κορυφής (που πρέπει να διαφέρουν κατά ένα συντελεστή 10)

Η τιμή  $R$  για το σύστημα στηλών θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 1,7 (4)

#### 1.6.8 Διαλύτες

Όλοι οι διαλύτες πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας (για το THF απαιτείται καθαρότητα 99,5%). Το δοχείο του διαλύτη (το οποίο, εφόσον χρειάζεται, πρέπει να είναι σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου) πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο για τη διακρίβωση της στήλης και την ανάλυση αρκετών δειγμάτων. Ο διαλύτης πρέπει να απαεριώνεται πριν μεταφερθεί στη στήλη μέσω της αντλίας.

#### 1.6.9 Έλεγχος θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία των κρίσιμων εσωτερικών εξαρτημάτων (βρόχος εγχύσεως, στήλες, ανιχνευτής και σωληνώσεις) θα πρέπει να είναι σταθερή και κατάλληλη για τον επιλεγέντα διαλύτη

#### 1.6.10 Ανιχνευτής

Σκοπός του ανιχνευτή είναι να καταγράφει ποσοτικώς τη συγκέντρωση του δείγματος που εκλούζεται από τη στήλη. Για να αποφεύγεται άσκοπη διεύρυνση των κορυφών, ο όγκος της κυψελίδας του ανιχνευτή πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Η τιμή του όγκου δεν θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 10  $\mu$ l εκτός από την περίπτωση ανιχνευτών διάχυσης του φωτός και ιξώδους. Για την ανίχνευση χρησιμοποιείται συνήθως διαφορική διαθλασιμετρία. Εντούτοις, εφόσον το επιβάλλουν οι συγκεκριμένες ιδιότητες του δείγματος ή του διαλύτη εκλούσεως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι τύποι ανιχνευτών, π.χ. UV/VIS, IR, ανιχνευτές ιξώδους, κλπ.

## 2. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΑΞΗ ΕΚΘΕΣΗΣ

### 2.1 ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Για τα λεπτομερή κριτήρια αξιολόγησης καθώς επίσης και τις απαιτήσεις που σχετίζονται με τη συλλογή και επεξεργασία των δεδομένων, θα πρέπει να γίνεται αναφορά στο πρότυπο DIN (1).

Για κάθε δείγμα πρέπει να πραγματοποιούνται δύο ανεξάρτητα πειράματα και να γίνονται επιμέρους αναλύσεις.

Σε κάθε μέτρηση πρέπει να παρέχονται τα  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_w/M_n$  και  $M_p$  και να αναφέρεται ρητώς ότι οι μετρούμενες τιμές είναι σχετικές τιμές ισοδύναμες με τα μοριακά βάρη του χρησιμοποιούμενου προτύπου.

Μετά τον προσδιορισμό των όγκων κατακράτησης ή των χρόνων κατακράτησης (διορθωμένων πιθανόν με βάση ένα εσωτερικό πρότυπο), κατασκευάζεται γραφική παράσταση των τιμών  $\log M_p$  ( $M_p$  είναι τα ανώτατα σημεία των κορυφών των προτύπων διακρίβωσης) συναρτήσει μίας από τις ποσότητες αυτές. Για κάθε δεκάδα μοριακών βαρών απαιτούνται τουλάχιστον δύο σημεία διακρίβωσης ενώ, για τη συνολική καμπύλη, απαιτούνται τουλάχιστον πέντε σημεία μετρήσεως, σημεία που θα πρέπει να καλύπτουν το εκτιμώμενο μοριακό βάρος του δείγματος. Το προς τα χαμηλά μοριακά βάρη ακραίο σημείο της καμπύλης διακρίβωσης ορίζεται από n-εξυλο βενζόλιο ή άλλη κατάλληλη μη πολική διαλελυμένη ουσία. Το αριθμητικό μέσο και το σταθμικό μέσο μοριακό βάρος προσδιορίζονται εν γένει μέσω επεξεργασίας ηλεκτρονικών δεδομένων, με βάση τους τύπους του σημείου 1.2. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται δια χειρός ψηφιοποίηση, μπορεί κανείς να κάνει χρήση του ASTM D 3536-91 (3).

Η καμπύλη κατανομής πρέπει να παρέχεται με τη μορφή πίνακα ή εικόνας (διαφορική συχνότητα ή αθροιστικά ποσοστά συναρτήσει του  $\log M$ ). Στη γραφική παράσταση, μία δεκάδα μοριακών βαρών θα πρέπει κανονικά να αντιστοιχεί σε πλάτος περίπου 4 cm ενώ το μέγιστο της κορυφής θα πρέπει να είναι σε ύψος περίπου 8 cm. Στην περίπτωση ολοκληρωμένων καμπυλών κατανομής η διαφορά στην τεταγμένη μεταξύ 0 και 100% θα πρέπει να είναι περίπου 10 cm.

### 2.2 ΕΚΘΕΣΗ ΔΟΚΙΜΗΣ

Στην έκθεση δοκιμής πρέπει να περιλαμβάνονται οι ακόλουθες πληροφορίες:

#### 2.2.1 Υπό δοκιμή ουσία:

- Υπάρχοντα στοιχεία για την υπό δοκιμή ουσία (ταυτότητα, πρόσθετα, προσμείξεις);
- Περιγραφή της κατεργασίας του δείγματος, παρατηρήσεις, προβλήματα.

#### 2.2.2 Εξοπλισμός:

- Περιέκτης εκλουστικού μέσου, αδρανές αέριο, απαερίωση του εκλουστικού μέσου, σύσταση του εκλουστικού μέσου, προσμείξεις;
- Αντλία, αποσβεστήρας παλμών, σύστημα εγχύσεως;
- Στήλες διαχωρισμού (κατασκευαστής, όλα τα σχετικά με τα χαρακτηριστικά των στηλών όπως μέγεθος πόρων, είδος υλικού διαχωρισμού, κλπ, αριθμός, μήκος και σειρά των χρησιμοποιηθεισών στηλών);
- Αριθμός των θεωρητικών πλακών της στήλης (ή συνδυασμού), ικανότητα διαχωρισμού (αναλυτική ικανότητα του συστήματος);
- Πληροφορίες για τη συμμετρία των κορυφών;
- Θερμοκρασία στηλών, τρόπος ελέγχου της θερμοκρασίας;
- Ανιχνευτής ( αρχή μετρήσεως, τύπος, όγκος κυψελίδος);
- Ροόμετρο, εφόσον χρησιμοποιείται (κατασκευαστής, αρχή μετρήσεως);
- Σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας δεδομένων (υλικό και λογισμικό).

#### 2.2.3 Διακρίβωση του συστήματος:

- Λεπτομερής περιγραφή της μεθόδου που χρησιμοποιείται για τη χάραξη της καμπύλης διακρίβωσης;
- Πληροφορίες για τα κριτήρια ποιότητας της μεθόδου (π.χ. συντελεστής συσχέτισης, άθροισμα σφαλμάτων τετραγώνων, κλπ);
- Στοιχεία σχετικά με κάθε περίπτωση παρέκτασης, υποθέσεων και προσεγγίσεων που έγιναν κατά την πειραματική διαδικασία και την αξιολόγηση και επεξεργασία δεδομένων;

- Κάθε μέτρηση που χρησιμοποιείται για τη χάραξη της καμπύλης διακριβώσεως πρέπει να τεκμηριώνεται σε ένα πίνακα που να περιλαμβάνει τα ακόλουθα στοιχεία για κάθε σημείο διακριβώσεως:
  - Ονομασία του δείγματος
  - Παρασκευαστή του δείγματος
  - Χαρακτηριστικές τιμές των προτύπων  $M_p$ ,  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_w/M_n$ , όπως δίδονται από τον κατασκευαστή ή λαμβάνονται από διαδοχικές μετρήσεις, μαζί με λεπτομέρειες για τη μέθοδο προσδιορισμού
  - Όγκο εγχύσεως και συγκέντρωση εγχύσεως
  - Τιμή  $M_p$  που χρησιμοποιείται για τη διακριβώση
  - Όγκο εκλούσεως ή διορθωμένο χρόνο κατακράτησης που μετράται στα ανώτατα σημεία των κορυφών
  - $M_p$  που υπολογίζεται στο ανώτατο σημείο της κορυφής
  - Ποσοστιαίο σφάλμα της υπολογιζόμενης τιμής  $M_p$  και της τιμής διακριβώσεως

#### 2.2.4 Αξιολόγηση:

- Αξιολόγηση με βάση το χρόνο: μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για να διασφαλιστεί η απαιτούμενη αναπαραγωγιμότητα (μέθοδος διόρθωσης, εσωτερικό πρότυπο, κλπ);
- Πληροφορίες για το εάν η αξιολόγηση πραγματοποιήθηκε με βάση τον όγκο εκλούσεως ή το χρόνο κατακράτησης;
- Πληροφορίες σχετικά με τα όρια της αξιολόγησης εάν μία κορυφή δεν αναλύεται πλήρως;
- Περιγραφή μεθόδων αμβλύνσεως, εάν χρησιμοποιήθηκαν;
- Διαδικασία παρασκευής και προκατεργασίας του δείγματος;
- Η παρουσία αδιάλυτων σωματιδίων, εάν υπήρχαν;
- Όγκος εγχύσεως (μl) και συγκέντρωση εγχύσεως (mg/ml);
- Παρατηρήσεις που δείχνουν επιδράσεις που οδηγούν σε αποκλίσεις από το θεωρητικό προφίλ GPC;
- Λεπτομερή περιγραφή κάθε τροποποίησης των διαδικασιών δοκιμής;
- Λεπτομέρειες για τις περιοχές σφαλμάτων;
- Κάθε άλλη πληροφορία και παρατήρηση σχετικά με την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

### 3. ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- (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.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΛΛΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΟΥ

#### ΜΕΣΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ( $M_n$ ) ΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Η μέθοδος που προτιμάται για τον προσδιορισμό του  $M_n$ , ιδιαίτερα όταν υπάρχει διαθέσιμη σειρά από πρότυπα των οποίων η δομή είναι συγκρίσιμη με τη δομή του πολυμερούς, είναι η χρωματογραφία διεισδύσεως πηκτής (GPC). Εντούτοις, όπου υπάρχουν πρακτικές δυσκολίες στη χρήση της GPC ή είναι εκ των προτέρων αναμενόμενο ότι η ουσία δεν θα πληροί κάποιο θεσπισμένο κριτήριο  $M_n$  (και το οποίο χρειάζεται επιβεβαίωση), υπάρχουν και εναλλακτικές διαθέσιμες μέθοδοι όπως:

#### 1. Χρήση φυσικοχημικών ιδιοτήτων

- 1.1 **Ζεσεοσκοπία/Κρυοσκοπία:** Συνίσταται στη μέτρηση της ανύψωσης του σημείου ζέσεως (ζεσεοσκοπία) ή του υποβιβασμού του σημείου πήξεως (κρυοσκοπία) ενός διαλύτη, όταν προστίθεται το πολυμερές. Η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι η επίδραση του διαλυόμενου πολυμερούς στο σημείο ζέσεως/πήξεως του υγρού εξαρτάται από το μοριακό βάρος του πολυμερούς (1)(2).

Δυνατότητα εφαρμογής,  $M_n < 20.000$

- 1.2 **Υποβιβασμός της τάσεως ατιμών:** Συνίσταται στη μέτρηση της τάσεως ατιμών ενός επιλεγμένου υγρού αναφοράς πριν και μετά την προσθήκη γνωστών ποσοτήτων πολυμερούς (1)(2).

Δυνατότητα εφαρμογής,  $M_n < 20.000$  (Θεωρητικά, αφού στην πράξη υπάρχει περιορισμός).

- 1.3 **Οσμωμετρία μεμβράνης:** Βασίζεται στην αρχή της όσμωσης, δηλ. της φυσικής τάσης των μορίων των διαλυτών να διέρχονται διαμέσου ημιπερατής μεμβράνης από ένα αραιό σε ένα πυκνό διάλυμα για την επίτευξη ισορροπίας. Στη δοκιμή, το αραιό διάλυμα έχει μηδενική συγκέντρωση, ενώ το πυκνό διάλυμα περιέχει το πολυμερές. Το γεγονός της διέλευσης του διαλύτη διαμέσου της μεμβράνης προκαλεί την ανάπτυξη διαφορικής πίεσεως που εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το μοριακό βάρος του πολυμερούς (1)(3)(4).

Δυνατότητα εφαρμογής,  $M_n$  μεταξύ 20.000 - 200.000

- 1.4 **Οσμωμετρία φάσης ατιμών:** Συνίσταται στη σύγκριση της ταχύτητας εξατμίσεως αερολύματος καθαρού διαλύτη προς τρία τουλάχιστον αερολύματα που περιέχουν το πολυμερές σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (1)(5)(6)

Δυνατότητα εφαρμογής,  $M_n < 20.000$

#### 2. Ανάλυση τερματικών ομάδων

Για να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος αυτή, απαιτείται να είναι γνωστή τόσο η όλη δομή του πολυμερούς όσο και η φύση των τερματικών ομάδων της αλυσίδας (πράγμα που πρέπει να διακρίνεται από τον βασικό σκελετό με τη βοήθεια π.χ. NMR ή τιτλοδότησης/ παραγωγοποίησης). Ο προσδιορισμός της μοριακής συγκεντρώσεως των τερματικών ομάδων που υπάρχουν στο πολυμερές μπορεί να οδηγήσει στην ανεύρεση μίας τιμής για το μοριακό βάρος (7)(8)(9).

Δυνατότητα εφαρμογής,  $M_n$  μέχρι 50.000 (με φθίνουσα αξιοπιστία).

## ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- (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 D 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., Muller, G., and Arndt, K-F., (1989). Polymer Characterisation, Carl Hanser Verlag, Munich.
- (8) Gammon, 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. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΚΛΑΣΜΑΤΑ

### ΧΑΜΗΛΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ

#### 1. ΜΕΘΟΔΟΣ

Η χρωματογραφική αυτή μέθοδος διείσδυσης ηκτικής αποτελεί αντιγραφή της OECD TGG 119 1996). Οι βασικές αρχές και άλλες τεχνικές πληροφορίες παρέχονται στην παραπομπή (1).

#### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Επειδή οι ιδιότητες των πολυμερών διαφέρουν πάρα πολύ, είναι αδύνατον να περιγραφεί μία μοναδική μέθοδος στην οποία να καθορίζονται επακριβώς συνθήκες για τον διαχωρισμό και την αξιολόγηση που να καλύπτουν όλες τις πιθανότητες και ειδικές περιπτώσεις που συναντώνται στο διαχωρισμό πολυμερών. Συχνά μάλιστα, σε ορισμένα πολύπλοκα πολυμερή συστήματα, δεν μπορεί να εφαρμοστεί η χρωματογραφία διείσδυσης ηκτικής (GPC). Όταν η GPC είναι πρακτικά ανεφάρμοστη, το μοριακό βάρος μπορεί να προσδιοριστεί με άλλες μεθόδους (βλ. παράρτημα). Στις περιπτώσεις αυτές, θα πρέπει να δίδονται για τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο πλήρεις λεπτομέρειες και αιτιολόγηση.

Η περιγραφόμενη μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο DIN 55672 (1). Λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την εκτέλεση των πειραμάτων και την αξιολόγηση των δεδομένων μπορούν να αναζητηθούν σε αυτό το πρότυπο DIN. Στην περίπτωση που χρειάζονται τροποποιήσεις των πειραματικών συνθηκών, οι αλλαγές αυτές πρέπει να αιτιολογούνται. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα πρότυπα, εφόσον όμως γίνεται πλήρης αναφορά σε αυτά. Στην περιγραφόμενη μέθοδο χρησιμοποιούνται δείγματα πολυστερολίου γνωστής πολυδιασπαρσιμότητας για διακρίβωση ενώ μπορεί να χρειάζεται να τροποποιηθεί για να είναι κατάλληλη για ορισμένα πολυμερή, π.χ. υδατοδιαλυτά και διακλαδισμένα με μακρές αλυσίδες πολυμερή.

#### 1.2 ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΜΟΝΑΔΕΣ

Χαμηλό μοριακό βάρος ορίζεται αυθαίτερα ως το μοριακό βάρος το μικρότερο των 1000 dalton. Το αριθμητικό μέσο μοριακό βάρος  $M_n$  και το σταθμικό μέσο μοριακό βάρος  $M_w$  προσδιορίζονται χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις:

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

όπου,

$H_i$  είναι το επίπεδο του σήματος του ανιχνευτή από τη βασική γραμμή για τον όγκο κατακράτησης  $V_i$ ,

$M_i$  είναι το μοριακό βάρος του κλάσματος του πολυμερούς στον όγκο κατακράτησης  $V_i$ , και

$n$  είναι ο αριθμός των σημείων δεδομένων.

Το εύρος της κατανομής των μοριακών βαρών, το οποίο αποτελεί μέτρο της διασπαρσιμότητας του συστήματος, δίδεται από τη σχέση  $M_w/M_n$

#### 1.3 ΟΥΣΙΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Επειδή η GPC είναι μία σχετική μέθοδος, πρέπει να γίνεται διακρίβωση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται συνήθως πρότυπα πολυστερολίου, καταναμημένα σε μία στενή περιοχή με γραμμική διαμόρφωση, με γνωστά μέσα μοριακά βάρη  $M_n$  και  $M_w$  και γνωστή κατανομή μοριακών βαρών. Η καμπύλη διακρίβωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον προσδιορισμό του μοριακού βάρους του άγνωστου δείγματος μόνον εάν οι συνθήκες για το διαχωρισμό του δείγματος και των προτύπων έχουν επιλεγεί με ταυτόσημο τρόπο.

Κάθε προσδιοριζόμενη σχέση μεταξύ του μοριακού βάρους και του όγκου εκκλούσεως είναι έγκυρη μόνον υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες του συγκεκριμένου πειράματος. Στις συνθήκες περιλαμβάνονται, κυρίως, η θερμοκρασία, ο διαλύτης (ή μίγμα διαλυτών), οι χρωματογραφικές συνθήκες και η στήλη ή το σύστημα στηλών διαχωρισμού.

Τα μοριακά βάρη του δείγματος που προσδιορίζονται με τον τρόπο αυτό είναι σχετικές τιμές και χαρακτηρίζονται ως "ισοδύναμα μοριακά βάρη πολυστυρολίου". Αυτό σημαίνει ότι ανάλογα με τις δομικές και χημικές διαφορές μεταξύ του δείγματος και των προτύπων, τα μοριακά βάρη μπορούν να αποκλίνουν από τις απόλυτες τιμές κατά ένα μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό. Εάν χρησιμοποιούνται άλλα πρότυπα, π.χ. πολυαιθυλενογλυκόλη, πολυαιθυλενοξείδιο, μεθακρυλικός πολυμεθυλεστέρας, πολυακρυλικό οξύ, θα πρέπει να δηλώνεται ο λόγος.

#### 1.4 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΔΟΚΙΜΗΣ

Η κατανομή των μοριακών βαρών του δείγματος και τα μέσα μοριακά βάρη ( $M_n$ ,  $M_w$ ) μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας GPC. Η GPC είναι ένας ειδικός τύπος υγρής χρωματογραφίας στην οποία το δείγμα διαχωρίζεται ανάλογα με τους υδροδυναμικούς όγκους των επιμέρους συστατικών (2).

Ο διαχωρισμός επιτελείται καθώς το δείγμα διέρχεται από στήλη γεμισμένη με πορώδες υλικό, συνήθως μία οργανική πηκτή. Τα μικρά μόρια μπορούν να διεισδύουν στους πόρους ενώ τα μεγάλα μόρια αδυνατούν. Έτσι η διαδρομή των μεγάλων μορίων είναι μικρότερη και εκλύονται πρώτα. Τα μεσαία μεγέθους μόρια διεισδύουν κάπως στους πόρους και εκλύονται αργότερα. Τα μικρότερα μόρια, με μέση υδροδυναμική ακτίνα μικρότερη από τους πόρους της πηκτής, μπορούν να διεισδύουν σε όλους τους πόρους. Αυτά εκλύονται τελευταία.

Θεωρητικά, ο διαχωρισμός εξαρτάται αποκλειστικά από το μέγεθος των μορίων, στην πράξη όμως είναι δύσκολο να αποφευχθεί η παρεμβολή, τουλάχιστον σε κάποιο βαθμό, ορισμένων φαινομένων προσρόφησης. Η κατάσταση μπορεί να χειροτερεύσει από τυχόν μη ομοιόμορφη πλήρωση της στήλης και ύπαρξη κενών όγκων (2).

Η ανίχνευση πραγματοποιείται με τη βοήθεια π.χ. του δείκτη διάθλασης ή της απορρόφησης στο UV, λαμβάνεται δε μία καμπύλη απλής κατανομής. Εντούτοις, για να παρέχει η καμπύλη πραγματικές τιμές μοριακών βαρών, είναι αναγκαίο η στήλη να διακριβώνεται διοχετεύοντας μέσα από αυτή πολυμερή γνωστού μοριακού βάρους και, στην ιδανική περίπτωση, παρόμοιας όσο το δυνατόν δομής π.χ. διάφορα πρότυπα πολυστυρολίου. Συνήθως λαμβάνεται μία καμπύλη Gauss, παραμορφωμένη μερικές φορές από μία μικρή ουρά προς την πλευρά των χαμηλών μοριακών βαρών. Ο κατακόρυφος άξονας δείχνει την κατά βάρος ποσότητα των με διάφορα μοριακά βάρη εκλυζόμενων κλασμάτων ενώ ο οριζόντιος άξονας δείχνει το λογαριθμικό μοριακό βάρος.

Η περιεκτικότητα σε χαμηλού μοριακού βάρους κλάσματα λαμβάνεται από αυτή την καμπύλη. Ο υπολογισμός μπορεί να είναι ορθός μόνον εφόσον τα χαμηλού μοριακού βάρους κλάσματα έχουν ισοδύναμη κατά μάζα αντιστοιχία με το πολυμερές ως σύνολο.

#### 1.5 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

Η επαναληψιμότητα (σχετική τυπική απόκλιση:ΣΤΑ) του όγκου έκλυσης θα πρέπει να είναι καλύτερη του 0,3%. Εάν ένα χρωματογράφημα αξιολογείται σε εξάρτηση από το χρόνο και δεν πληροί το ανωτέρω αναφερθέν κριτήριο (1), η απαιτούμενη για την ανάλυση επαναληψιμότητα πρέπει να διασφαλίζεται διορθώνοντάς την με ένα εσωτερικό πρότυπο. Οι πολυδιασπασσιμότητες εξαρτώνται από τα μοριακά βάρη των προτύπων. Στην περίπτωση των προτύπων πολυστυρολίου οι συνήθεις τιμές είναι:

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

( $M_p$  είναι το μοριακό βάρος του προτύπου στο ανώτατο σημείο της κορυφής)

#### 1.6 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΔΟΚΙΜΗΣ

##### 1.6.1 Παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων πολυστυρολίου

Τα πρότυπα πολυστυρολίου διαλύονται με επισταμένη ανάμειξη στο επιλεγμένο εκλυστικό μέσον. Κατά την παρασκευή των διαλυμάτων πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι οδηγίες του κατασκευαστή.

Οι συγκεντρώσεις των επιλεγμένων προτύπων εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, π.χ. από τον όγκο έγχυσης, το ιξώδες του διαλύματος και την ευαισθησία του αναλυτικού ανιχνευτή. Ο μέγιστος όγκος έγχυσης πρέπει να προσαρμόζεται στο μήκος της στήλης για να αποφεύγεται τυχόν υπερφόρτιση.

Οι συνήθεις όγκοι έγχυσης για αναλυτικούς διαχωρισμούς με GPC και στήλη 30 cm x 7,8 mm, είναι κανονικά μεταξύ 40 και 100 μλ. Είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και μεγαλύτεροι όγκοι, αυτοί όμως δεν πρέπει να υπερβαίνουν τα 250 μλ. Πριν από τη διακρίβωση της στήλης πρέπει να προσδιορίζεται ποιά είναι η άριστη σχέση μεταξύ του όγκου έγχυσης και της συγκεντρώσεως.

#### 1.6.2 Παρασκευή του διαλύματος του δείγματος

Για την παρασκευή των διαλυμάτων του δείγματος ισχύουν κατ' αρχήν οι ίδιες απαιτήσεις. Το δείγμα διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη, π.χ. τετραϋδροφουράνιο (THF), με προσεκτική ανακίνηση. Σε καμία περίπτωση δεν θα πρέπει να διαλύεται με χρήση λουτρού υπερήχων. Εφόσον απαιτείται, το διάλυμα του δείγματος καθαρίζεται μέσω φίλτρου μεμβράνης με μέγεθος πόρων μεταξύ 0,2 και 2 μm.

Εάν υπάρχουν αδιάλυτα σωματίδια, αυτό πρέπει να αναγράφεται στην τελική έκθεση γιατί αυτά μπορεί να οφείλονται σε κλάσματα υψηλού μοριακού βάρους. Για τον προσδιορισμό του κατά βάρος ποσοστού των αδιάλυτων σωματιδίων θα πρέπει να χρησιμοποιείται μία κατάλληλη μέθοδος. Τα διαλύματα θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μέσα σε 24 ώρες.

#### 1.6.3 Διόρθωση για να ληφθεί υπόψη η ύπαρξη προσθέτων και προσμειξέων

Συνήθως είναι αναγκαίο να γίνεται διόρθωση της περιεκτικότητας σε κλάσματα με  $M < 1000$  προκειμένου να ληφθεί υπόψη η παρουσία μη πολυμερών ειδικών συστατικών (π.χ. προσμειξείς και/ή πρόσθετα), εκτός κι αν η μετρούμενη περιεκτικότητα είναι ήδη  $< 1\%$ . Αυτό γίνεται με άμεση ανάλυση του διαλύματος του πολυμερούς ή του εκλούσματος GPC.

Στις περιπτώσεις όπου το έκλουσμα, μετά τη διέλευση από τη στήλη, είναι πολύ αραιό για να μπορέσει να γίνει περαιτέρω προσδιορισμός, τότε αυτό πρέπει να συμπυκνώνεται. Μπορεί επίσης να χρειάζεται το έκλουσμα να εξατμιστεί μέχρι ξηρού και να επαναδιαλυθεί. Η συμπύκνωση του εκλούσματος πρέπει να γίνεται υπό συνθήκες που να διασφαλίζουν ότι δεν πρόκειται να υπάρξει καμία αλλαγή στο έκλουσμα. Η κατεργασία του εκλούσματος μετά το στάδιο της GPC εξαρτάται από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό.

#### 1.6.4 Συσκευές

Η συσκευή GPC συμπεριλαμβάνει τα ακόλουθα:

- δοχείο διαλύτη
- απαερωτής (όπου χρειάζεται)
- αντλία
- αποσβεστήρας παλμών (όπου χρειάζεται)
- σύστημα εγχύσεως
- στήλες χρωματογραφίας
- ανιχνευτής
- ροόμετρο (όπου χρειάζεται)
- καταγραφέας-επεξεργαστής δεδομένων
- δοχείο αποβλήτων

Πρέπει να διασφαλίζεται ότι το σύστημα GPC είναι αδρανές έναντι των χρησιμοποιούμενων διαλυτών (π.χ. χρησιμοποιώντας χαλύβδινα τριχοειδή για το διαλύτη THF).

#### 1.6.5 Έγχυση και σύστημα παροχής διαλύτη

Ορισμένος όγκος του διαλύματος του δείγματος φέρεται στη στήλη χρησιμοποιώντας είτε αυτόματο δειγματολήπτη είτε με τα χέρια σε μία επακριβώς καθορισμένη ζώνη. Εάν η εργασία γίνεται με τα χέρια, πρέπει να αποφεύγεται κάθε απότομο τράβηγμα ή πίεση του εμβόλου της σύριγγας γιατί κάτι τέτοιο μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στη μετρούμενη κατανομή μοριακών βαρών. Το σύστημα παροχής του διαλύτη θα πρέπει, όσο το δυνατόν, να μην επηρεάζεται θεωρητικά από παλμούς με τη βοήθεια ενός αποσβεστήρα παλμών. Η ταχύτητα ροής είναι της τάξης του 1 ml/min.

### 1.6.6 Στήλη

Η αναγνώριση του πολυμερούς γίνεται, ανάλογα με το δείγμα, είτε με μία απλή στήλη είτε με περισσότερες από μία στήλες συνδεδεμένες διαδοχικά. Στο εμπόριο υπάρχουν διαθέσιμα αρκετά πορώδη για στήλες υλικά με καθορισμένες ιδιότητες (π.χ. μέγεθος πόρων, όρια αποκλεισμού). Η επιλογή της πηκτής διαχωρισμού ή του μήκους της στήλης εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του δείγματος (υδροδυναμικός όγκος, κατανομή μοριακών βαρών) όσο και από τις ειδικές συνθήκες για το διαχωρισμό όπως ο διαλύτης, η θερμοκρασία και η ταχύτητα ροής (1)(2)(3).

### 1.6.7 Θεωρητικές πλάκες

Η στήλη ή ο συνδυασμός των στηλών που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό πρέπει να χαρακτηρίζονται από τον αριθμό των θεωρητικών πλακών. Αυτό σημαίνει ότι στην περίπτωση όπου ως διαλύτης εκλούσεως χρησιμοποιείται THF, θα πρέπει να γίνεται φόρτιση στήλης γνωστού μήκους με διάλυμα αιθυλοβενζολίου ή άλλου κατάλληλου μη πολικού διαλελυμένου σώματος. Ο αριθμός των θεωρητικών πλακών δίδεται από την ακόλουθη εξίσωση:

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

όπου,

$N$  είναι ο αριθμός των θεωρητικών πλακών,

$V_e$  είναι ο όγκος εκλούσεως στο ανώτατο σημείο της κορυφής

$W$  είναι το πλάτος της γραμμής βάσεως της κορυφής

$W_{1/2}$  είναι το πλάτος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους της

### 1.6.8 Ικανότητα διαχωρισμού

Εκτός από τον αριθμό των θεωρητικών πλακών, που είναι ένα μέγεθος που προσδιορίζει το εύρος της ζώνης, ένα μέρος εξαρτάται και από την ικανότητα διαχωρισμού, μέγεθος που προσδιορίζεται από το βαθμό κλίσεως της καμπύλης διακριβώσεως. Η ικανότητα διαχωρισμού μίας στήλης βρίσκεται από την ακόλουθη σχέση:

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

όπου,

$V_{e,Mx}$  είναι ο όγκος εκλούσεως για πολυστυρόλιο με μοριακό βάρος  $M_x$

$V_{e,(10Mx)}$  είναι ο όγκος εκλούσεως για πολυστυρόλιο με δεκαπλάσιο μοριακό βάρος.

Η αναλυτική ικανότητα του συστήματος ορίζεται συνήθως ως εξής:

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

όπου,

$V_{e1}$ ,  $V_{e2}$  είναι οι όγκοι εκλούσεως των δύο προτύπων πολυστυρολίου στο μέγιστο της κορυφής,

$W_1$ ,  $W_2$  είναι τα πλάτη της κορυφής στη γραμμή βάσεως

$M_1$ ,  $M_2$  είναι τα μοριακά βάρη στο μέγιστο της κορυφής (που πρέπει να διαφέρουν κατά ένα συντελεστή 10)

Η τιμή  $R$  για το σύστημα στηλών θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 1,7 (4).

#### 1.6.9 Διαλύτες

Όλοι οι διαλύτες πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας (για το THF απαιτείται καθαρότητα 99,5%). Το δοχείο του διαλύτη (το οποίο, εφόσον χρειάζεται, πρέπει να είναι σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου) πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο για τη διακρίβωση της στήλης και την ανάλυση αρκετών δειγμάτων. Ο διαλύτης πρέπει να απαριώνεται πριν μεταφερθεί στη στήλη μέσω της αντλίας.

#### 1.6.10 Έλεγχος θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία των κρίσιμων εσωτερικών εξαρτημάτων (βρόγχος εγχύσεως, στήλες, ανιχνευτής και σωληνώσεις) θα πρέπει να είναι σταθερή και κατάλληλη για τον επιλεγέντα διαλύτη.

#### 1.6.11 Ανιχνευτής

Σκοπός του ανιχνευτή είναι να καταγράφει ποσοτικώς τη συγκέντρωση του δείγματος που εκλούζεται από τη στήλη. Για να αποφεύγεται άσκοπη διεύρυνση των κορυφών, ο όγκος της κυψελίδας του ανιχνευτή πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Η τιμή του όγκου δεν θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 10 μl εκτός από την περίπτωση ανιχνευτών διάχυσης του φωτός και ιζώδους. Για την ανίχνευση χρησιμοποιείται συνήθως διαφορική διαθλασιμετρία. Εντούτοις, εφόσον το επιβάλλουν οι συγκεκριμένες ιδιότητες του δείγματος ή του διαλύτη εκλούσεως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι τύποι ανιχνευτών, π.χ. UV/VIS, IR, ανιχνευτές ιζώδους, κλπ.

## 2. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΑΞΗ ΕΚΘΕΣΗΣ

### 2.1 ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Για τα λεπτομερή κριτήρια αξιολόγησης καθώς επίσης και τις απαιτήσεις που σχετίζονται με τη συλλογή και επεξεργασία των δεδομένων, θα πρέπει να γίνεται αναφορά στο πρότυπο DIN (1).

Για κάθε δείγμα πρέπει να πραγματοποιούνται δύο ανεξάρτητα πειράματα και να γίνονται επιμέρους αναλύσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις, παίζει σημαντικό ρόλο το να λαμβάνονται επίσης μετρήσεις και από τυφλά τα οποία έχουν υποβληθεί σε κατεργασία υπό τις ίδιες συνθήκες με εκείνες του δείγματος.

Είναι αναγκαίο να αναφέρεται ρητώς ότι οι μετρούμενες τιμές είναι σχετικές τιμές ισοδύναμες με τα μοριακά βάρη του χρησιμοποιούμενου προτύπου.

Μετά τον προσδιορισμό των όγκων κατακράτησης ή των χρόνων κατακράτησης (διορθωμένων πιθανόν με βάση ένα εσωτερικό πρότυπο), κατασκευάζεται γραφική παράσταση των τιμών  $\log M_p$  ( $M_p$  είναι τα ανώτατα σημεία των κορυφών των προτύπων διακριβώσεως) συναρτήσει μίας από τις ποσότητες αυτές. Για κάθε δεκάδα μοριακών βαρών απαιτούνται τουλάχιστον δύο σημεία διακριβώσεως ενώ, για τη συνολική καμπύλη, απαιτούνται τουλάχιστον πέντε σημεία μετρήσεως, σημεία που θα πρέπει να καλύπτουν το εκτιμώμενο μοριακό βάρος του δείγματος. Το προς τα χαμηλά μοριακά βάρη ακραίο σημείο της καμπύλης διακριβώσεως ορίζεται από n-εξυλο βενζόλιο ή άλλη κατάλληλη μη πολική διαλελυμένη ουσία. Προσδιορίζεται το τμήμα της καμπύλης που αντιστοιχεί σε μοριακά βάρη κάτω του 1000 και διορθώνεται κατάλληλα ώστε να ληφθούν υπόψη τα πρόσθετα και οι προσμείξεις. Οι καμπύλες εκλούσεως αξιολογούνται εν γένει με επεξεργασία ηλεκτρονικών δεδομένων. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται δια χειρός ψηφιοποίηση, μπορεί κανείς να κάνει χρήση του ASTM D 3536-91 (3).

Αν στη στήλη κατακρατηθεί τυχόν αδιάλυτο πολυμερές, το μοριακό του βάρος είναι πιθανόν να είναι υψηλότερο από εκείνο του διαλυτού κλάσματος και εάν δεν ληφθεί υπόψη αυτό μπορεί να οδηγήσει σε υπερεκτίμηση της περιεκτικότητας σε κλάσματα χαμηλού μοριακού βάρους. Οδηγίες για τη διόρθωση της περιεκτικότητας σε κλάσματα χαμηλού μοριακού βάρους προκειμένου να ληφθεί υπόψη τυχόν αδιάλυτο πολυμερές δίδονται στο παράρτημα.

Η καμπύλη κατανομής πρέπει να παρέχεται με τη μορφή πίνακα ή εικόνας (διαφορική συχνότητα ή αθροιστικά ποσοστά συναρτήσει του  $\log M$ ). Στη γραφική παράσταση, μία δεκάδα μοριακών βαρών θα πρέπει κανονικά να αντιστοιχεί σε πλάτος περίπου 4 cm ενώ το μέγιστο της κορυφής θα πρέπει να είναι σε ύψος περίπου 8 cm. Στην περίπτωση ολοκληρωμένων καμπυλών κατανομής η διαφορά στην τεταγμένη μεταξύ 0 και 100% θα πρέπει να είναι περίπου 10 cm.

### 2.2 ΕΚΘΕΣΗ ΔΟΚΙΜΗΣ

Στην έκθεση δοκιμής πρέπει να περιλαμβάνονται οι ακόλουθες πληροφορίες:

- 2.2.1 **Υπό δοκιμή ουσία:**
- Υπάρχοντα στοιχεία για την υπό δοκιμή ουσία (ταυτότητα, πρόσθετα, προσμείξεις);
  - Περιγραφή της κατεργασίας του δείγματος, παρατηρήσεις, προβλήματα.
- 2.2.2 **Εξοπλισμός:**
- Περιέκτης εκλουστικού μέσου, αδρανές αέριο, απαερίωση του εκλουστικού μέσου, σύσταση του εκλουστικού μέσου, προσμείξεις;
  - Αντλία, αποσβεστήρας παλμών, σύστημα εγχύσεως;
  - Στήλες διαχωρισμού (κατασκευαστής, όλα τα σχετικά με τα χαρακτηριστικά των στηλών όπως μέγεθος πόρων, είδος υλικού διαχωρισμού, κλπ, αριθμός, μήκος και σειρά των χρησιμοποιούμενων στηλών);
  - Αριθμός των θεωρητικών πλακών της στήλης (ή συνδυασμού), ικανότητα διαχωρισμού (αναλυτική ικανότητα του συστήματος);
  - Πληροφορίες για τη συμμετρία των κορυφών;
  - Θερμοκρασία στηλών, τρόπος ελέγχου της θερμοκρασίας;
  - Ανιχνευτής ( αρχή μετρήσεως, τύπος, όγκος κυψελίδος);
  - Ροόμετρο, εφόσον χρησιμοποιείται (κατασκευαστής, αρχή μετρήσεως);
  - Σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας δεδομένων (υλικό και λογισμικό).
- 2.2.3 **Διακρίβωση του συστήματος:**
- Λεπτομερής περιγραφή της μεθόδου που χρησιμοποιείται για τη χάραξη της καμπύλης διακρίβωσης;
  - Πληροφορίες για τα κριτήρια ποιότητας της μεθόδου (π.χ. συντελεστής συσχέτισης άθροισμα σφαλμάτων τετραγώνων, κλπ);
  - Στοιχεία σχετικά με κάθε περίπτωση παρέκτασης, υποθέσεων και προσεγγίσεων που έγιναν κατά την πειραματική διαδικασία και την αξιολόγηση και επεξεργασία δεδομένων;
  - Κάθε μέτρηση που χρησιμοποιείται για τη χάραξη της καμπύλης διακρίβωσης πρέπει να τεκμηριώνεται σε ένα πίνακα που να περιλαμβάνει τα ακόλουθα στοιχεία για κάθε σημείο διακρίβωσης:
    - Ονομασία του δείγματος
    - Παρασκευαστή του δείγματος
    - Χαρακτηριστικές τιμές των προτύπων  $M_p$ ,  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_w/M_n$ , όπως δίδονται από τον κατασκευαστή ή λαμβάνονται από διαδοχικές μετρήσεις, μαζί με λεπτομέρειες για τη μέθοδο προσδιορισμού
    - Ογκο εγχύσεως και συγκέντρωση εγχύσεως
    - Τιμή  $M_p$  που χρησιμοποιείται για τη διακρίβωση
    - Ογκο εκλούσεως ή διορθωμένο χρόνο κατακράτησης που μετράται στα ανώτατα σημεία των κορυφών
    - $M_p$  που υπολογίζεται στο ανώτατο σημείο της κορυφής
    - Ποσοστιαίο σφάλμα της υπολογιζόμενης τιμής  $M_p$  και της τιμής διακρίβωσης.
- 2.2.4 **Πληροφορίες για την περιεκτικότητα σε χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερές**
- περιγραφή των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση και του τρόπου με τον οποίο διεξήχθησαν τα πειράματα;
  - πληροφορίες σχετικά με το ποσοστό των χαμηλού μοριακού βάρους κλασμάτων (w/w) σε σχέση με το συνολικό δείγμα;
  - πληροφορίες για τυχόν προσμείξεις, πρόσθετα και άλλες μη πολυμερείς ουσίες ως ποσοστό κατά βάρος του συνολικού δείγματος;
- 2.2.5 **Αξιολόγηση:**
- Αξιολόγηση με βάση το χρόνο: μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για να διασφαλιστεί η απαιτούμενη αναπαραγωγιμότητα (μέθοδος διόρθωσης, εσωτερικό πρότυπο, κλπ);

- Πληροφορίες για το εάν η αξιολόγηση πραγματοποιήθηκε με βάση τον όγκο εκλούσεως ή το χρόνο κατακράτησης;
- Πληροφορίες σχετικά με τα όρια της αξιολόγησης εάν μία κορυφή δεν αναλύεται πλήρως;
- Περιγραφή μεθόδων αμβλύσεως, εάν χρησιμοποιήθηκαν;
- Διαδικασία παρασκευής και προκατεργασίας του δείγματος;
- Η παρουσία αδιάλυτων σωματιδίων, εάν υπήρχαν;
- Όγκος εγχύσεως (μl) και συγκέντρωση εγχύσεως (mg/ml);
- Παρατηρήσεις που δείχνουν επιδράσεις που οδηγούν σε αποκλίσεις από το θεωρητικό προφίλ GPC;
- Λεπτομερή περιγραφή κάθε τροποποίησης των διαδικασιών δοκιμής;
- Λεπτομέρειες για τις περιοχές σφαλμάτων;
- Κάθε άλλη πληροφορία και παρατήρηση σχετικά με την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

### 3. ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

- (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.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΧΑΜΗΛΟΥ

#### ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΛΟΓΩ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΑΔΙΑΛΥΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

Όταν σε ένα δείγμα υπάρχει αδιάλυτο πολυμερές, το γεγονός αυτό απολήγει σε απώλεια μάζας κατά τη διάρκεια της ανάλυσης GPC. Το αδιάλυτο πολυμερές κατακρατείται ανεπίστρεπτα στη στήλη ή στο φίλτρο του δείγματος ενώ το διαλυτό τμήμα του δείγματος διέρχεται διαμέσου της στήλης. Στην περίπτωση όπου μπορεί να εκτιμηθεί ή να μετρηθεί η διαφορική αύξηση ( $dn/dc$ ) του δείκτη διαθλάσεως του πολυμερούς, μπορούμε να εκτιμήσουμε την απωλεσθείσα μάζα δείγματος στη στήλη. Στην περίπτωση αυτή, προβαίνουμε σε διόρθωση χρησιμοποιώντας μία εξωτερική διακρίβωση με πρότυπα υλικά γνωστής συγκεντρώσεως και  $dn/dc$  για τη διακρίβωση της απόκρισης του διαθλασιμέτρου. Στο παράδειγμα που ακολουθεί, χρησιμοποιείται πρότυπο πολυ (μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (pMMA).

Στην εξωτερική διακρίβωση για την ανάλυση ακρυλικών πολυμερών, αναλύεται με GPC ένα πρότυπο pMMA γνωστής συγκεντρώσεως σε τετραϋδροφουράνιο και τα προκύπτοντα δεδομένα χρησιμοποιούνται για την εύρεση της σταθεράς του διαθλασιμέτρου σύμφωνα με την εξίσωση:

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

όπου:

K είναι η σταθερά διαθλασιμέτρου (σε microvolt.second/ml)

R είναι η απόκριση του προτύπου pMMA (σε microvolt.second)

C είναι η συγκέντρωση του προτύπου pMMA (σε mg/ml)

V είναι ο όγκος εγχύσεως (σε ml) και

$dn/dc$  είναι η διαφορική αύξηση του δείκτη διαθλάσεως για το pMMA σε τετραϋδροφουράνιο (σε ml/mg)

Τα δεδομένα που ακολουθούν αποτελούν συνήθη δεδομένα για ένα πρότυπο pMMA

$$R = 2937891$$

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

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

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

Η προκύπτουσα για το K τιμή  $3,05 \times 10^{11}$  χρησιμοποιείται κατόπιν για τον υπολογισμό της θεωρητικής απόκρισης του ανιχνευτή εφόσον μέσω του ανιχνευτή έχει εκλουστεί το 100% του εγχυθέντος πολυμερούς

## A.20. ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΔΙΑΛΥΣΕΩΣ/ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΝΕΡΟ

### 1. ΜΕΘΟΔΟΣ

Η περιγραφόμενη μέθοδος αποτελεί αντιγραφή της αναθεωρημένης έκδοσης του OECD TG 120 (1997). Περισσότερες τεχνικές πληροφορίες δίδονται στην παραπομπή (1).

#### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για ορισμένα πολυμερή, όπως τα πολυμερή γαλακτώματος, πριν να χρησιμοποιηθεί η παρακάτω περιγραφόμενη μέθοδος μπορεί να χρειάζεται κάποια αρχική προκαταρκτική εργασία. Η μέθοδος δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε υγρά πολυμερή και σε πολυμερή που αντιδρούν με το νερό υπό τις συνθήκες της δοκιμής.

Όταν η μέθοδος δεν είναι δυνατή ή πρακτικά εφαρμόσιμη, ή συμπεριφορά διαλύσεως/εκχύλισης μπορεί να μελετηθεί με άλλες μεθόδους. Στις περιπτώσεις αυτές, θα πρέπει να δίδονται πλήρεις λεπτομέρειες και αιτιολόγηση της χρησιμοποιούμενης μεθόδου.

#### 1.2 ΟΥΣΙΕΣ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Καμία

#### 1.3 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΔΟΚΙΜΗΣ

Η συμπεριφορά διαλύσεως/εκχύλισης των πολυμερών σε υδατικό μέσον προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της σφαιρικής φιάλης (βλ. Α.6 Υδατοδιαλυτότητα, Μέθοδος σφαιρικής φιάλης) με τις τροποποιήσεις που περιγράφονται παρακάτω.

#### 1.4 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

Κανένα

#### 1.5 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΔΟΚΙΜΗΣ

##### 1.5.1 Εξοπλισμός

Για τη μέθοδο απαιτείται ο παρακάτω εξοπλισμός:

- συσκευή κονιορτοποίησης π.χ. Αλεστικό μηχάνημα για την παραγωγή σωματιδίων γνωστού μεγέθους
- συσκευή ανακίνησης με δυνατότητα ελέγχου της θερμοκρασίας
- σύστημα με φίλτρο μεμβράνης
- κατάλληλος αναλυτικός εξοπλισμός
- τυποποιημένα κόσκινα

##### 1.5.2 Παρασκευή δείγματος

Κατ' αρχή πρέπει να λαμβάνεται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα με μέγεθος σωματιδίων μεταξύ 0,125 και 0,25 mm χρησιμοποιώντας κατάλληλα κόσκινα. Για τη σταθερότητα του δείγματος ή για τη διαδικασία αλέσεως μπορεί να απαιτείται ψύξη. Υλικά ελαστικής φύσεως μπορούν να αλέθονται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (1).

Εάν δεν μπορεί να ληφθεί το απαιτούμενο σε μέγεθος σωματιδίων κλάσμα, θα πρέπει να γίνεται όσο το δυνατόν μεγαλύτερη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και να αναφέρεται στην έκθεση το αποτέλεσμα. Στην έκθεση πρέπει να αναφέρεται και ο τρόπος με τον οποίο το αλεσθέν δείγμα αποθηκεύθηκε πριν από τη δοκιμή.

### 1.5.3

#### **Διαδικασία**

Σε τρεις φιάλες με γυάλινα πώματα ζυγίζεται σε κάθε μία από ένα δείγμα των 10 g της υπο δοκιμή ουσίας και σε κάθε φιάλη προστίθενται 1000 ml νερό. Εάν ο χειρισμός μίας τέτοιας ποσότητας 10 g πολυμερούς είναι πρακτικός αδύνατος, θα πρέπει να χρησιμοποιείται η αμέσως επόμενη δυνατή μεγαλύτερη ποσότητα και να προσαρμόζεται ανάλογα ο όγκος του νερού.

Οι φιάλες πωματίζονται ερμητικά και στη συνέχεια ανακινούνται στους 20 °C. Θα πρέπει να χρησιμοποιείται συσκευή ανακίνησης ή ανάδευσης που να μπορεί να λειτουργεί σε σταθερή θερμοκρασία. Μετά 24 ώρες, το περιεχόμενο κάθε φιάλης φυγοκεντρείται ή διηθείται και προσδιορίζεται η συγκέντρωση του πολυμερούς στη διαυγή υδατική φάση με μία κατάλληλη αναλυτική μέθοδο. Εάν δεν υπάρχουν κατάλληλες αναλυτικές μέθοδοι για την υδατική φάση, η συνολική διαλυτότητα/εκχυλισιμότητα μπορεί να εκτιμηθεί από το ξηρό βάρος του υπολείμματος του φίλτρου ή του φυγοκεντρημένου ιζήματος.

Συνήθως, είναι αναγκαίο να γίνεται ξεχωριστός ποσοτικός προσδιορισμός των προσμείξεων και προσθέτων αφενός και του χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερούς αφετέρου. Στην περίπτωση σταθμικού προσδιορισμού, σημαντικό ρόλο παίζει επίσης να εκτελείται και ένα λευκό πείραμα χωρίς υπο δοκιμή ουσία για να υπολογίζονται τα υπολείμματα που προέρχονται από την πειραματική διαδικασία.

Η συμπεριφορά διαλύσεως/εκχύλισης των πολυμερών στο νερό στους 37 °C σε pH 2 και pH 9 μπορεί να προσδιοριστεί όπως περιγράφηκε για την διεξαγωγή του πειράματος στους 20 °C. Οι τιμές του pH μπορούν να επιτευχθούν με την προσθήκη είτε κατάλληλων ρυθμιστικών διαλυμάτων είτε με κατάλληλα οξέα ή βάσεις όπως το υδροχλωρικό οξύ, το οξικό οξύ, υδροξείδιο του νατρίου ή καλίου αναλυτική καθαρότητας ή με NH<sub>3</sub>.

Ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο ανάλυσης, θα πρέπει να εκτελούνται μία ή δύο δοκιμές. Όταν για το πολυμερές υπάρχουν διαθέσιμες επαρκώς εξειδικευμένες μέθοδοι για την άμεση ανάλυση της υδατικής φάσης, αρκεί συνήθως μία δοκιμή όπως περιγράφεται παραπάνω. Εντούτοις, όταν δεν υπάρχουν διαθέσιμες τέτοιες μέθοδοι και ο προσδιορισμός της συμπεριφοράς διαλύσεως/εκχύλισης του πολυμερούς περιορίζεται σε έμμεση ανάλυση με προσδιορισμό μόνον της συνολικής περιεκτικότητας του υδατικού εκχυλίσματος σε οργανικό άνθρακα (TOC), θα πρέπει να διεξάγεται και μία πρόσθετη δοκιμή. Η πρόσθετη αυτή δοκιμή θα πρέπει επίσης να γίνεται εις τριπλούν, χρησιμοποιώντας υποδεκαπλάσιου μεγέθους δείγματα πολυμερούς και τις ίδιες ποσότητες νερού με εκείνες που χρησιμοποιούνται στην πρώτη δοκιμή.

### 1.5.4

#### **Ανάλυση**

#### 1.5.4.1

##### **Δοκιμή εκτελούμενη με δείγμα ενός μεγέθους**

Για την άμεση ανάλυση του πολυμερούς στην υδατική φάση ενδέχεται να υπάρχουν κάποιες διαθέσιμες μέθοδοι. Εναλλακτικά, μπορεί να εξεταστεί επίσης και η εφαρμογή έμμεσης ανάλυσης του διαλυμένου/εκχυλισμένου πολυμερούς, με τον προσδιορισμό της συνολικής περιεκτικότητας σε διαλυτά μέρη και διόρθωση της τιμής ώστε να ληφθούν υπόψη τα μη πολυμερή συστατικά.

Ανάλυση της υδατικής φάσης για την ανεύρεση της συνολικής περιεκτικότητας σε πολυμερή μπορεί να γίνει:

είτε με μία επαρκώς ευαίσθητη μέθοδο, π.χ.

- προσδιορισμό του TOC με διάσπαση με υπερθειικά ή διχρωμικά για τη λήψη CO<sub>2</sub> και εύρεση στη συνέχεια της περιεκτικότητας με IR ή με χημική νάλυση
- φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) ή την ισοδύναμή της ICP (Inductively Coupled Plasma) για πολυμερή που περιέχουν πυρίτιο ή μέταλλα
- απορρόφηση στο υπεριώδες ή φασματοφθορισμομετρία για αρυλικά πολυμερή
- LC-MS για δείγματα χαμηλού μοριακού βάρους,

είτε με εξάτμιση υπό κενό μέχρι ξηράνσεως του υδατικού εκχυλίσματος και φασματοσκοπική (IR, UV, κλπ) ή AAS/ICP ανάλυση του υπολείμματος.

Εάν δεν είναι πρακτικός δυνατή η ανάλυση της υδατικής φάσης με τον τρόπο αυτό, το υδατικό εκχύλισμα θα πρέπει να εκχυλίζεται με ένα μη αναμείξιμο με το νερό οργανικό διαλύτη π.χ. με κάποιο χλωριωμένο υδρογονάνθρακα. Ο διαλύτης κατόπιν εξατμίζεται και το υπόλειμμα αναλύεται ως ανωτέρω για την εύρεση της περιεκτικότητας του πολυμερούς. Τυχόν συστατικά του υπολείμματος αυτού που ταυτοποιούνται ως προσμείξεις ή πρόσθετα πρέπει να αφαιρούνται προκειμένου να προσδιοριστεί ο βαθμός διαλύσεως/εκχύλισης του ίδιου του πολυμερούς.

Όταν υπάρχουν παρούσες σχετικά μεγάλες ποσότητες τέτοιων υλικών, μπορεί να είναι αναγκαίο το υπόλειμμα να υποβληθεί σε ανάλυση π.χ. με HPLC ή GC για τη διαφοροποίηση των προσμείξεων από το μονομερές και τις εκ του μονομερούς προερχόμενες ουσίες έτσι ώστε να μπορεί να προσδιοριστεί η πραγματική συγκέντρωση του τελευταίου.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να αρκεί απλή εξάτμιση του οργανικού διαλύτη μέχρι ξηρού και ζύγιση του ξηρού υπολείμματος.

#### 1.5.4.2 Δοκιμή εκτελούμενη με δύο διαφορετικά μεγέθη δειγμάτων

Όλα τα υδατικά εκχυλίσματα αναλύονται για TOC.

Εκτελείται σταθμικός προσδιορισμός στο αδιάλυτο/μη εκχυλισθέν μέρος του δείγματος. Εάν, μετά τη φυγοκέντρηση ή τη διήθηση του περιεχομένου κάθε φιάλης, στο τοίχωμα της φιάλης παραμένουν προσκολλημένα υπολείμματα πολυμερούς, η φιάλη θα πρέπει να εκπλύνεται με το διήθημα μέχρις ότου στη φιάλη να μη φαίνεται ίχνος υπολείμματος. Ακολούθως, το διήθημα επαναφυγοκεντρείται ή επαναδιηθείται. Τα υπολείμματα που παραμένουν στο φίλτρο ή στο σωλήνα φυγοκεντρήσεως ξηραίνονται στους 40 °C υπό κενό και ζυγίζονται. Η ξήρανση συνεχίζεται μέχρις επιτεύξεως σταθερού βάρους.

### 2. ΔΕΛΟΜΕΝΑ

#### 2.1 ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΤΕΛΟΥΜΕΝΗ ΜΕ ΔΕΙΓΜΑ ΕΝΟΣ ΜΕΓΕΘΟΥΣ

Θα πρέπει να δίδονται τα επιμέρους αποτελέσματα για κάθε μία από τις τρεις φιάλες και οι μέσες τιμές εκφρασμένες σε μονάδες μάζας κατ' όγκο του διαλύματος (συνήθως mg/l) ή σε μονάδες μάζας κατά μάζα του δείγματος του πολυμερούς (συνήθως mg/g). Επιπλέον, θα πρέπει να δίδεται και η απώλεια βάρους του δείγματος (υπολογιζόμενη ως βάρος του διαλελυμένου σώματος διηρημένο δια του βάρους του αρχικού δείγματος), ενώ θα πρέπει να υπολογίζονται και οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις (ΣΤΑ). Επίσης θα πρέπει να δίδονται επιμέρους στοιχεία αφενός για το σύνολο της ουσίας (πολυμερές+βασικά πρόσθετα, κλπ) και αφετέρου αποκλειστικά και μόνο για το πολυμερές (δηλ. έπειτα από αφαίρεση της συνεισφοράς των προσθέτων αυτών).

#### 2.2 ΔΟΚΙΜΗ ΕΚΤΕΛΟΥΜΕΝΗ ΜΕ ΔΥΟ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Θα πρέπει να δίδονται οι επιμέρους τιμές TOC των υδατικών εκχυλισμάτων των δύο τριπλών πειραμάτων και η μέση τιμή για κάθε πείραμα, εκφρασμένες σε μονάδες μάζας κατ' όγκο του διαλύματος (συνήθως mgC/l), καθώς επίσης και σε μονάδες μάζας ανά μονάδα βάρους του αρχικού δείγματος (συνήθως mgC/g).

Εάν, μεταξύ των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται υπό την υψηλή και χαμηλή αναλογία δείγματος/νερό δεν υπάρχει καμία διαφορά, αυτό μπορεί να σημαίνει ότι εκχυλίστηκαν πράγματι όλα τα εκχυλίσματα συστατικά. Σε μία τέτοια περίπτωση, δεν χρειάζεται κανονικά να πραγματοποιηθεί άμεση ανάλυση.

Θα πρέπει να δίδονται τα επιμέρους βάρη των υπολειμμάτων εκφρασμένα ως εκατοστιαίο ποσοστό των αρχικών βαρών των δειγμάτων, ενώ ανά πείραμα θα πρέπει να υπολογίζεται η μέση τιμή. Οι διαφορές που βρίσκονται μεταξύ 100 και των εκατοστιαίων ποσοστών αντιπροσωπεύουν τα ευρεθέντα ποσοστά διαλυτού και εκχυλίσμου υλικού στο αρχικό δείγμα.

### 3. ΣΥΝΤΑΞΗ ΤΗΣ ΕΚΘΕΣΗΣ

#### 3.1 ΕΚΘΕΣΗ ΔΟΚΙΜΗΣ

Στην έκθεση δοκιμής πρέπει να περιλαμβάνονται οι ακόλουθες πληροφορίες:

##### 3.1.1 Υπό δοκιμή ουσία:

- Υπάρχουσες πληροφορίες για την υπό δοκιμή ουσία (ταυτότητα, πρόσθετα, προσμείξεις, περιεκτικότητα σε πολυμερές χαμηλού μοριακού βάρους).

##### 3.1.2 Πειραματικές συνθήκες:

- Περιγραφή των χρησιμοποιηθεισών διαδικασιών και των πειραματικών συνθηκών;
- Περιγραφή των μεθόδων ανάλυσεως και ανιχνεύσεως.

### 3.1.3 **Αποτελέσματα:**

- Αποτελέσματα διαλυτότητας/εκχυλισιμότητας σε mg/l επιμέρους και μέσες τιμές για τις δοκιμές εκχυλίσεως στα διάφορα διαλύματα, ξεχωριστά για την περιεκτικότητα σε πολυμερές και προσμείξεις, πρόσθετα, κλπ
- Αποτελέσματα διαλυτότητας/εκχυλισιμότητας σε mg/g πολυμερούς
- Τιμές TOC των υδατικών εκχυλισμάτων, βάρος του διαλελυμένου σώματος και υπολογιζόμενα ποσοστά, εφόσον μετρήθηκαν;
- Το pH κάθε δείγματος
- Πληροφορίες για των λευκών δειγμάτων τιμές
- Όπου απαιτείται, αναφορές στη χημική σταθερότητα της υπό δοκιμή ουσίας, τόσο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας δοκιμής όσο και κατά τη διάρκεια της αναλυτικής διαδικασίας
- Κάθε πληροφορία που έχει σημασία για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

## 4. **ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ**

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