

A.9. PUNTO DE INFLAMACIÓN

1. MÉTODO

1.1. INTRODUCCIÓN

Es conveniente disponer de datos preliminares sobre la inflamabilidad de la sustancia antes de proceder al ensayo. Este procedimiento es aplicable a las sustancias líquidas cuyos vapores pueden ser inflamados por fuentes de ignición. Los métodos de ensayo descritos en el presente documento sólo son válidos para los intervalos de punto de inflamación especificados en cada uno de los distintos métodos.

A la hora de seleccionar el método hay que tener en cuenta las posibles reacciones químicas entre la sustancia y el soporte de la muestra.

1.2. DEFINICIONES Y UNIDADES

El punto de inflamación es la temperatura mínima, corregida a una presión de 101,325 kPa, a la cual un líquido desprende vapores, en las condiciones definidas en el método de ensayo, en una cantidad tal que se produzca una mezcla vapor/aire inflamable en el recipiente del ensayo.

Unidad: $C_t = T - 273,15$ (t en C y T en K)

1.3. SUSTANCIAS DE REFERENCIA

No es necesario utilizar sustancias de referencia cada vez que se examina una nueva sustancia. Su principal función es la de servir para comprobar las características del método de vez en cuando y comparar con los resultados obtenidos según otros métodos.

1.4. PRINCIPIO DEL MÉTODO

Se coloca la sustancia en un recipiente de ensayo y se calienta o se enfría hasta la temperatura de ensayo según el procedimiento descrito en cada método concreto. Se hacen pruebas de ignición para observar si la muestra se inflama o no a la temperatura de ensayo.

1.5. CRITERIOS DE CALIDAD

1.5.1. Repetibilidad

La repetibilidad depende del intervalo del punto de inflamación y del método de ensayo utilizado; máximo 2 C.

1.5.2. Sensibilidad

La sensibilidad depende del método de ensayo utilizado.

1.5.3. Especificidad

La especificidad de ciertos métodos de ensayo se limita a algunos intervalos de punto de inflamación y depende de las características de la sustancia (por ejemplo, alta viscosidad).

1.6. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

1.6.1. Preparación

Se coloca una muestra de la sustancia problema en un aparato de ensayo, de conformidad con los puntos 1.6.3.1. y/o 1.6.3.2.

Por seguridad, se recomienda para sustancias energéticas o tóxicas seguir un método que exija una muestra pequeña, alrededor de 2 cm³.

1.6.2. Condiciones del ensayo

Se debe instalar el aparato lejos de corrientes de aire, siempre que esto no suponga ningún problema de seguridad.

1.6.3. Desarrollo del ensayo

1.6.3.1. Método de equilibrio

Véanse las normas ISO 1516, ISO 3680, ISO 1523 e ISO 3679.

1.6.3.2. Métodos de no equilibrio

Aparato Abel:

Véanse las normas BS 2000, parte 170, NF M07-011 y NF T66-009.

Aparato Abel-Pensky:

Véanse las normas EN 57, DIN 51755 primera parte (para temperaturas de 5 a 65 C), DIN 51755 segunda parte (para temperaturas inferiores a 5 C) y NF M07-036.

Aparato Tag:

Véase la norma ASTM D-56.

Aparato Pensky-Martens:

Véanse las normas ISO 2719, EN 11, DIN 51758, ASTM D 93, BS 2000-34 y NF M07-019.

Observaciones:

Cuando el punto de inflamación determinado por un método de no equilibrio del punto 1.6.3.2. tiene los siguientes valores: 0 ± 2 C, 21 ± 2 C o 55 ± 2 C, es conveniente confirmarlo mediante un método de equilibrio utilizando el mismo aparato.

Únicamente se pueden utilizar para la notificación los métodos que puedan dar la temperatura del punto de inflamación.

Para determinar el punto de inflamación de líquidos viscosos (pinturas, gomas, etc.) que contengan disolventes, sólo se pueden utilizar los aparatos y métodos de ensayo que permitan determinar el punto de inflamación de los líquidos viscosos.

Véanse las normas ISO 3679, ISO 3680, ISO 1523 y DIN 53213 primera parte.

2. RESULTADOS

3. INFORME

El informe del ensayo incluirá, a ser posible, la siguiente información:

- especificación precisa de la sustancia (identificación e impurezas),
- descripción del método utilizado, así como cualquier desviación,
- los resultados y cualquier otra información u observación que pueda ser útil para la interpretación de los resultados.

4. BIBLIOGRAFÍA

Ninguna.

A.11. INFLAMABILIDAD (GASES)

1. MÉTODO

1.1. INTRODUCCIÓN

El presente método permite determinar si los gases mezclados con el aire a temperatura (alrededor de 20 C) y presión ambiente son inflamables y, en caso positivo, en qué intervalo de concentraciones. Se exponen a una chispa eléctrica mezclas que contengan concentraciones crecientes de gas problema y se observa si se produce la inflamación.

1.2. DEFINICIONES Y UNIDADES

El intervalo de inflamabilidad es el intervalo de concentración entre los límites de explosión superior e inferior. Los límites de explosión superior e inferior son los límites de concentración del gas inflamable en mezcla con el aire a los que el fuego no se propaga.

1.3. SUSTANCIA DE REFERENCIA

No se especifica.

1.4. PRINCIPIO DEL MÉTODO

Se aumenta gradualmente la concentración del gas en el aire y, en cada etapa, se expone la mezcla a una chispa eléctrica.

1.5. CRITERIOS DE CALIDAD

No se indican.

1.6. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

1.6.1. Equipo

El recipiente de ensayo es un cilindro de cristal de un diámetro interior de al menos 50 mm y una altura mínima de 300 mm, que se pone verticalmente. Los electrodos de ignición distan de 3 a 5 mm uno del otro y están situados a 60 mm del fondo del cilindro. El cilindro está equipado con una válvula para reducir la presión. El aparato debe estar protegido por un blindaje para limitar los daños de una posible explosión.

La fuente de ignición es una chispa inductiva constante de 0,5 segundos de duración, producida por un transformador de alta tensión con una tensión de salida de 10 a 15 kV (la potencia máxima es de 300 W). En la referencia (2) se describe un ejemplo de equipo adecuado.

1.6.2. Condiciones del ensayo

El ensayo debe efectuarse a temperatura ambiente (alrededor de 20 C).

1.6.3. Desarrollo del ensayo

Mediante bombas dosificadoras se llena el cilindro de cristal con una mezcla de aire y gas de concentración conocida. Se hace saltar una chispa en esta mezcla y se observa si se desprende una llama de la fuente de ignición y se propaga independientemente. Se irá aumentando la concentración de gas en un 1 % de volumen cada vez, hasta que se produzca la inflamación descrita anteriormente.

Si la estructura química del gas indica que debe ser ininflamable y puede calcularse la composición de la mezcla estequiométrica con el aire, sólo será necesario someter a ensayo, en etapas del 1 %, mezclas que estén en el intervalo entre el 10 % por debajo y el 10 % por arriba de la composición estequiométrica.

2. RESULTADOS

La propagación de la llama constituye el único dato válido para la determinación de esta propiedad.

3. INFORME

El informe del ensayo incluirá, a ser posible, la siguiente información:

- especificación precisa de la sustancia (identificación e impurezas),
- descripción del aparato utilizado, mencionando las dimensiones,
- temperatura en el momento del ensayo,
- concentraciones de ensayo, así como los resultados obtenidos,
- resultado del ensayo: gas no inflamable o fácilmente inflamable,
- si se ha llegado a la conclusión de que el gas no es inflamable, se debe indicar el intervalo de concentraciones que se ha sometido a ensayo en etapas del 1 %,
- cualquier información u observación que pueda ser útil para la interpretación de los resultados.

4. BIBLIOGRAFÍA

- (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 y H. Schacke. «Entwicklung einer Standard-Apparatur zur Messung von Explosionsgrenzen». Chem.-Ing.-Tech., 1984, vol. 56, 126-127.

A.13. PROPIEDADES PIROFÓRICAS DE SÓLIDOS Y LÍQUIDOS

1. MÉTODO

1.1. INTRODUCCIÓN

El procedimiento del ensayo es aplicable a las sustancias sólidas y líquidas que pueden inflamarse espontáneamente poco tiempo después de haber entrado en contacto con el aire a temperatura ambiente (alrededor de 20 C).

Este método de ensayo no puede aplicarse a las sustancias que tienen que exponerse al aire durante varias horas o días a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas antes de inflamarse.

1.2. DEFINICIONES Y UNIDADES

Se considera que una sustancia tiene propiedades pirofóricas si, en las condiciones descritas en 1.6, se inflama o se carboniza.

También puede ser necesario estudiar la autoinflamabilidad de líquidos según el método A.15 Temperatura de autoinflamación (líquidos y gases).

1.3. SUSTANCIAS DE REFERENCIA

No se especifican.

1.4. PRINCIPIO DEL MÉTODO

Se añade la sustancia, sea sólida o líquida, a un soporte inerte y se pone en contacto con el aire a temperatura ambiente durante un período de cinco minutos. Si las sustancias líquidas no se inflaman, entonces se absorben en papel de filtro y se exponen al aire a temperatura ambiente (alrededor de 20 C) durante cinco minutos. Si un sólido o líquido se inflama, o un líquido inflama o carboniza a un papel de filtro, entonces se considera que la sustancia es pirofórica.

1.5. CRITERIOS DE CALIDAD

Repetibilidad: debido a la importancia en relación con la seguridad, un solo resultado positivo será suficiente para considerar que la sustancia es pirofórica.

1.6. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE ENSAYO

1.6.1. Equipo

Llenar una cubeta de porcelana de unos 10 cm de diámetro con una capa de tierra de infusorios, de unos 5 mm de espesor, a temperatura ambiente (alrededor de 20 C).

Observaciones:

La tierra de infusorios, o cualquier otra sustancia inerte equivalente que se obtenga fácilmente, se tomará como representativa de suelo sobre el que pudiera esparcirse la sustancia en caso de accidente.

El papel de filtro seco es necesario para el ensayo de los líquidos que no se inflaman en contacto con el aire cuando están unidos a un soporte inerte.

1.6.2. Realización del ensayo

a) Sólidos pulverulentos

Se vierte 1 o 2 cm³ de la sustancia problema, desde una altura de alrededor de 1 m, sobre una superficie no combustible y se observa si la sustancia se inflama durante la caída o durante los primeros cinco minutos después de depositarse.

El ensayo se realiza seis veces, salvo que se produzca ignición.

b) Líquidos

Se vierten 5 cm³ del líquido problema en la cubeta de porcelana preparada y se observa si la sustancia se inflama en un tiempo de cinco minutos.

Si no se observa inflamación durante estos seis ensayos, hay que realizar los siguientes ensayos: Con una jeringuilla se ponen 0,5 ml de la sustancia en un papel de filtro dentado y se observa si se produce inflamación o carbonización del papel de filtro en el plazo de cinco minutos desde la adición del líquido. El ensayo se realiza tres veces, salvo que se produzca inflamación o carbonización.

2. RESULTADOS

2.1. TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

El ensayo puede interrumpirse tan pronto como se obtenga un resultado positivo en cualquiera de las pruebas.

2.2. EVALUACIÓN

Una sustancia se considera pirofórica si se inflama en el plazo de cinco minutos cuando se añade a un soporte inerte y se expone al aire, o bien cuando la sustancia líquida carboniza o inflama un papel de filtro en el plazo de cinco minutos desde que se pone en contacto con éste y se expone al aire.

3. INFORME

El informe del ensayo incluirá, a ser posible, la siguiente información:

- especificación precisa de la sustancia (identificación e impurezas),
- resultado del ensayo,
- cualquier observación complementaria que sea útil para la interpretación de los resultados.

4. BIBLIOGRAFÍA

(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, Naciones Unidas, Nueva York.

A.15. TEMPERATURA DE AUTOINFLAMACIÓN (LÍQUIDOS Y GASES)

1. MÉTODO

1.1. INTRODUCCIÓN

No deben someterse a este ensayo las sustancias explosivas ni las que empiecen a arder espontáneamente en contacto con el aire a temperatura ambiente. El procedimiento de ensayo es aplicable a gases, líquidos y vapores que, en presencia de aire, puedan inflamarse por el contacto con una superficie caliente.

La temperatura de autoinflamación puede reducirse considerablemente por la presencia de impurezas catalíticas, por el material de la superficie o por un mayor volumen del recipiente de ensayo.

1.2. DEFINICIONES Y UNIDADES

El grado de autoinflamabilidad se expresa en términos de temperatura de autoinflamación. La temperatura de autoinflamación es la temperatura más baja a la que se inflama la sustancia problema, en presencia del aire y en las condiciones definidas por el método de ensayo.

1.3. SUSTANCIAS DE REFERENCIA

Las sustancias de referencia se citan en las normas (véase el punto 1.6.3.). Sirven fundamentalmente para comprobar las características del método de vez en cuando y para poder comparar con los resultados obtenidos según otros métodos.

1.4. PRINCIPIO DEL MÉTODO

El método determina la temperatura mínima de la superficie interna de un recinto que provoca la inflamación de un gas, vapor o líquido inyectado en el recinto.

1.5. CRITERIOS DE CALIDAD

La repetibilidad varía según el intervalo de temperatura de autoinflamación y el método de ensayo utilizado.

La sensibilidad y la especificidad dependen del método de ensayo utilizado.

1.6. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

1.6.1. Equipo

El equipo se describe en el método que se indica en el punto 1.6.3.

1.6.2. Condiciones del ensayo

Se somete a ensayo una muestra de la sustancia problema según el método indicado en el punto

1.6.3. Desarrollo del ensayo

Véanse las normas CEI-79-4, DIN 51794, ASTM-E 659-78, BS 4056 y NF T 20-037.

2. RESULTADOS

Registrar la temperatura de ensayo, la presión atmosférica, la cantidad de muestra utilizada y el intervalo de tiempo que transcurre hasta que se produce la inflamación.

3. INFORME

El informe del ensayo incluirá, a ser posible, la siguiente información:

- especificación precisa de la sustancia (identificación e impurezas),
- cantidad de muestra utilizada, presión atmosférica,

- equipo utilizado,
- resultados de las medidas (temperaturas de ensayo, resultados relativos a la inflamación, intervalos de tiempo correspondientes),
- cualquier observación complementaria que pueda ser útil para la interpretación de los resultados.

4. BIBLIOGRAFÍA

Ninguna.

A.18. PESO MOLECULAR PROMEDIO EN NÚMERO

Y DISTRIBUCIÓN DE LOS PESOS MOLECULARES DE LOS POLÍMEROS

1. MÉTODO

Este método de cromatografía de permeación sobre gel (CPG) es copia de las directrices TG 118 de la OCDE (1996). Los principios fundamentales y demás información técnica se dan en la referencia (1).

1.1 INTRODUCCIÓN

La gran diversidad de las propiedades de los polímeros impide describir un único método que fije precisamente las condiciones de separación y de evaluación que cubran todas las eventualidades y particularidades que se producen en la separación de los polímeros. En particular, es frecuente que los polímeros complejos no puedan someterse a la CPG. En este caso, puede determinarse el peso molecular diferentemente (véase el Anexo). Deberán entonces indicarse todos los datos y la justificación del método utilizado.

El método descrito aquí se basa en la norma DIN 55672 (1). Se encontrará en esta norma DIN información precisa sobre la manera de llevar a cabo las pruebas y de evaluar los datos. Cuando sea indispensable introducir modificaciones de las condiciones experimentales, estos cambios deberán justificarse. Se podrán utilizar otras normas con las debidas referencias. El método descrito utiliza para la calibración muestras de poliestireno de polidispersidad conocida y puede ser necesario modificarlo para adaptarlo a algunos polímeros como, p. ej., los polímeros solubles en el agua o ramificados de cadena larga.

1.2 DEFINICIONES Y UNIDADES

El peso molecular *medio* en número M_n y el peso molecular *medio* en peso M_w se determinan con las siguientes ecuaciones:

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

donde

H_i es el nivel de la señal del detector a partir de la línea de base para el volumen de retención V_i ,

M_i es el peso molecular de la fracción polimérica de volumen de retención V_i , y

n es el número de puntos de medición.

La amplitud de la distribución de los pesos moleculares, que caracteriza la dispersidad del sistema, viene dada por la relación M_w / M_n .

1.3 SUSTANCIAS DE REFERENCIA

Como la CPG es un método relativo, es necesario efectuar una calibración. Para eso, se utilizan normalmente patrones de poliestireno de distribución estrecha y estructura lineal cuyos pesos moleculares medios M_n y M_w se conocen, así como su distribución de pesos moleculares. La curva de calibración sólo puede servir para determinar el peso molecular de la muestra desconocida si las condiciones de separación de la muestra y de los patrones se han seleccionado de manera idéntica.

Una relación determinanda entre el peso molecular y el volumen de elución sólo es válida en las condiciones específicas de una experiencia particular. Estas condiciones son, sobre todo, la temperatura, el disolvente (o la mezcla de disolventes), las condiciones de la cromatografía y la columna o sistema de columnas de separación.

Los pesos moleculares de la muestra, determinados de esta manera, son valores relativos y se describen como "pesos moleculares equivalentes de poliestireno". En otros términos, según las diferencias estructurales y químicas entre la muestra y los patrones, los pesos moleculares pueden más o menos desviarse de los valores absolutos. Si se recurre a otros patrones como, por ejemplo, de polietilenglicol, de polióxido de etileno, de polimetacrilato de metilo, de poliácido acrílico, se explicará esta elección.

1.4 PRINCIPIOS DEL MÉTODO DE ENSAYO

La distribución de pesos moleculares de la muestra y los pesos moleculares medios (M_n , M_w) pueden determinarse por CPG. La CPG es una cromatografía líquida particular en la cual la muestra se separa según los volúmenes hidrodinámicos de sus componentes. (2).

La separación se efectúa mientras que la muestra pasa por una columna rellena de un material poroso, normalmente un gel orgánico. Las moléculas pequeñas consiguen penetrar en los poros, mientras que las gruesas quedan excluidas. El recorrido de las moléculas grandes es, pues, más corto y se eluyen antes. Las moléculas de tamaño medio penetran en algunos poros y se eluyen posteriormente. Las moléculas más pequeñas, con un radio hidrodinámico medio más pequeño que los poros del gel, pueden penetrar en todos ellos y se eluyen al final.

En una situación ideal, la separación depende completamente del tamaño de las distintas moléculas, pero en la práctica es difícil evitar la interferencia al menos de algunos efectos de absorción. La situación empeora en caso de relleno irregular de la columna o de volúmenes muertos (2).

Se procede a la detección basándose, p. ej., en el índice de refracción o en la absorción UV para llegar a una curva de distribución simple. Sin embargo, para precisar sobre la curva valores efectivos de los pesos moleculares, es necesario calibrar la columna haciendo pasar polímeros de peso molecular conocido y, a ser posible, de estructura globalmente idéntica, p. ej., diversos patrones de poliestireno. Resulta de manera característica una curva de Gauss, a veces distorsionada por una pequeña cola hacia el lado de los pesos moleculares bajos; el eje vertical indica la cantidad, en peso, de las especies de distintos pesos moleculares eluidas, y el eje horizontal el logaritmo del peso molecular.

1.5 CRITERIOS DE CALIDAD

La repetibilidad (desviación típica relativa: RSD) del volumen de elución deberá sobrepasar el 0,3%. La repetibilidad requerida del análisis estará garantizada por corrección mediante patrón interno si se evalúa un cromatograma en función del tiempo y no corresponde al criterio previamente mencionado (1). Las polidispersidades dependen de los pesos moleculares de los patrones. En el caso de los patrones de poliestireno, los valores característicos son:

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

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

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

(M_p es el peso molecular del patrón en el máximo del pico)

1.6 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE ENSAYO

1.6.1 Preparación de las soluciones patrón de poliestireno

Se disuelven los patrones de poliestireno mezclándolos cuidadosamente con el eluyente elegido. Se tendrán en cuenta las recomendaciones del fabricante para la preparación de las soluciones.

Las concentraciones de los patrones elegidos dependen de distintos factores como, p. ej., el volumen de inyección, la viscosidad de la solución y la sensibilidad del detector analítico. El volumen máximo de inyección debe adaptarse a la longitud de la columna, con el fin de evitar las sobrecargas. Generalmente, los volúmenes inyectados para las separaciones analíticas por CPG en una columna de 30 cm x 7,8 mm se sitúan entre 40 y 100 μ l. Es posible utilizar volúmenes mayores, pero no deben sobrepasar los 250 μ l. La relación óptima entre el volumen de inyección y la concentración debe determinarse antes de la calibración efectiva de la columna.

1.6.2 Preparación de la solución de muestra

En principio, las mismas exigencias se aplican a la preparación de las soluciones de muestras. La muestra se disuelve en un disolvente conveniente como, p. ej., tetrahidrofurano (THF), agitando con cuidado. No debe nunca disolverse en baño de ultrasonidos. En caso necesario, la solución de muestra se purifica con un filtro de membrana cuyo tamaño de poro se sitúa entre 0,2 y 2 μm .

Debe señalarse en el informe final la presencia de partículas no disueltas, puesto que puede tratarse de sustancias de elevado peso molecular. Se utilizará un método conveniente para determinar el porcentaje en peso de partículas no disueltas. Las disoluciones se utilizarán en el plazo de 24 horas.

1.6.3 Equipo

- depósito de disolvente
- desgasificador (en su caso)
- bomba
- amortiguador de pulsaciones (en su caso)
- sistema de inyección
- columnas de cromatografía
- detector
- caudalímetro (en su caso)
- conjunto de registro-tratamiento de los datos
- receptáculo de residuos

Es necesario garantizar que el sistema de CPG es inerte respecto a los disolventes utilizados (p. ej., utilizando capilares de acero para el disolvente THF).

1.6.4 Sistema de inyección y de distribución del disolvente

Un volumen definido de la solución de muestra se pasa a la columna con ayuda de un muestreador automático o bien manualmente, en una zona estrictamente definida. La liberación o la depresión manual demasiado rápida del émbolo de la jeringuilla pueden causar modificaciones en la distribución de pesos moleculares observada. El sistema de distribución del disolvente deberá, en la medida de lo posible, estar libre de pulsaciones, y lo ideal es que incluya un amortiguador de pulsaciones. El caudal es del orden de 1 ml / min.

1.6.5 Columna

Según la muestra, el polímero se caracterizará con ayuda de una columna simple o de varias columnas conectadas en secuencia. Está disponible en el comercio diverso material para columnas porosas, de propiedades definidas (p. ej., tamaño de poro, límites de exclusión). La elección del gel de separación o de la longitud de la columna depende tanto de las propiedades de la muestra (volúmenes hidrodinámicos, distribución de los pesos moleculares) como de las condiciones específicas de la separación, como el disolvente, la temperatura y el caudal (1) (2) (3).

1.6.6 Platos teóricos

La columna (o la combinación de columnas) utilizada para la separación debe caracterizarse por el número de platos teóricos. En el caso de tomar el THF como disolvente de elución, es necesario cargar una solución de etilbenceno u *otro* soluto homopolar adecuado en una columna de longitud conocida. El número de platos teóricos viene dado por la siguiente ecuación:

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

donde

N es el número de platos teóricos

V_e es el volumen de elución en el máximo del pico

W es la anchura del pico en la línea de base

$W_{1/2}$ es la anchura del pico a la mitad de la altura

1.6.7 Capacidad de separación

Además del número de platos teóricos, cantidad que determina la anchura de la banda, la capacidad de separación desempeña también un papel y está determinada por la pendiente de la curva de calibración. La capacidad de separación de una columna viene dada por la siguiente relación:

$$\frac{V_{e,Mx} - V_{e,(10Mx)}}{\text{cross sectional area of the column}} \geq 6.0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \right]$$

donde

$V_{e,Mx}$ es el volumen de elución de un poliestireno de peso molecular M_x

$V_{e,(10Mx)}$ es el volumen de elución de un poliestireno de peso molecular diez veces superior.

La resolución del sistema se define generalmente del siguiente modo:

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

donde

V_{e1} , V_{e2} son los volúmenes de elución de los dos patrones de poliestireno en el máximo del pico

W_1 , W_2 son las anchuras de los picos en la línea de base

M_1 , M_2 son los pesos moleculares en el máximo del pico (deberían diferir en un factor de 10)

El valor R del sistema de columna debería sobrepasar 1,7 (4).

1.6.8 Disolvente

Todos los disolventes deben ser de gran pureza (para el THF, se exigirá una pureza del 99,5%). El depósito de disolvente (en caso necesario, en una atmósfera de gas inerte) debe ser suficientemente grande para la calibración de la columna y varios análisis de muestras. El disolvente debe desgasificarse antes de su transporte a la columna por la bomba.

1.6.9 Ajuste de la temperatura

La temperatura de los componentes internos esenciales (circuito de inyección, columnas, detector y conducciones) será constante y en coherencia con la elección del disolvente.

1.6.10 Detector

El detector tiene por objeto registrar cuantitativamente la concentración de muestra eluida de la columna. Para evitar el ensanchamiento inútil de los picos, el volumen de la célula del detector debe ser lo más bajo posible. No debería exceder de 10 μl excepto en caso de detectores de dispersión de luz y de viscosidad. La detección se hace generalmente por refractometría diferencial. Sin embargo, si alguna propiedad de la muestra o del disolvente de elución lo impone, se puede recurrir a otros tipos de detectores, como p. ej., detectores de UV /visible, IR, viscosidad, etc.

2. RESULTADOS E INFORMES

2.1 RESULTADOS

Hay que remitirse a la norma DIN (1) respecto al detalle de los criterios de evaluación así como para los imperativos relativos a la recogida y tratamiento de los datos.

De cada muestra, deben realizarse dos experiencias independientes, que será necesario analizar separadamente.

M_n , M_w , M_w/M_n y M_p deben establecerse en cada medición. Es necesario indicar explícitamente que los valores medidos son valores relativos equivalentes a los pesos moleculares de los patrones utilizados.

Después de la determinación de los volúmenes de retención o del tiempo de retención (eventualmente corregidos con ayuda de un patrón interno), los valores $\log M_p$ (M_p es el máximo del pico del patrón de calibración) se representan gráficamente en función de una de esas cantidades. Serán necesarios al menos dos puntos de calibración por década de pesos moleculares y al menos cinco puntos de medida para la curva entera, que debe cubrir el peso molecular estimado de la muestra. El peso molecular más bajo de la curva de calibración se define por el n-hexilbenceno u otro soluto homopolar adecuado. La media en número y la media en peso de los pesos moleculares se determinan generalmente por tratamiento informático de los datos, sobre la base de las fórmulas de la sección 1.2. En caso de digitalización manual, se puede consultar el documento ASTM D 3536-91 (3).

La curva de distribución debe darse en forma de cuadro o de gráfico (frecuencia diferencial o porcentajes de las sumas frente al $\log M$). Para la representación gráfica, una década de pesos moleculares debería normalmente ocupar unos 4 cm de anchura y el máximo del pico debería encontrarse a unos 8 cm de altura. En el caso de curvas de distribución integral, la diferencia de ordenadas entre 0 y 100 % debería ser de cerca de 10 cm.

2.2 INFORME DEL ENSAYO

El informe del ensayo debe contener la siguiente información:

2.2.1 Sustancia de ensayo:

- información existente sobre la sustancia de ensayo (identidad, aditivos, impurezas);
- descripción del tratamiento de la muestra, observaciones, problemas.

2.2.2 Equipo:

- depósito de eluyente, gas inerte, desgasificación del eluyente, composición del eluyente, impurezas;
- bomba, amortiguador de pulsaciones, sistema de inyección;
- columnas de separación (fabricante, toda la información sobre las características de las columnas como tamaño del poro, naturaleza del material de separación, etc., número, longitud y orden de las columnas utilizadas);
- número de platos teóricos de la columna (o combinación), capacidad de separación (resolución del sistema);
- información sobre la simetría de los picos;
- temperatura de la columna, naturaleza del ajuste de la temperatura;
- detector (principio de medida, volumen de la célula);
- caudalímetro si se utiliza (fabricante, principio de medida);
- sistema de registro y tratamiento de los datos (material y programas informáticos).

2.2.3 Calibración del sistema:

- descripción precisa del método empleado para construir la curva de calibración;
- información sobre los criterios de calidad de este método (p. ej., coeficiente de correlación, suma de cuadrados de error, etc);
- explicaciones sobre todas las extrapolaciones, hipótesis y aproximaciones hechas durante el procedimiento experimental y la evaluación y tratamiento de los datos;
- todas las medidas utilizadas para construir la curva de calibración deben precisarse en un cuadro que incluya la información siguiente de cada punto de calibración:

- nombre de la muestra
- fabricante de la muestra
- valores característicos de los patrones M_p , M_n , M_w , M_w/M_n , proporcionados por el fabricante o derivados de medidas posteriores, junto con precisiones sobre el método de determinación
- volumen y concentración de inyección
- valor de M_p utilizado para la calibración
- volumen de elución o tiempo de retención corregido medido en los máximos de los picos
- M_p calculado en el máximo de los picos
- error porcentual del M_p calculado y del valor de calibración.

2.2.4 **Evaluación:**

- evaluación en función del tiempo: métodos utilizados para garantizar la reproducibilidad requerida (método de corrección, patrón interno, etc);
- información sobre si la evaluación se ha realizado basándose en el volumen de elución o en el tiempo de retención
- información sobre los límites de la evaluación si no se analiza completamente un pico;
- descripción de los métodos de suavizado, si se utilizan;
- procedimientos de preparación y de tratamiento preliminar de la muestra;
- posible presencia de partículas no disueltas;
- volumen de inyección (μl) y concentración de inyección (mg / ml);
- observaciones sobre los efectos que llevan a divergencias en relación con el perfil ideal de la CPG;
- descripción detallada de todas las modificaciones de los procedimientos de ensayo;
- precisiones sobre las gamas de errores;
- toda la información y observaciones pertinentes para la interpretación de los resultados.

3. **BIBLIOGRAFÍA**

- (1) DIN 55672 (1995) Gelpermeationschromatographie (CPG) 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.

ANEXO

EJEMPLOS DE OTROS MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO

EN NÚMERO (M_n) DE LOS POLÍMEROS

La cromatografía por permeación sobre gel (CPG) es el método de elección para determinar M_n , en particular cuando se dispone de un conjunto de patrones que tienen una estructura comparable a la del polímero. Sin embargo, cuando surgen dificultades prácticas en la utilización de la CPG o si se espera por adelantado que la sustancia no cumpla algún criterio M_n reglamentario (y que exija confirmación) existen otros métodos, por ejemplo:

1. Utilización de las propiedades coligativas

- 1.1 **Ebulloscopia / crioscopia:** ponen en juego la medida de la subida del punto de ebullición (ebulloscopia) o del descenso del punto de congelación (crioscopia) de un disolvente, cuando se añade el polímero. El método se basa en el hecho de que el efecto del polímero disuelto sobre el punto de ebullición /congelación del líquido depende del peso molecular del polímero (1) (2).

Aplicabilidad, $M_n < 20.000$.

- 1.2 **Descenso de la presión de vapor:** pone en juego la medida de la presión de vapor de un líquido de referencia determinado antes y después de la adición de cantidades conocidas de polímero (1) (2).

Aplicabilidad, $M_n < 20.000$ (teóricamente; sin embargo, en la práctica, su valor es limitado)

- 1.3 **Osmometría de membrana:** se basa en el principio de la ósmosis, es decir, la tendencia natural de las moléculas de disolvente a *travesar* una membrana semipermeable desde una solución diluida hacia una solución concentrada para llegar al equilibrio. En el ensayo, la solución diluida tiene una concentración cero, mientras que la solución concentrada contiene el polímero. El efecto del paso del disolvente a través de la membrana causa un diferencial de presión que depende de la concentración y del peso molecular del polímero (1) (3) (4).

Aplicabilidad, M_n entre 20.000 y 200.000.

- 1.4 **Osmometría en fase de vapor:** compara la velocidad de evaporación de un aerosol de disolvente puro con al menos tres aerosoles que contienen el polímero a distintas concentraciones (1) (5) (6).

Aplicabilidad, $M_n < 20.000$.

2. Análisis de grupos terminales

Para utilizar este método, es necesario conocer al mismo tiempo la estructura global del polímero y la naturaleza de los grupos terminales de las cadenas (que debe ser distinguible del esqueleto principal por, p. ej., RMN o valoración / derivación). La determinación de la concentración molecular de los grupos terminales presentes en el polímero permite determinar un valor del peso molecular (7) (8) (9).

Aplicabilidad, M_n hasta 50.000 (con fiabilidad decreciente).

REFERENCIAS

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

A.19. CONTENIDO DE SUSTANCIAS DE BAJO PESO MOLECULAR EN LOS POLÍMEROS

1. MÉTODO

Este método de cromatografía de permeación sobre gel (CPG) es copia de las directrices TG 119 de la OCDE (1996). Los principios fundamentales y demás información técnica se dan en la referencia (1).

1.1 INTRODUCCIÓN

La gran diversidad de las propiedades de los polímeros impide describir un único método que fije precisamente las condiciones de separación y de evaluación que cubran todas las eventualidades y particularidades que se producen en la separación de los polímeros. En particular, es frecuente que los polímeros complejos no puedan someterse a la CPG. En este caso, puede determinarse el peso molecular diferentemente (véase el Anexo). Deberán entonces indicarse todos los datos y la justificación del método utilizado.

El método descrito aquí se basa en la norma DIN 55672 (1). Se encontrará en esta norma DIN información precisa sobre la manera de llevar a cabo las pruebas y de evaluar los datos. Cuando sea indispensable introducir modificaciones de las condiciones experimentales, estos cambios deberán justificarse. Se podrán utilizar otras normas con las debidas referencias. El método descrito utiliza para la calibración muestras de poliestireno de polidispersidad conocida y puede ser necesario modificarlo para adaptarlo a algunos polímeros como, p. ej., los polímeros solubles en el agua o ramificados de cadena larga.

1.2 DEFINICIONES Y UNIDADES

Un peso molecular bajo se define arbitrariamente como un peso molecular por debajo de 1.000 dalton.

El peso molecular *medio* en número M_n y el peso molecular *medio* en peso M_w se determinan con las siguientes ecuaciones:

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

donde

H_i es el nivel de la señal del detector a partir de la línea de base para el volumen de retención V_i ,

M_i es el peso molecular de la fracción polimérica de volumen de retención V_i , y

n es el número de puntos de medición.

La amplitud de la distribución de los pesos moleculares, que caracteriza la dispersidad del sistema, viene dada por la relación M_w / M_n .

1.3 SUSTANCIAS DE REFERENCIA

Como la CPG es un método relativo, es necesario efectuar una calibración. Para eso, se utilizan normalmente patrones de poliestireno de distribución estrecha y estructura lineal cuyos pesos moleculares medios M_n y M_w se conocen, así como su distribución de pesos moleculares. La curva de calibración sólo puede servir para determinar el peso molecular de la muestra desconocida si las condiciones de separación de la muestra y de los patrones se han seleccionado de manera idéntica.

Una relación determinada entre el peso molecular y el volumen de elución sólo es válida en las condiciones específicas de una experiencia particular. Estas condiciones son, sobre todo, la temperatura, el disolvente (o la mezcla de disolventes), las condiciones de la cromatografía y la columna o sistema de columnas de separación.

Los pesos moleculares de la muestra, determinados de esta manera, son valores relativos y se describen como "pesos moleculares equivalentes de poliestireno". En otros términos, según las diferencias estructurales y químicas entre la muestra y los patrones, los pesos moleculares pueden más o menos desviarse de los valores absolutos. Si se recurre a otros patrones como, por ejemplo, de polietilenglicol, de polióxido de etileno, de polimetacrilato de metilo, de poliácido acrílico, se explicará esta elección.

1.4 PRINCIPIOS DEL MÉTODO DE ENSAYO

La distribución del peso molecular de la muestra y los pesos moleculares medios (M_n , M_w) pueden determinarse por CPG. La CPG es una cromatografía líquida particular en la cual la muestra se separa según los volúmenes hidrodinámicos de sus componentes. (2).

La separación se efectúa mientras que la muestra pasa por una columna rellena de un material poroso, normalmente un gel orgánico. Las moléculas pequeñas consiguen penetrar en los poros, mientras que las gruesas quedan excluidas. El recorrido de las moléculas grandes es, pues, más corto y se eluyen antes. Las moléculas de tamaño medio penetran en algunos poros y se eluyen posteriormente. Las moléculas más pequeñas, con un radio hidrodinámico medio más pequeño que los poros del gel, pueden penetrar en todos ellos y se eluyen al final.

En una situación ideal, la separación depende completamente del tamaño de las distintas moléculas, pero en la práctica es difícil evitar la interferencia al menos de algunos efectos de absorción. La situación empeora en caso de relleno irregular de la columna o de volúmenes muertos (2).

Se procede a la detección basándose, p. ej., en el índice de refracción o en la absorción UV para llegar a una curva de distribución simple. Sin embargo, para precisar sobre la curva valores efectivos de los pesos moleculares, es necesario calibrar la columna haciendo pasar polímeros de peso molecular conocido y, a ser posible, de estructura globalmente idéntica, p. ej., diversos patrones de poliestireno. Resulta de manera característica una curva de Gauss, a veces distorsionada por una pequeña cola hacia el lado de los pesos moleculares bajos; el eje vertical indica la cantidad, en peso, de las especies de distintos pesos moleculares eluidas, y el eje horizontal el logaritmo del peso molecular.

El contenido en sustancias de bajo peso molecular se obtiene de esta curva. El cálculo sólo puede ser preciso si las especies de peso molecular bajo responden del mismo modo, en función del peso, que el polímero en su conjunto.

1.5 CRITERIOS DE CALIDAD

La repetibilidad (desviación típica relativa: RSD) del volumen de elución deberá sobrepasar el 0,3%. La repetibilidad requerida del análisis estará garantizada por corrección mediante patrón interno si se evalúa un cromatograma en función del tiempo y no corresponde al criterio previamente mencionado (1). Las polidispersidades dependen de los pesos moleculares de los patrones. En el caso de los patrones de poliestireno, los valores característicos son:

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

(M_p es el peso molecular del patrón en el máximo del pico)

1.6 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE ENSAYO

1.6.1 Preparación de las soluciones patrón de poliestireno

Se disuelven los patrones de poliestireno mezclándolos cuidadosamente con el eluyente elegido. Se tendrán en cuenta las recomendaciones del fabricante para la preparación de las soluciones.

Las concentraciones de los patrones elegidos dependen de distintos factores como, p. ej., el volumen de inyección, la viscosidad de la solución y la sensibilidad del detector analítico. El volumen máximo de inyección debe adaptarse a la longitud de la columna, con el fin de evitar las sobrecargas.

Generalmente, los volúmenes inyectados para las separaciones analíticas por CPG en una columna de 30 cm x 7,8 mm se sitúan entre 40 y 100 μ l. Es posible utilizar volúmenes mayores, pero no deben sobrepasar 250 μ l. La relación

óptima entre el volumen de inyección y la concentración debe determinarse antes de la calibración efectiva de la columna.

1.6.2 **Preparación de la solución de muestra**

En principio, las mismas exigencias se aplican a la preparación de las soluciones de muestras. La muestra se disuelve en un disolvente conveniente como, p. ej., tetrahidrofurano (THF), agitando con cuidado. No debe nunca disolverse en baño de ultrasonidos. En caso necesario, la solución de muestra se purifica con un filtro de membrana cuyo tamaño de poro se sitúa entre 0,2 y 2 μm .

Debe señalarse en el informe final la presencia de partículas no disueltas, puesto que puede tratarse de sustancias de elevado peso molecular. Se utilizará un método conveniente para determinar el porcentaje en peso de partículas no disueltas. Las disoluciones se utilizarán en el plazo de 24 horas.

1.6.3 **Corrección del contenido en impurezas y aditivos**

Es generalmente necesario proceder a una corrección del contenido de las sustancias de $M < 1000$ para tener en cuenta la contribución de los componentes específicos no poliméricos presentes (p. ej., impurezas o aditivos), salvo si el contenido medido es ya $< 1\%$. Esto se hace mediante el análisis directo de la solución polimérica o del eluido de la CPG.

Cuando el *eluido*, después de su paso a través de la columna, está demasiado diluido para el análisis posterior, hay que concentrarlo. Puede ser necesario evaporarlo hasta estado seco para disolverlo de nuevo a continuación. La concentración del eluido debe hacerse en condiciones que garanticen que no sufre ningún cambio. El tratamiento del *eluido* después de la CPG depende del método analítico utilizado para las determinaciones cuantitativas.

1.6.4 **Equipo**

La CPG exige el siguiente equipo:

- depósito de disolvente
- desgasificador (en su caso)
- bomba
- amortiguador de pulsaciones (en su caso)
- sistema de inyección
- columnas de cromatografía
- detector
- caudalímetro (en su caso)
- conjunto de registro-tratamiento de los datos
- receptáculo de residuos

Es necesario garantizar que el sistema de CPG es inerte respecto a los disolventes utilizados (p. ej., utilizando capilares de acero para el disolvente THF).

1.6.5 **Sistema de inyección y de distribución del disolvente**

Un volumen definido de la solución de muestra se pasa a la columna con ayuda de un muestreador automático o bien manualmente, en una zona estrictamente definida. La liberación o la depresión manual demasiado rápida del émbolo de la jeringuilla pueden causar modificaciones en la distribución de pesos moleculares observada. El sistema de distribución del disolvente deberá, en la medida de lo posible, estar libre de pulsaciones, y lo ideal es que incluya un amortiguador de pulsaciones. El caudal es del orden de 1 ml / min.

1.6.6 Columna

Según la muestra, el polímero se caracterizará con ayuda de una columna simple o de varias columnas conectadas en secuencia. Está disponible en el comercio diverso material para columnas porosas, de propiedades definidas (p. ej., tamaño de poro, límites de exclusión). La elección del gel de separación o de la longitud de la columna depende tanto de las propiedades de la muestra (volúmenes hidrodinámicos, distribución de los pesos moleculares) como de las condiciones específicas de la separación, como el disolvente, la temperatura y el caudal (1) (2) (3).

1.6.7 Platos teóricos

La columna (o la combinación de columnas) utilizada para la separación debe caracterizarse por el número de platos teóricos. En el caso de tomar el THF como disolvente de elución, es necesario cargar una solución de etilbenceno u otro soluto homopolar adecuado en una columna de longitud conocida. El número de platos teóricos viene dado por la siguiente ecuación:

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

donde

N es el número de platos teóricos

V_e es el volumen de elución en el máximo del pico

W es la anchura del pico en la línea de base

$W_{1/2}$ es la anchura del pico a la mitad de la altura

1.6.8 Capacidad de separación

Además del número de platos teóricos, cantidad que determina la anchura de la banda, la capacidad de separación desempeña también un papel y está determinada por la pendiente de la curva de calibración. La capacidad de separación de una columna viene dada por la siguiente relación:

$$\frac{V_{e, M_x} - V_{e, (10M_x)}}{\text{superficie de la sección transversal de la columna}} \geq 6.0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \right]$$

donde

V_{e, M_x} es el volumen de elución de un poliestireno de peso molecular M_x

$V_{e, (10M_x)}$ es el volumen de elución de un poliestireno de peso molecular diez veces superior.

La resolución del sistema se define generalmente del siguiente modo:

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

donde

V_{e1} , V_{e2} son los volúmenes de elución de los dos patrones de poliestireno en el máximo del pico

W_1 , W_2 son las anchuras de los picos en la línea de base

M_1 , M_2 son los pesos moleculares en el máximo del pico (deberían diferir en un factor de 10)

El valor R del sistema de columna debería sobrepasar 1,7 (4).

1.6.9 **Disolvente**

Todos los disolventes deben ser de gran pureza (para el THF, se exigirá una pureza del 99,5%). El depósito de disolvente (en caso necesario, en una atmósfera de gas inerte) debe ser suficientemente grande para la calibración de la columna y varios análisis de muestras. El disolvente debe desgasificarse antes de su transporte a la columna por la bomba.

1.6.10 **Ajuste de la temperatura**

La temperatura de los componentes internos esenciales (circuito de inyección, columnas, detector y conducciones) será constante y en coherencia con la elección del disolvente.

1.6.11 **Detector**

El detector tiene por objeto registrar cuantitativamente la concentración de muestra eluida de la columna. Para evitar el ensanchamiento inútil de los picos, el volumen de la célula del detector debe ser lo más bajo posible. No debería exceder de 10 μ l excepto en caso de detectores de dispersión de luz y de viscosidad. La detección se hace generalmente por refractometría diferencial. Sin embargo, si alguna propiedad de la muestra o del disolvente de elución lo impone, se puede recurrir a otros tipos de detectores, como p. ej., detectores de UV /visible, IR, viscosidad, etc.

2. **RESULTADOS E INFORMES**

2.1 **DATOS**

Hay que remitirse a la norma DIN (1) respecto al detalle de los criterios de evaluación así como para los imperativos relativos a la recogida y tratamiento de los datos.

De cada muestra deben realizarse dos experiencias independientes, que se analizarán separadamente. En todos los casos, es absolutamente necesario determinar también los datos procedentes de controles tratados en las mismas condiciones que la muestra.

Es necesario indicar explícitamente que los valores medidos son valores relativos equivalentes a los pesos moleculares del patrón utilizado.

Después de la determinación de los volúmenes de retención o del tiempo de retención (eventualmente corregidos con ayuda de un patrón interno), los valores $\log M_p$ (M_p es el máximo del pico del patrón de calibración) se representan gráficamente en función de una de estas cantidades. Son necesarios al menos dos puntos de calibración por década de pesos moleculares y cinco puntos de medida al menos para la curva entera, que debe cubrir el peso molecular estimado de la muestra. El peso molecular más bajo de la curva de calibración se define con n-hexilbenceno u otro soluto homopolar adecuado. La porción de la curva que corresponde a los pesos moleculares inferiores a 1.000 se determina y se corrige según sea necesario en función de las impurezas y aditivos. Las curvas de elución se evalúan generalmente por tratamiento informático de los datos. Si se procede a una digitalización manual, se puede consultar el documento ASTM D 3536-91 (3).

Si se retiene cualquier polímero insoluble en la columna, su peso molecular será probablemente superior al de la fracción soluble y, si no se tiene en cuenta, conducirá a sobrestimar el contenido en pesos moleculares bajos. El Anexo propone principios de corrección del contenido en pesos moleculares bajos en función de los polímeros insolubles.

La curva de distribución debe darse en forma de cuadro o de gráfico (frecuencia diferencial o porcentajes de las sumas frente al $\log M$). Para la representación gráfica, una década de pesos moleculares debería normalmente ocupar unos 4 cm de anchura y el máximo del pico debería encontrarse a unos 8 cm de altura. En el caso de curvas de distribución integral, la diferencia de ordenadas entre 0 y 100 % debería ser de cerca de 10 cm.

2.2 **INFORME DEL ENSAYO**

El informe del ensayo debe contener la siguiente información:

2.2.1 **Sustancia de ensayo:**

- información disponible sobre la sustancia de ensayo (identidad, aditivos, impurezas);
- descripción del tratamiento de la muestra, observaciones, problemas.

2.2.2 **Equipo:**

- depósito de eluyente, gas inerte, desgasificación del eluyente, composición del eluyente, impurezas ;
- bomba, amortiguador de pulsaciones, sistema de inyección;
- columnas de separación (fabricante, toda la información sobre las características de las columnas como tamaño del poro, naturaleza del material de separación, etc., número, longitud y orden de las columnas utilizadas;
- número de platos teóricos de la columna (o combinación), capacidad de separación (resolución del sistema);
- información sobre la simetría de los picos;
- temperatura de la columna, naturaleza del ajuste de la temperatura;
- detector (principio de medida, volumen de la célula);
- caudalímetro si se utiliza (fabricante, principio de medida);
- sistema de registro y tratamiento de los datos (material y programas informáticos).

2.2.3 **Calibración del sistema:**

- descripción precisa del método empleado para construir la curva de calibración;
- información sobre los criterios de calidad de este método (p. ej., coeficiente de correlación, suma de los cuadrados de los errores, etc);
- explicaciones sobre todas las extrapolaciones, hipótesis y aproximaciones hechas durante el procedimiento experimental y la evaluación y tratamiento de los datos;
- todas las medidas utilizadas para construir la curva de calibración deben precisarse en un cuadro que incluya la información siguiente de cada punto de calibración:
 - nombre de la muestra
 - fabricante de la muestra
 - valores característicos de los patrones M_p , M_n , M_w , M_w/M_n , proporcionados por el fabricante o derivados de medidas posteriores, junto con precisiones sobre el método de determinación
 - volumen y concentración de inyección
 - valor de M_p utilizado para la calibración
 - volumen de elución o tiempo de retención corregido medido en los máximos de los picos
 - M_p calculado en el máximo del pico
 - error porcentual del M_p calculado y del valor de calibración.

2.2.4 **Información sobre el contenido en polímeros de bajo peso molecular:**

- descripción del método utilizado para el análisis y manera de llevar las experiencias;
- información sobre el porcentaje de contenido en especies de bajo peso molecular (p/p) en relación con la muestra total;
- información sobre las impurezas, aditivos y otras especies no poliméricas en porcentaje en peso en relación con la muestra total.

2.2.5 **Evaluación:**

- evaluación en función del tiempo: métodos utilizados para garantizar la reproducibilidad requerida (método de corrección, patrón interno, etc);
- información sobre si la evaluación se ha realizado basándose en el volumen de elución o en el tiempo de retención;
- información sobre los límites de la evaluación si no se analiza completamente un pico;
- descripción de los métodos de suavizado, si se utilizan;
- procedimientos de preparación y de tratamiento preliminar de la muestra;
- posible presencia de partículas no disueltas;
- volumen de inyección (μl) y concentración de inyección (mg / ml);
- observaciones sobre los efectos que llevan a divergencias en relación con el perfil ideal de la CPG;
- descripción detallada de todas las modificaciones de los procedimientos de ensayo;
- precisiones sobre las gamas de errores;
- toda la información y observaciones pertinentes para la interpretación de los resultados.

3. **BIBLIOGRAFÍA**

- (1) DIN 55672 (1995) Gelpermeationschromatographie (CPG) 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.

ANEXO

ORIENTACIONES PARA LA CORRECCIÓN DEL CONTENIDO EN BAJOS PESOS

MOLECULARES EN PRESENCIA DE POLÍMEROS INSOLUBLES

Cuando está presente en una muestra un polímero insoluble, ocasiona una pérdida de masa durante el análisis por CPG. El polímero insoluble se retiene irreversiblemente en la columna o filtro de la muestra mientras que la porción soluble de la muestra pasa a través de la columna. Cuando puede estimarse o medirse el aumento del índice de refracción (dn/dc) del polímero, se puede estimar la pérdida de masa de la muestra en la columna. En este caso, se procede a una corrección mediante calibración externa con materiales patrón de concentraciones y dn/dc conocidas, para calibrar la respuesta del refractómetro. En el siguiente ejemplo, se utiliza un patrón de poli (metilmetacrilato) (pMMA).

En la calibración externa para el análisis de polímeros acrílicos, se analiza por CPG un patrón de pMMA de concentración conocida en tetrahidrofurano y los datos resultantes sirven para establecer la constante del refractómetro según la ecuación:

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

donde:

K es la constante del refractómetro (en microvoltios . segundos / ml),

R es la respuesta del patrón de pMMA (en microvoltios . segundos),

C es la concentración del patrón de pMMA (en mg / ml),

V es el volumen de inyección (en ml) y

dn/dc es el aumento del índice de refracción del pMMA en tetrahidrofurano (en ml/mg).

El patrón de pMMA presenta los siguientes datos característicos:

$$R = 2937891$$

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

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

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

El valor K resultante, $3,05 \times 10^{11}$, se utiliza entonces para calcular la respuesta teórica del detector si el 100 % del polímero inyectado eluye a través del detector.

A.20. COMPORTAMIENTO DE DISOLUCIÓN/EXTRACCIÓN

DE LOS POLÍMEROS EN EL AGUA

1. MÉTODO

El método descrito es copia de la versión revisada del documento TG 120 de la OCDE(1997). Se encontrará más información técnica en la referencia (1).

1.1 INTRODUCCIÓN

Para algunos polímeros como los polímeros emulsionados, puede ser necesario un trabajo preparatorio antes de que pueda aplicarse el método indicado. El método no es aplicable a los polímeros líquidos ni a los que reaccionan con el agua en las condiciones del ensayo.

Cuando el proceso es poco práctico o inaplicable, el comportamiento de disolución / extracción se puede estudiar por medio de otros métodos. Deberán entonces indicarse los detalles y la justificación del método empleado.

1.2 SUSTANCIAS DE REFERENCIA

Ninguna

1.3 PRINCIPIO DEL MÉTODO DE ENSAYO

El comportamiento de disolución/extracción de los polímeros en medio acuoso se determina con ayuda del método de frasco (véase A.6, Hidrosolubilidad, método de frasco) con las modificaciones siguientes.

1.4 CRITERIOS DE CALIDAD

Ninguno

1.5 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE ENSAYO

1.5.1 **Equipo**

Es necesario el equipo siguiente:

- material de trituración, p. ej., triturador que produzca partículas de tamaño conocido
- agitador, con posibilidad de ajuste de la temperatura
- sistema de filtro de membrana
- equipo analítico adecuado
- tamices normalizados

1.5.2 **Preparación de la muestra**

En primer lugar, una muestra representativa debe reducirse a partículas de tamaño incluido entre 0,125 y 0,25 mm con ayuda de los tamices convenientes. Puede ser necesario enfriar para garantizar la estabilidad de la muestra *o para el proceso de trituración*. Los materiales de carácter gomoso pueden triturarse a la temperatura del nitrógeno líquido (1).

Si no se puede llegar al tamaño de partículas requerido, se intentará reducir el tamaño de las partículas en la medida de lo posible y se indicará el resultado. Es necesario que en el informe se indique cómo se ha conservado antes del ensayo la muestra triturada.

1.5.3 Procedimiento

Se pesan tres muestras de 10 g de sustancia de ensayo en cada uno de los tres frascos equipados de tapones de vidrio; se añaden 1.000 ml de agua a cada uno. Si resulta difícil manipular una cantidad de 10 g de polímero, se utilizará la cantidad inmediata superior que pueda manipularse y se ajustará en consecuencia el volumen de agua.

Los frascos se tapan firmemente y se agitan después a 20°C. El dispositivo utilizado para sacudir o agitar será capaz de funcionar a temperatura constante. Después de 24 h, se centrifuga o filtra el contenido de cada frasco y se determina por un método de análisis conveniente la concentración de polímero en la fase acuosa clara. Si no se dispone de ningún método de análisis adecuado para la fase acuosa, se podrá considerar la solubilidad/extractividad total a partir del peso seco del residuo filtrado o del precipitado centrifugado.

Es generalmente necesario diferenciar cuantitativamente las impurezas y aditivos por una parte, y las especies de bajo peso molecular por otra parte. En caso de determinación gravimétrica, es importante también realizar un ensayo en blanco, sin utilizar la sustancia de ensayo, para poder tener en cuenta los residuos derivados del procedimiento experimental.

El comportamiento de disolución/extracción de los polímeros en el agua a 37°C a pH 2 y pH 9 puede determinarse como se ha descrito para el experimento a 20°C. Los valores de pH pueden obtenerse por adición de amortiguadores convenientes o de ácidos o bases adecuados, como ácido clorhídrico, ácido acético, hidróxido de potasio o de sodio de grado analítico, o NH₃.

Según el método de análisis empleado, se procederá a uno o dos ensayos. Cuando se disponga de métodos suficientemente específicos para un análisis directo en la fase acuosa del componente polimérico, bastará con un ensayo tal como se describe arriba. Sin embargo, cuando no se disponga de tales métodos y la determinación del comportamiento de disolución/extracción del polímero se limite a un análisis indirecto que determina solamente el contenido total en carbono orgánico (COT) del extracto acuoso, será necesario efectuar un segundo ensayo. Éste se realizará también por triplicado, con muestras de polímeros diez veces más pequeñas y las mismas cantidades de agua que en el primer ensayo.

1.5.4 Análisis

1.5.4.1 Ensayo realizado con un único tamaño de muestra

Se dispondrá quizá de métodos de análisis directo de los componentes poliméricos en la fase acuosa. Si no, se podrá considerar también un análisis indirecto de los componentes poliméricos disueltos/extraídos determinando el contenido total de las partes solubles y aportando las correcciones necesarias que tendrán en cuenta los componentes no específicamente poliméricos.

Se puede proceder al análisis del conjunto de las especies poliméricas de la fase acuosa:

con ayuda de un método suficientemente sensible como, p. ej.:

- COT, con digestión por persulfato o bicromato para liberar CO₂, seguida de una estimación por IR o análisis químico;
- Espectrometría de absorción atómica (AAS) o su equivalente de emisión de plasma acoplado por inducción (ICP) para polímeros que contienen silicio o metales;
- Absorción UV o espectrofluorometría para los polímeros arílicos;
- espectrometría de masas con cromatografía líquida (LC-MS) para las muestras de bajo peso molecular;

o por evaporación al vacío hasta estado seco del extracto acuoso y análisis espectroscópico (IR, UV, etc) o análisis AAS / ICP del residuo.

Si el análisis de la fase acuosa como tal no es realizable, el extracto acuoso se someterá a extracción con ayuda de un disolvente orgánico inmiscible con el agua, p. ej., un hidrocarburo clorado. El disolvente se evapora a continuación y el residuo se analiza como se indica arriba para determinar su contenido en el polímero correspondiente. Todos los componentes de este residuo identificados como impurezas o aditivos deben restarse para determinar el grado de disolución/extracción del propio polímero.

Cuando estén presentes cantidades relativamente importantes de estos materiales, puede ser necesario someter los residuos a un análisis por CLAR o CG, p. ej., para diferenciar las impurezas presentes de las especies monoméricas y derivadas de los monómeros, de modo que pueda determinarse el contenido auténtico de estas últimas.

En algunos casos, pueden bastar la simple evaporación del disolvente orgánico hasta el estado seco y el peso del residuo seco.

1.5.4.2 **Ensayo realizado con dos tamaños de muestras diferentes**

El COT se analizará en todos los extractos acuosos.

Se procederá a una determinación por gravimetría de la parte no disuelta/no extraída de la muestra. Si, después de centrifugación o filtrado del contenido de cada frasco, sigue habiendo residuos poliméricos pegados a las paredes de éste, se enjuagará con el filtrado hasta que el frasco quede libre de todos los residuos visibles. Luego se filtrará o se centrifugará de nuevo el filtrado. Los residuos que permanezcan sobre el filtro o en el tubo de centrifugación se secan a 40° C al vacío y se pesan. La operación de secado se prolonga hasta llegar a un peso constante.

2. **RESULTADOS**

2.1 ENSAYO REALIZADO CON UN ÚNICO TAMAÑO DE MUESTRA

Se darán los resultados individuales de cada uno de los tres frascos y los valores medios, expresados en unidades de masa por volumen de solución (normalmente en mg/l) o de masa por masa de muestra de polímero (normalmente en mg/g). Además, se indicará también la pérdida de peso de la muestra (calculada como el peso de soluto dividido por el peso de la muestra inicial). Se calculará la desviación típica relativa (RSD). Se darán cifras individuales de la sustancia total (polímero + aditivos esenciales, etc.) y del polímero solo (es decir, después de sustracción de la participación de estos aditivos).

2.2 ENSAYO REALIZADO CON DOS TAMAÑOS DIFERENTES DE MUESTRAS

Se darán los valores de COT individuales de los extractos acuosos de las dos experiencias por triplicado y el valor medio de cada experiencia, en unidades de masa por volumen de solución (normalmente en mgC/l), así como en unidades de masa por peso de la muestra inicial (normalmente en mgC/g).

Si no hay diferencia entre los resultados con elevada proporción muestra/agua y con baja proporción muestra/agua, se podrá suponer que todos los componentes susceptibles de extraerse se han extraído realmente. En este caso, el análisis directo no sería necesario en principio.

Se darán los pesos individuales de los residuos y se expresarán en porcentaje de los pesos iniciales de las muestras. Las medias se calcularán para cada experiencia. Las diferencias entre 100 y los porcentajes encontrados representan los porcentajes de materiales solubles y extraíbles en la muestra original.

3. **INFORME**

3.1 INFORME DEL ENSAYO

El informe del ensayo debe contener la siguiente información:

3.1.1 **Sustancia de ensayo:**

- información disponible sobre la sustancia de ensayo (identidad, aditivos, impurezas, contenido en especies de bajo peso molecular).

3.1.2 **Condiciones experimentales:**

- descripción de los procedimientos utilizados y de las condiciones experimentales;
- descripción de los métodos de análisis y de detección.

3.1.3

Resultados:

- resultados de solubilidad/extractividad en mg/l; valores individuales y medios para los ensayos de extracción en las distintas soluciones, desglose del contenido en polímeros e impurezas, aditivos, etc.
- resultados de solubilidad/extractividad en mg/g de polímero
- valores de COT de los extractos acuosos, peso del soluto y porcentajes calculados, si se miden
- pH de cada muestra
- información sobre los valores en blanco
- en caso necesario, referencias a la inestabilidad química de la sustancia de ensayo, tanto durante el procedimiento de ensayo como durante los análisis
- toda la información importante para la interpretación de los resultados.

4.

BIBLIOGRAFÍA

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