

A.9. PUNTO D'INFIAMMABILITÀ

1. METODO

1.1. INTRODUZIONE

Prima di procedere all'esecuzione della prova sarà utile disporre di informazioni preliminari sulla infiammabilità della sostanza. Il metodo è applicabile a sostanze liquide i cui vapori possono infiammarsi mediante sorgenti di accensione. I metodi sperimentali elencati in questo testo sono affidabili solo per gli intervalli del punto di infiammabilità specificati nei singoli metodi. Quando si sceglie il metodo da usare, bisogna considerare la possibilità di reazioni chimiche tra la sostanza e il porta campioni.

1.2. DEFINIZIONI E UNITÀ

Il punto di infiammabilità è la temperatura più bassa, corretta alla pressione di 101,325 kPa, alla quale un liquido sviluppa vapori, nelle condizioni definite nel metodo sperimentale, in quantità tali da produrre una miscela vapore/aria infiammabile nel recipiente di prova.

unità: C

$$t = T - 273,15 \text{ (t in C e T in K)}$$

1.3. SOSTANZE DI RIFERIMENTO

Non è necessario utilizzare sostanze di riferimento ogni volta che si esamina una nuova sostanza. Esse servono principalmente per controllare periodicamente la precisione del metodo e per permettere il confronto con risultati ottenuti mediante altri metodi.

1.4. PRINCIPIO DEL METODO

La sostanza viene posta in un recipiente di prova e riscaldata o raffreddata alla temperatura sperimentale secondo la procedura descritta nei singoli metodi sperimentali. Vengono eseguite delle prove di accensione allo scopo di accertare se il campione si infiamma o non si infiamma alla temperatura di prova.

1.5. CRITERI DI QUALITÀ

1.5.1. Ripetibilità

La ripetibilità varia secondo l'intervallo del punto di infiammabilità e secondo il metodo sperimentale usato; massimo 2 C.

1.5.2. Sensibilità

La sensibilità dipende dal metodo sperimentale applicato.

1.5.3. Specificità

La specificità di alcuni metodi sperimentali è limitata a particolari intervalli di punto di infiammabilità e dipende dalle caratteristiche delle sostanze (come ad esempio una elevata viscosità).

1.6. DESCRIZIONE DEL METODO

1.6.1. Preparazioni

Un campione della sostanza in esame viene posto in un apparecchio di prova in conformità a quanto indicato nei punti 1.6.3.1 e/o 1.6.3.2. Per ragioni di sicurezza, si raccomanda di usare un metodo che utilizzi un campione di piccole dimensioni, circa 2 cm³, per le sostanze di elevato contenuto energetico o tossiche.

1.6.2. Condizioni di prova

L'apparecchio, nei limiti in cui ciò sia in linea con le esigenze di sicurezza, deve essere collocato lontano da correnti d'aria.

1.6.3. Esecuzione della prova

1.6.3.1. Metodo dell'equilibrio

Vedi norme ISO 1516, ISO 3680, ISO 1523 e ISO 3679.

1.6.3.2. Metodo basato sul non equilibrio

Apparecchio di Abel:

Vedi norme BS 2000, parte 170, NF M07-011 e NF T66-009.

Apparecchio di Abel-Pensky:

Vedi norme EN 57, DIN 51755 - parte 1 - (per temperature comprese tra 5 C e 65 C) e DIN 51755 - parte 2 - (per temperature al di sotto di 5 C), NF M07-036

Apparecchio di Tag:

Vedi norma ASTM D 56.

Apparecchio di Pensky-Martens:

Vedi norme ISO 2719, EN 11, DIN 51758, ASTM D 93, BS 2000-34 e NF M 07-019.

Osservazioni:

Quando il punto di infiammabilità, determinato mediante un metodo non di equilibrio scelto tra quelli elencati al punto 1.6.3.2, risulta essere pari a 0 ± 2 C, 21 ± 2 C, o 55 ± 2 C, occorre confermarlo con un metodo all'equilibrio, utilizzando la stessa apparecchiatura.

Ai fini della notifica possono applicarsi solo i metodi che forniscono la temperatura del punto di infiammabilità.

Per determinare il punto di infiammabilità di liquidi viscosi (vernici, gomme e prodotti analoghi) contenenti solventi, possono impiegarsi soltanto apparecchiature e metodi di prova adatti alla determinazione del punto di infiammabilità di liquidi viscosi.

Vedi norme ISO 3679, ISO 3680, ISO 1523 e DIN 53213, parte 1.

2. DATI

3. RELAZIONE

La relazione di prova deve, se possibile, includere le seguenti informazioni:

- la descrizione precisa della sostanza (identità e impurezze presenti),
- l'indicazione del metodo impiegato e di eventuali deviazioni da esso,
- i risultati e tutte le osservazioni aggiuntive utili ai fini dell'interpretazione dei risultati.

4. BIBLIOGRAFIA

Nessuna.

A.11. INFIAMMABILITÀ (GAS)

1. METODO

1.1. INTRODUZIONE

Questo metodo permette di determinare se gas miscelati con aria a temperatura ambiente (circa 20 C) e pressione atmosferica sono infiammabili e, in tale caso, in quale intervallo di concentrazioni. Miscele a concentrazioni crescenti del gas in esame con l'aria vengono esposte a una scintilla elettrica e si osserva se ha luogo l'accensione.

1.2. DEFINIZIONE E UNITÀ

L'intervallo d'infiammabilità è l'intervallo di concentrazione compreso fra il limite minimo e il limite massimo di esplosione. I limiti minimo e massimo di esplosione sono quei limiti di concentrazione del gas infiammabile in miscela con l'aria ai quali non si verifica la propagazione della fiamma.

1.3. SOSTANZE DI RIFERIMENTO

Non specificate

1.4. PRINCIPIO DEL METODO

La concentrazione del gas nell'aria viene aumentata gradualmente e ad ogni livello di concentrazione la miscela viene esposta ad una scintilla elettrica.

1.5. CRITERI DI QUALITÀ

Non stabiliti

1.6. DESCRIZIONE DEL METODO

1.6.1. Apparecchiatura

Il recipiente di prova è costituito da un cilindro verticale di vetro con un diametro interno di almeno 50 mm ed una altezza di 300 mm. Gli elettrodi di accensione, separati da una distanza di 3-5 mm, sono collocati 60 mm al di sopra del fondo del cilindro. Il cilindro è provvisto di un'apertura per lo sfogo della pressione. L'apparecchio deve essere schermato in modo da limitare gli eventuali danni dovuti ad esplosione.

Come fonte di accensione si impiega una scintilla ad induzione permanente della durata di 0,5 sec., generata da un trasformatore ad alto voltaggio con una tensione di uscita compresa fra 10 e 15 kV (potenza massima di entrata: 300 W). Un esempio di un apparecchio adatto è descritto nel riferimento bibliografico (2).

1.6.2. Condizioni sperimentali

La prova deve essere eseguita a temperatura ambiente (circa 20 C).

1.6.3. Esecuzione della prova

Usando pompe dosatrici, si introduce nel cilindro di vetro una miscela gas - aria di concentrazione nota. Si fa passare una scintilla attraverso la miscela e si osserva se si stacca o no dalla fonte di accensione una fiamma che si propaga indipendentemente. La concentrazione del gas viene variata per incrementi dell'1 % in volume fino a quando si verifica l'accensione sopra descritta. Se la struttura chimica del gas indica che esso non dovrebbe essere infiammabile e si può calcolare la composizione della miscela stechiometrica con aria, si effettua allora la prova solo su miscele nell'intervallo dal 10 % al di sotto della composizione stechiometrica al 10 % al di sopra di questa composizione in incrementi dell'1 %.

2. DATI

La propagazione della fiamma è l'unico fenomeno significativo per la determinazione di questa proprietà.

3. RELAZIONE

La relazione di prova deve, se possibile, includere le seguenti informazioni:

- la descrizione esatta della sostanza (identità e impurezze presenti),
- la descrizione dell'apparecchiatura utilizzata con l'indicazione delle dimensioni,
- la temperatura alla quale la prova è stata eseguita,
- le diverse concentrazioni impiegate e i risultati ottenuti,
- il risultato della prova: gas non infiammabile o gas facilmente infiammabile,
- se si conclude che il gas non è infiammabile, si deve allora dichiarare l'intervallo di concentrazioni nel quale esso è stato provato in incrementi dell'1 %;
- tutte le informazioni e osservazioni significative per l'interpretazione dei risultati.

4. BIBLIOGRAFIA

(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

A.13. PROPRIETÀ PIROFORICHE DI SOLIDI E LIQUIDI

1. METODO

1.1. INTRODUZIONE

La procedura sperimentale può essere applicata a sostanze solide o liquide che, in piccole quantità, si accendono spontaneamente poco tempo dopo essere venute in contatto con l'aria a temperatura ambiente (circa 20 C).

Questo metodo di prova non considera le sostanze che devono essere esposte all'aria per ore o giorni a temperatura ambiente o a temperature elevate prima che si verifichi l'accensione.

1.2. DEFINIZIONI E UNITÀ

Si considera che una sostanza presenti proprietà piroforiche se si accende o carbonizza nelle condizioni descritte in 1.6. Può anche essere necessario controllare l'autoinfiammabilità dei liquidi usando il metodo A.15 (Temperatura di autoaccensione liquidi e gas).

1.3. SOSTANZE DI RIFERIMENTO

Non specificata.

1.4. PRINCIPIO DEL METODO

La sostanza solida o liquida viene aggiunta ad un veicolo inerte e portata in contatto con aria a temperatura ambiente per un periodo di 5 minuti. Se le sostanze liquide non si accendono, esse vengono assorbite su carta da filtro ed esposte all'aria a temperatura ambiente (circa 20 C) per 5 minuti. Se un solido o un liquido si infiammano, o se un liquido provoca l'accensione o la carbonizzazione della carta da filtro, la sostanza è considerata piroforica.

1.5. CRITERIO DI QUALITÀ

Ripetibilità: per motivi di sicurezza, un singolo risultato positivo è sufficiente perché la sostanza sia considerata piroforica.

1.6. DESCRIZIONE DEL METODO DI PROVA

1.6.1. Apparecchiatura

Una capsula di porcellana del diametro di circa 10 cm viene riempita con farina di diatomee per un'altezza di circa 5 mm a temperatura ambiente (circa 20 C).

Nota:

La farina di diatomee, o qualsiasi altra sostanza inerte paragonabile facilmente reperibile, sarà considerata rappresentativa di un suolo su cui può riversarsi, in caso di incidente, la sostanza in esame.

Per l'analisi di liquidi che non si accendono a contatto con l'aria quando siano in contatto con un veicolo inerte, è necessaria carta da filtro asciutta.

1.6.2. Esecuzione della prova

a) Solidi in polvere

Da 1 a 2 cm³ della sostanza in polvere da esaminare vengono versati da un'altezza di circa 1 m su una superficie non combustibile e si osserva se la sostanza si infiamma durante la caduta o entro 5 minuti dopo la caduta.

La prova viene eseguita fino a quando si verifica l'accensione, per un massimo di 6 volte.

b) Liquidi

Circa 5 cm³ del liquido in esame vengono versati nella capsula di porcellana preparata e si osserva se la sostanza si infiamma entro 5 minuti.

Se nelle 6 prove non si verifica accensione, eseguire le prove seguenti:

un campione da 0,5 ml viene applicato mediante siringa su una carta da filtro dentellata e si osserva se avviene l'accensione o la carbonizzazione della carta da filtro entro 5 minuti dall'aggiunta del liquido. La prova viene eseguita fino a quando si verifica l'accensione o la carbonizzazione, per un massimo di tre volte.

2. DATI

2.1. TRATTAMENTO DEI RISULTATI

La prova può essere interrotta non appena si verifichi un risultato positivo in una qualunque delle prove.

2.2. VALUTAZIONE

Se la sostanza si accende entro 5 minuti da quando viene aggiunta ad un veicolo inerte ed esposta all'aria, oppure se una sostanza liquida carbonizza o provoca l'accensione di una carta da filtro entro 5 minuti da quando è stata aggiunta ed esposta all'aria, tale sostanza viene considerata piroforica.

3. RELAZIONE

La relazione di prova deve, se possibile, includere le seguenti informazioni:

- l'indicazione precisa della sostanza (identificazione e impurezze);
- i risultati delle prove;
- ogni ulteriore osservazione significativa ai fini dell'interpretazione dei risultati.

4. BIBLIOGRAFIA

(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. TEMPERATURA DI AUTOACCENSIONE (LIQUIDI E GAS)

1. METODO

1.1. INTRODUZIONE

A questa prova non devono essere sottoposte le sostanze esplosive e le sostanze che si accendono spontaneamente per contatto con l'aria a temperatura ambiente. La procedura d'esame è applicabile a gas, liquidi e vapori che in presenza dell'aria possono essere infiammati da una superficie calda. La temperatura di autoaccensione può essere ridotta considerevolmente dalla presenza di impurezze catalitiche, dal materiale della superficie o da un maggiore volume del recipiente di prova.

1.2. DEFINIZIONI E UNITÀ

Il grado di autoinfiammabilità è espresso in termini di temperature di autoaccensione. La temperatura di autoaccensione è la temperatura minima alla quale la sostanza in esame si infiamma quando sia miscelata con aria nelle condizioni definite nel metodo di prova.

1.3. SOSTANZE DI RIFERIMENTO

Le sostanze di riferimento sono citate nelle norme (vedi 1.6.3.). Queste sostanze servono principalmente per verificare periodicamente la precisione del metodo e per permettere il confronto coi risultati ottenuti mediante altri metodi.

1.4. PRINCIPIO DEL METODO

Il metodo determina la temperatura minima della superficie interna di un recipiente chiuso che dà luogo all'accensione di un gas, vapore o liquido iniettato nel recipiente chiuso.

1.5. CRITERI DI QUALITÀ

La ripetibilità varia secondo l'intervallo delle temperature di autoaccensione e il metodo di prova usato.

La sensibilità e la specificità dipendono dal metodo di prova utilizzato.

1.6. DESCRIZIONE DEL METODO

1.6.1. Apparecchiatura

L'apparecchiatura è descritta nel metodo di cui al punto 1.6.3.

1.6.2. Condizioni di prova

Un campione della sostanza in esame viene saggiato in conformità al metodo di cui al punto 1.6.3.

1.6.3. Esecuzione della prova

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

2. DATI

Registrare la temperatura di prova, la pressione atmosferica, la quantità di campione usato e l'intervallo di tempo dopo il quale si verifica l'accensione.

3. RELAZIONE

La relazione di prova deve, se possibile, includere le seguenti informazioni:

- l'indicazione precisa della sostanza (identificazione e impurezze);
- la quantità di campione usato, la pressione atmosferica,

- l'apparecchiatura usata;
- i risultati delle misure (temperature di prova, risultati relativi all'accensione, e corrispondenti ritardi temporali);
- tutte le osservazioni aggiuntive significative per l'interpretazione dei risultati.

4. BIBLIOGRAFIA

Nessuna.

A.18. PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO

E DISTRIBUZIONE DEL PESO MOLECOLARE DI POLIMERI

1. METODO

Il presente metodo cromatografico a permeazione di gel corrisponde al metodo OCSE TG 118 (1996). I principi fondamentali e ulteriori informazioni tecniche sono riportati nel riferimento (1).

1.1 INTRODUZIONE

Data la varietà delle proprietà dei polimeri, è impossibile descrivere un singolo metodo che definisca con precisione condizioni di separazione e di valutazione tali da coprire tutte le particolarità e specificità che si incontrano nella separazione di polimeri. In particolare, sistemi di polimeri complessi spesso non sono adatti alla cromatografia a permeazione di gel (GPC). Quando non si può ricorrere alla GPC, il peso molecolare può venire determinato mediante altri metodi (vedi Allegato). In tali casi, fornire ampi dettagli e la motivazione del metodo usato.

Il metodo descritto è basato sulla norma DIN 55672 (1), nella quale si trovano informazioni dettagliate su come eseguire gli esperimenti e valutare i dati. Nel caso siano necessarie modifiche delle condizioni sperimentali, queste modifiche devono essere motivate. Si possono usare altre norme purchè fornite con riferimenti completi. Il metodo descritto ricorre a campioni di polistirene di polidispersità nota per la taratura e può richiedere modifiche per adeguarlo a certi polimeri, per esempio polimeri solubili in acqua e ramificati a catena lunga.

1.2 DEFINIZIONI E UNITA'

Il peso molecolare medio numerico M_n e il peso molecolare medio ponderale M_w vengono determinati con le seguenti equazioni:

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

in cui

H_i è il livello del segnale del rivelatore relativo alla linea di base per il volume di ritenzione V_i ,
 M_i è il peso molecolare della frazione di polimero in corrispondenza del volume di ritenzione V_i , e
 n è il numero di punti.

L'ampiezza della distribuzione del peso molecolare, che è una misura della dispersità del sistema, è data dal rapporto M_w/M_n .

1.3 SOSTANZE DI RIFERIMENTO

Poichè la GPC è un metodo relativo, è necessaria una taratura. A questo scopo vengono di norma utilizzati standard di polistirene a struttura lineare con pesi molecolari medi M_n e M_w noti e distribuzione nota del peso molecolare. La curva di taratura può venire usata nella determinazione del peso molecolare del campione sconosciuto solo se le condizioni scelte per la separazione del campione e degli standard sono identiche.

Una determinata relazione tra il peso molecolare e il volume di eluizione è valida solo nelle specifiche condizioni del particolare esperimento. Queste condizioni includono soprattutto la temperatura, il solvente (o miscele di solventi), le condizioni cromatografiche e la colonna e il sistema di colonne di separazione.

I pesi molecolari del campione determinati in questo modo sono valori relativi e sono descritti come “pesi molecolari equivalenti in polistirene”. Questo significa che, secondo le differenze strutturali e chimiche tra il campione e gli standard, i pesi molecolari possono deviare dai valori assoluti in misura più o meno grande. Se si usano altri standard, per esempio polietilenglicole, polietilenoossido, polimetil-metacrilato, acido poliaccrilico, indicarne la ragione.

1.4 PRINCIPIO DEL METODO DI ANALISI

Utilizzando la GPC, si possono determinare sia la distribuzione del peso molecolare del campione che i pesi molecolari medi (M_n , M_w). La GPC è un particolare tipo di cromatografia liquida in cui il campione viene separato in base ai volumi idrodinamici dei singoli costituenti (2).

La separazione viene effettuata mentre il campione passa attraverso una colonna riempita di un materiale poroso, tipicamente un gel organico. Le molecole piccole possono penetrare nei pori, mentre le molecole grandi ne sono escluse. Il percorso delle molecole grandi è pertanto più breve e queste vengono eluite per prime. Le molecole di medie dimensioni penetrano in alcuni dei pori e vengono eluite più tardi. Le molecole più piccole, con un raggio idrodinamico più piccolo dei pori del gel, possono penetrare in tutti i pori. Queste vengono eluite per ultime.

In una situazione ideale, la separazione è determinata unicamente dalla dimensione delle specie molecolari, ma in pratica è difficile evitare l'interferenza di almeno qualche effetto di assorbimento. Un riempimento disuniforme della colonna e volumi morti possono peggiorare la situazione (2).

La rivelazione viene effettuata per esempio mediante l'indice di diffrazione o l'assorbimento nell'UV e fornisce una curva di distribuzione semplice. Tuttavia, per attribuire valori effettivi di peso molecolare alla curva, è necessario tarare la colonna facendo passare attraverso di essa polimeri di peso molecolare noto, possibilmente anche di struttura approssimativamente simile, per esempio vari standard di polistirene. Tipicamente si ottiene una curva gaussiana, talvolta distorta con una piccola coda verso il lato dei pesi molecolari bassi, in cui l'asse verticale indica la quantità in peso delle specie di vario peso molecolare eluite e l'asse orizzontale indica il logaritmo del peso molecolare.

1.5 CRITERI DI QUALITÀ

La ripetibilità (deviazione standard relativa - Relative Standard Deviation : RSD) del volume di eluizione dovrebbe essere migliore dello 0,3%. Se un cromatogramma viene valutato in funzione del tempo e non corrisponde al criterio succitato, la ripetibilità di analisi richiesta deve essere garantita mediante correzione attraverso uno standard interno (1). Le polidispersità dipendono dal peso molecolare degli standard. Nel caso degli standard di polistirene valori tipici sono:

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

(M_p è il peso molecolare dello standard in corrispondenza del massimo del picco)

1.6 DESCRIZIONE DEL METODO DI ANALISI

1.6.1 Preparazione delle soluzioni di polistirene standard

Gli standard di polistirene vengono sciolti mediante accurata miscelazione nell'eluente scelto. Nella preparazione delle soluzioni tener conto delle raccomandazioni del produttore.

La scelta delle concentrazioni degli standard dipende da vari fattori, per esempio il volume di iniezione, la viscosità della soluzione e la sensibilità del rivelatore analitico. Il volume massimo di iniezione deve essere adeguato alla lunghezza della colonna allo scopo di evitare un sovraccarico. Volumi di iniezione tipici per separazioni analitiche con la GPC su una colonna da 30 cm x 7,8 mm sono normalmente compresi tra 40 e 100 μ l. Sono possibili volumi più elevati, ma non devono superare i 250 μ l. Il rapporto ottimale tra il volume di iniezione e la concentrazione va determinato prima dell'effettiva taratura della colonna.

1.6.2 Preparazione della soluzione campione

In linea di principio, per la preparazione delle soluzioni campione valgono gli stessi requisiti. Il campione viene sciolto in un solvente adatto, per esempio tetraidrofurano (THF), mediante un accurato sbattimento. In nessun caso deve essere sciolto utilizzando un bagno ad ultrasuoni. Se necessario, la soluzione campione viene purificata su un filtro a membrana con dimensione dei pori compresa tra 0,2 e 2 μm .

Nella relazione finale deve essere registrata l'eventuale presenza di particelle indissolte perchè queste possono essere dovute a specie di peso molecolare elevato. Usare un metodo appropriato per determinare la percentuale in peso delle particelle indissolte. Utilizzare le soluzioni entro 24 ore.

1.6.3 Apparecchiature

- serbatoio del solvente
- degasatore (se del caso)
- pompa
- ammortizzatore di pulsazioni (se del caso)
- sistema di iniezione
- colonne per cromatografia
- rivelatore
- flussimetro (se del caso)
- registratore-elaboratore dati
- recipiente di scarico

Assicurarsi che il sistema GPC sia inerte rispetto ai solventi utilizzati (p.es. mediante l'uso di capillari d'acciaio se come solvente si usa il THF).

1.6.4 Sistema di iniezione e di erogazione del solvente

Caricare nella colonna un volume definito della soluzione campione utilizzando un autocampionatore oppure manualmente in una zona nettamente definita. Nel caso di una operazione manuale, se lo stantuffo della siringa viene tirato o spinto troppo rapidamente la distribuzione dei pesi molecolari osservata può variare. Nei limiti del possibile il sistema di erogazione del solvente deve essere esente da pulsazioni e l'ideale sarebbe che vi fosse incorporato un attenuatore delle pulsazioni. La portata è dell'ordine di 1 ml/min.

1.6.5 Colonna

Secondo il campione, il polimero viene caratterizzato utilizzando una colonna semplice o più colonne collegate in serie. In commercio sono disponibili vari materiali porosi per colonne con proprietà (p.es. dimensione dei pori, limiti di esclusione) definite. La scelta del gel di separazione o della lunghezza della colonna dipende sia dalle proprietà del campione (volumi idrodinamici, distribuzione dei pesi molecolari) che dalle specifiche condizioni di separazione come il solvente, la temperatura e la portata (1)(2)(3).

1.6.6 Piatti teorici

La colonna o la combinazione di colonne utilizzata per la separazione deve essere caratterizzata mediante il numero di piatti teorici. Questo, nel caso venga utilizzato il THF come solvente di eluizione, implica di caricare una soluzione di etilbenzene o altro adatto soluto apolare su una colonna di lunghezza nota. Il numero di piatti teorici è dato dall'equazione seguente:

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

in cui

N è il numero di piatti teorici

V_e è il volume di eluizione al massimo del picco

W è la larghezza del picco alla linea di base

$W_{1/2}$ è la larghezza del picco a mezza altezza

1.6.7 Efficienza di separazione

Oltre al numero di piatti teorici, che è una quantità che determina l'ampiezza della banda, è importante anche l'efficienza di separazione, che è determinata dalla ripidità della curva di taratura. L'efficienza di separazione di una colonna si ottiene dalla seguente relazione:

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

in cui

$V_{e,Mx}$ è il volume di eluizione per polistirene di peso molecolare Mx

$V_{e,(10.Mx)}$ è il volume di eluizione per polistirene di peso molecolare dieci volte maggiore.

La risoluzione del sistema è definita in generale come segue:

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

in cui,

V_{e1}, V_{e2} sono i volumi di eluizione dei due standard di polistirene al massimo del picco

W_1, W_2 sono le larghezze del picco alla linea di base

M_1, M_2 sono i pesi molecolari al massimo del picco (dovrebbero differire di un fattore 10)

Il valore di R del sistema di colonne deve essere maggiore di 1,7 (4).

1.6.8 Solventi

Tutti i solventi devono essere di purezza elevata (per il THF si utilizza una purezza del 99,5%). Il serbatoio del solvente (se necessario sotto atmosfera di gas inerte) deve essere sufficientemente grande per la taratura della colonna e per l'analisi di parecchi campioni. Degasare il solvente prima di trasportarlo alla colonna mediante la pompa.

1.6.9 Controllo della temperatura

La temperatura dei componenti interni critici (ansa di iniezione, colonne, rivelatore e tubature) deve essere costante e coerente con il solvente scelto.

1.6.10 Rivelatore

La funzione del rivelatore è di registrare quantitativamente la concentrazione del campione eluito dalla colonna. Per evitare un inutile allargamento dei picchi, il volume della cuvetta della cella del rivelatore deve essere il più piccolo possibile. Salvo per rivelatori a diffrazione della luce e rivelatori di viscosità, questo volume non deve superare i 10 μl . Il metodo di solito utilizzato per la rivelazione è la rifrattometria differenziale. Tuttavia, se richiesto dalle proprietà specifiche del campione o del solvente di eluizione, si possono utilizzare altri tipi di rivelatori, per esempio UV/VIS, IR, rivelatori viscosimetrici ecc.

2. DATI E RELAZIONE

2.1 DATI

Fare riferimento alla norma DIN (1) per i criteri di valutazione dettagliati e per i requisiti di raccolta ed elaborazione dei dati.

Per ciascun campione eseguire due esperimenti indipendenti, che dovranno venire analizzati singolarmente.

Per ogni misura si devono ottenere i valori di M_n , M_w , M_w/M_n e M_p . E' necessario indicare esplicitamente che i valori misurati sono valori relativi equivalenti al peso molecolare dello standard usato.

Dopo la determinazione dei volumi di ritenzione o dei tempi di ritenzione (possibilmente corretti usando uno standard interno), i valori di $\log M_p$ (M_p sono i massimi dei picchi dello standard di taratura) vengono riportati contro una delle suddette quantità. Per ogni decade di peso molecolare sono necessari almeno due punti di taratura e per la curva totale sono richiesti almeno cinque punti di misura, che devono coprire il peso molecolare stimato del campione. L'estremità della curva di taratura corrispondente al basso peso molecolare è definita da n-esilbenzene o altro soluto apolare adatto. I pesi molecolari medi numerico e ponderale vengono in generale determinati mediante sistemi elettronici di elaborazione dati sulla base delle formule riportate nella sezione 1.2. Se si utilizza una digitalizzazione manuale, si può consultare il metodo ASTM D 3536-91 (3).

La curva di distribuzione deve essere fornita come tabella o come figura (frequenza differenziale o sommatoria delle percentuali contro $\log M$). Nella rappresentazione grafica, una decade di peso molecolare deve avere normalmente una larghezza di circa 4 cm e il massimo del picco deve avere un'altezza di circa 8 cm. Nel caso di curve di distribuzione integrali la differenza in ordinata tra lo 0 e il 100% deve essere di circa 10 cm.

2.2 RELAZIONE D'ANALISI

La relazione d'analisi deve includere le seguenti informazioni:

2.2.1 Sostanza in esame:

- informazioni disponibili sulla sostanza in esame (identità, additivi, impurezze);
- descrizione del trattamento del campione, osservazioni, problemi.

2.2.2 Strumentazione:

- serbatoio dell'eluente, gas inerte, degasaggio dell'eluente, composizione dell'eluente, impurezze;
- pompa, attenuatore di pulsazioni, sistema di iniezione;
- colonne di separazione (fabbricante, tutte le informazioni sulle caratteristiche delle colonne, come dimensione dei pori, tipo di materiale di separazione ecc., numero, lunghezza e ordine delle colonne usate);
- numero di piatti teorici della colonna (o combinazione di colonne), efficienza di separazione (risoluzione del sistema);
- informazioni sulla simmetria dei picchi;
- temperatura della colonna, tipo di controllo della temperatura;
- rivelatore (principio di misurazione, tipo, volume della cuvetta);
- flussimetro se usato (produttore, principio di misurazione);
- sistema di registrazione ed elaborazione dati (hardware e software).

2.2.3 Taratura del sistema:

- descrizione dettagliata del metodo usato per costruire la curva di taratura;
- informazioni sui criteri di qualità per questo metodo (p.es. coefficiente di correlazione, varianza ecc.);
- informazioni su tutte le estrolazioni, ipotesi e approssimazioni fatte durante la procedura sperimentale e durante la valutazione e l'elaborazione dei dati;
- tutte le misure usate per costruire la curva di taratura devono essere documentate in una tabella includente le seguenti informazioni per ciascun punto di taratura:

- nome del campione
- produttore del campione
 - valori caratteristici degli standard M_p , M_n , M_w , M_w/M_n , forniti dal produttore o ricavati da misure successive, insieme con dettagli relativi al metodo di determinazione
 - volume di iniezione e concentrazione di iniezione
 - valore di M_p usato per la taratura
 - volume di eluizione o tempo di ritenzione corretto misurato in corrispondenza del massimo dei picchi
 - M_p calcolato al massimo del picco
 - errore percentuale dell' M_p calcolato e del valore di taratura.

2.2.4

Valutazione:

- valutazione su base temporale: metodi usati per garantire la riproducibilità richiesta (metodo di correzione, standard interno ecc.);
- indicazione se la valutazione sia stata effettuata sulla base del volume di eluizione o del tempo di ritenzione;
- informazioni riguardo ai limiti della valutazione se un picco non viene analizzato completamente;
- descrizione dei metodi di lisciviazione, se usati;
- procedure di preparazione e pretrattamento del campione;
- presenza di eventuali particelle indissolte;
- volume di iniezione (μl) e concentrazione di iniezione (mg/ml);
- osservazioni indicanti effetti che portano a deviazioni dal profilo GPC ideale;
- descrizione dettagliata di tutte le modifiche applicate alle procedure di analisi;
- dettagli sugli intervalli di errore;
- qualsiasi altra informazione e osservazione utile all'interpretazione dei risultati.

3.

BIBLIOGRAFIA

- (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.

ALLEGATO

ESEMPI DI ALTRI METODI PER LA DETERMINAZIONE DEL PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO (M_n) DI POLIMERI

La cromatografia a permeazione di gel (GPC) è il metodo preferito per la determinazione di M_n, in particolare quando sia disponibile una serie di standard la cui struttura è confrontabile con quella del polimero. Tuttavia, nel caso vi siano difficoltà pratiche per usare la GPC o si preveda già che la sostanza non rispetti un criterio normativo di M_n (che richiede conferma), sono disponibili metodi alternativi come:

1. Uso di proprietà colligative

1.1 **Ebullioscopia/Crioscopia**: prevede la misura dell'innalzamento del punto di ebollizione (ebullioscopia) o dell'abbassamento del punto di congelamento (crioscopia) di un solvente quando si aggiunge un polimero. Il metodo è basato sul fatto che l'effetto del polimero disciolto sul punto di ebollizione / congelamento del liquido dipende dal peso molecolare del polimero(1) (2).

Applicabilità, M_n < 20.000.

1.2 **Abbassamento della tensione di vapore**: prevede la misura della tensione di vapore di un dato liquido di riferimento prima e dopo l'aggiunta di quantità note di polimero(1) (2).

Applicabilità, M_n < 20.000 (in teoria; in pratica però di valore limitato).

1.3 **Osmometria su membrana**: è basata sul principio dell'osmosi, cioè della tendenza naturale delle molecole di solvente a passare attraverso una membrana semipermeabile da una soluzione diluita verso una soluzione concentrata fino a raggiungere l'equilibrio. Nel saggio, la soluzione diluita è a concentrazione zero, mentre la soluzione concentrata contiene il polimero. L'effetto di aspirazione del solvente attraverso la membrana dà luogo ad un differenziale di pressione che dipende dalla concentrazione e dal peso molecolare del polimero(1) (3) (4).

Applicabilità, M_n compreso tra 20.000 - 200.000.

1.4 **Osmometria in fase vapore**: prevede il confronto della velocità di evaporazione di un aerosol del solvente puro con almeno tre aerosol contenenti il polimero a varie concentrazioni(1) (5) (6).

Applicabilità, M_n < 20.000.

2. Analisi dei gruppi terminali

Per usare questo metodo è necessario conoscere sia la struttura complessiva del polimero che la natura dei gruppi terminali delle catene (che devono poter essere distinti dallo scheletro principale per esempio mediante NMR o titolazione/derivatizzazione). La determinazione della concentrazione molecolare dei gruppi terminali presenti sul polimero può portare ad un valore del peso molecolare(7) (8) (9).

Applicabilità, M_n fino a 50.000 (con affidabilità decrescente).

BIBLIOGRAFIA

- (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, pagine 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, Monaco.
- (8) Garmon, R.G., (1975). End-Group Determinations, Chapter 3 In: Polymer Molecular Weights, Part I, P.E. Slade, Jr. ed. Marcel Dekker, New York.
- (9) Amiya, S., et al. (1990). Pure and Applied Chemistry, 62, 2139-2146.

A.19. CONTENUTO DI FRAZIONI A BASSO PESO MOLECOLARE IN POLIMERI

1. METODO

Questo metodo cromatografico a permeazione di gel corrisponde al metodo OCSE TG 119 (1996). I principi fondamentali e ulteriori informazioni tecniche sono presentati nei riferimenti.

1.1 INTRODUZIONE

Data la varietà delle proprietà dei polimeri, è impossibile descrivere un singolo metodo che definisca con precisione condizioni di separazione e di valutazione tali da coprire tutte le particolarità e specificità che si incontrano nella separazione di polimeri. In particolare, sistemi di polimeri complessi spesso non sono adatti alla cromatografia a permeazione di gel (GPC). Quando non si può ricorrere alla GPC, il peso molecolare può venire determinato mediante altri metodi (vedi Allegato). In tali casi, fornire ampi dettagli e la motivazione del metodo usato.

Il metodo descritto è basato sulla norma DIN 55672(1), che contiene informazioni dettagliate su come eseguire gli esperimenti e valutare i dati. Nel caso siano necessarie modifiche delle condizioni sperimentali, queste modifiche devono essere motivate. Si possono usare altre norme purchè fornite con riferimenti completi. Il metodo descritto ricorre a campioni di polistirene di polidispersità nota per la taratura e può richiedere modifiche per adeguarlo a certi polimeri, per esempio polimeri solubili in acqua e ramificati a catena lunga.

1.2 DEFINIZIONI E UNITA'

Un basso peso molecolare è definito arbitrariamente come un peso molecolare inferiore a 1000 dalton.

Il peso molecolare medio numerico M_n e il peso molecolare medio ponderale M_w vengono determinati con le seguenti equazioni:

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

in cui

H_i è il livello del segnale del rivelatore relativo alla linea di base per il volume di ritenzione V_i ,

M_i è il peso molecolare della frazione di polimero in corrispondenza del volume di ritenzione V_i , e

n è il numero di punti.

L'ampiezza della distribuzione del peso molecolare, che è una misura della dispersità del sistema, è data dal rapporto M_w/M_n .

1.3 SOSTANZE DI RIFERIMENTO

Poichè la GPC è un metodo relativo, è necessaria una taratura. A questo scopo vengono di norma utilizzati standard di polistirene a struttura lineare con pesi molecolari medi M_n e M_w noti e distribuzione nota del peso molecolare. La curva di taratura può venire usata nella determinazione del peso molecolare del campione sconosciuto solo se le condizioni scelte per la separazione del campione e degli standard sono identiche.

Una determinata relazione tra il peso molecolare e il volume di eluizione è valida solo nelle specifiche condizioni del particolare esperimento. Queste condizioni includono soprattutto la temperatura, il solvente (o miscele di solventi), le condizioni cromatografiche e la colonna e il sistema di colonne di separazione.

I pesi molecolari del campione determinati in questo modo sono valori relativi e sono descritti come "pesi molecolari equivalenti in polistirene". Questo significa che, secondo le differenze strutturali e chimiche tra il campione e gli standard, i pesi molecolari possono deviare dai valori assoluti in misura più o meno grande. Se si usano altri standard, per esempio polietilenglicole, polietilenoossido, polimetil-metacrilato, acido poliaccrilico, indicarne la ragione.

1.4 PRINCIPIO DEL METODO DI ANALISI

Utilizzando la GPC, si possono determinare sia la distribuzione del peso molecolare del campione che i pesi molecolari medi (M_n , M_w). La GPC è un particolare tipo di cromatografia liquida in cui il campione viene separato in base ai volumi idrodinamici dei singoli costituenti (2).

La separazione viene effettuata mentre il campione passa attraverso una colonna riempita di un materiale poroso, tipicamente un gel organico. Le molecole piccole possono penetrare nei pori, mentre le molecole grandi ne sono escluse. Il percorso delle molecole grandi è pertanto più breve e queste vengono eluite per prime. Le molecole di medie dimensioni penetrano in alcuni dei pori e vengono eluite più tardi. Le molecole più piccole, con un raggio idrodinamico più piccolo dei pori del gel, possono penetrare in tutti i pori. Queste vengono eluite per ultime.

In una situazione ideale, la separazione è determinata unicamente dalla dimensione delle specie molecolari, ma in pratica è difficile evitare l'interferenza di almeno qualche effetto di assorbimento. Un riempimento disuniforme della colonna e volumi morti possono peggiorare la situazione (2).

La rivelazione viene effettuata per esempio mediante l'indice di diffrazione o l'assorbimento nell'UV e fornisce una curva di distribuzione semplice. Tuttavia, per attribuire valori effettivi di peso molecolare alla curva, è necessario tarare la colonna facendo passare attraverso di essa polimeri di peso molecolare noto, possibilmente anche di struttura approssimativamente simile, per esempio vari standard di polistirene. Tipicamente si ottiene una curva gaussiana, talvolta distorta con una piccola coda verso il lato dei pesi molecolari bassi, in cui l'asse verticale indica la quantità in peso delle specie di vario peso molecolare eluite e l'asse orizzontale indica il logaritmo del peso molecolare.

Il contenuto di sostanze a basso peso molecolare si ricava da questa curva. Il calcolo può essere accurato solo se le specie di basso peso molecolare hanno una risposta, riferita alla massa, equivalente al polimero nel suo complesso.

1.5 CRITERI DI QUALITA'

La ripetibilità (deviazione standard relativa - Relative Standard Deviation : RSD) del volume di eluizione dovrebbe essere migliore dello 0,3%. Se un cromatogramma viene valutato in funzione del tempo e non corrisponde al criterio succitato, la ripetibilità di analisi richiesta deve essere garantita mediante correzione attraverso uno standard interno (1). Le polidispersità dipendono dal peso molecolare degli standard. Nel caso degli standard di polistirene valori tipici sono:

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

(M_p è il peso molecolare dello standard in corrispondenza del massimo del picco).

1.6 DESCRIZIONE DEL METODO DI ANALISI

1.6.1 Preparazione delle soluzioni di polistirene standard

Gli standard di polistirene vengono sciolti mediante accurata miscelazione nell'eluente scelto. Nella preparazione delle soluzioni tener conto delle raccomandazioni del produttore.

La scelta delle concentrazioni degli standard dipende da vari fattori, per esempio il volume di iniezione, la viscosità della soluzione e la sensibilità del rivelatore analitico. Il volume massimo di iniezione deve essere adeguato alla lunghezza della colonna allo scopo di evitare un sovraccarico.

Volumi di iniezione tipici per separazioni analitiche con la GPC su una colonna da 30 cm x 7,8 mm sono normalmente compresi tra 40 e 100 μ l. Sono possibili volumi più elevati, ma non devono superare i 250 μ l. Il rapporto ottimale tra il volume di iniezione e la concentrazione deve essere determinato prima dell'effettiva taratura della colonna.

1.6.2 Preparazione della soluzione campione

In linea di principio, per la preparazione delle soluzioni campione valgono gli stessi requisiti. Il campione viene sciolto accuratamente in un solvente adatto, per esempio tetraidrofurano (THF), per sbattimento. In nessun caso deve essere sciolto utilizzando un bagno ad ultrasuoni. Se necessario, la soluzione campione viene purificata su un filtro a membrana con dimensione dei pori compresa tra 0,2 e 2 μ m.

Nella relazione finale deve essere registrata l'eventuale presenza di particelle indissolte perchè queste possono essere dovute a specie di peso molecolare elevato. Usare un metodo appropriato per determinare la percentuale in peso delle particelle indissolte. Utilizzare le soluzioni entro 24 ore.

1.6.3 Correzione dell'errore dovuto a impurezze e additivi

E' di solito necessaria una correzione del contenuto di specie con $M < 1000$ che tenga conto del contributo di componenti specifici non polimerici presenti (p.es. impurezze e/o additivi), salvo che il contenuto misurato sia già $< 1\%$. Questo si ottiene mediante l'analisi diretta della soluzione di polimero o dell'eluato della GPC.

Se, dopo il passaggio attraverso la colonna, l'eluato è troppo diluito per un'ulteriore analisi, occorre concentrarlo. Può essere necessario evaporare l'eluato a secchezza e scioglierlo di nuovo. La concentrazione dell'eluato deve essere condotta in condizioni tali da garantire che non si abbiano cambiamenti nell'eluato. Il trattamento dell'eluato dopo lo stadio di GPC dipende dal metodo analitico usato per la determinazione quantitativa.

1.6.4 Apparecchiature

L'apparecchiatura GPC comprende i seguenti componenti:

- serbatoio del solvente
- degasatore (se del caso)
- pompa
- ammortizzatore di pulsazioni (se del caso)
- sistema di iniezione
- colonne per cromatografia
- rivelatore
- flussimetro (se del caso)
- registratore-elaboratore dati
- recipiente di scarico

Assicurarsi che il sistema GPC sia inerte rispetto ai solventi utilizzati (p.es. mediante l'uso di capillari d'acciaio se come solvente si usa il THF).

1.6.5 Sistema di iniezione e di erogazione del solvente

Caricare nella colonna un volume definito della soluzione campione utilizzando un autocampionatore oppure manualmente in una zona nettamente definita. Nel caso di una operazione manuale, se lo stantuffo della siringa viene tirato o spinto troppo rapidamente, la distribuzione dei pesi molecolari osservata può variare. Nei limiti del possibile il sistema di erogazione del solvente deve essere esente da pulsazioni e l'ideale sarebbe che vi fosse incorporato un attenuatore delle pulsazioni. La portata è dell'ordine di 1 ml/min.

1.6.6 Colonna

Secondo il campione, il polimero viene caratterizzato utilizzando una colonna semplice o più colonne collegate in serie. In commercio sono disponibili vari materiali porosi per colonne con proprietà (p.es. dimensione dei pori, limiti di esclusione) definite. La scelta del gel di separazione o della lunghezza della colonna dipende sia dalle proprietà del campione (volumi idrodinamici, distribuzione dei pesi molecolari) che dalle specifiche condizioni di separazione come il solvente, la temperatura e la portata (1)(2)(3).

1.6.7 Piatti teorici

La colonna o la combinazione di colonne utilizzata per la separazione deve essere caratterizzata dal numero di piatti teorici. Questo, nel caso venga utilizzato il THF come solvente di eluizione, implica di caricare una soluzione di etilbenzene o altro adatto soluto apolare su una colonna di lunghezza nota. Il numero di piatti teorici è dato dall'equazione seguente:

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

in cui

N è il numero di piatti teorici

V_e è il volume di eluizione al massimo del picco

W è la larghezza del picco alla linea di base

$W_{1/2}$ è la larghezza del picco a mezza altezza

1.6.8 Efficienza di separazione

Oltre al numero di piatti teorici, che è una quantità che determina l'ampiezza della banda, è importante anche l'efficienza di separazione, che è determinata dalla ripidità della curva di taratura. L'efficienza di separazione di una colonna si ottiene dalla seguente relazione:

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

in cui

$V_{e,Mx}$ è il volume di eluizione per polistirene di peso molecolare M_x

$V_{e,(10Mx)}$ è il volume di eluizione per polistirene di peso molecolare dieci volte maggiore.

La risoluzione del sistema è definita in generale come segue:

$$R_{1,2} = 2.3 \frac{V_{e1} - V_{e2}}{W_1 + W_2} \times \frac{1}{\log_{10}(M_2 / M_1)}$$

in cui,

V_{e1}, V_{e2} sono i volumi di eluizione dei due standard di polistirene al massimo del picco

W_1, W_2 sono le larghezze del picco alla linea di base

M_1, M_2 sono i pesi molecolari al massimo del picco (dovrebbero differire di un fattore 10)

Il valore di R del sistema di colonne deve essere maggiore di 1,7 (4).

1.6.9 Solventi

Tutti i solventi devono essere di purezza elevata (per il THF si usa una purezza del 99,5%). Il serbatoio del solvente (se necessario sotto atmosfera di gas inerte) deve essere sufficientemente grande per la taratura della colonna e per l'analisi di parecchi campioni. Degasare il solvente prima di trasportarlo alla colonna mediante la pompa.

1.6.10 Controllo della temperatura

La temperatura dei componenti interni critici (ansa di iniezione, colonne, rivelatore e tubature) deve essere costante e coerente con il solvente scelto.

1.6.11 Rivelatore

La funzione del rivelatore è di registrare quantitativamente la concentrazione del campione eluito dalla colonna. Per evitare un inutile allargamento dei picchi, il volume della cuvetta della cella del rivelatore deve essere il più piccolo possibile. Salvo per rivelatori a diffrazione della luce e rivelatori a viscosità, questo volume non deve superare i 10 μ l. Il metodo di solito utilizzato per la rivelazione è la rifrattometria differenziale. Tuttavia, se richiesto dalle proprietà specifiche del campione o del solvente di eluizione, si possono utilizzare altri tipi di rivelatori, per esempio UV/VIS, IR, rivelatori viscosimetrici ecc.

2. DATI E RELAZIONE

2.1 DATI

Fare riferimento alla norma DIN (1) per i criteri di valutazione dettagliati e per i requisiti di raccolta ed elaborazione dei dati.

Per ciascun campione eseguire due esperimenti indipendenti, che dovranno venire analizzati singolarmente. In ogni caso è essenziale determinare i dati anche sui bianchi trattati nelle stesse condizioni del campione.

E' necessario indicare esplicitamente che i valori misurati sono valori relativi equivalenti al peso molecolare dello standard usato.

Dopo la determinazione dei volumi di ritenzione o dei tempi di ritenzione (possibilmente corretti usando uno standard interno), i valori di $\log M_p$ (M_p sono i massimi dei picchi dello standard di taratura) vengono riportati contro una delle suddette quantità. Per ogni decade di peso molecolare sono necessari almeno due punti di taratura e per la curva totale sono richiesti almeno cinque punti di misura, che devono coprire il peso molecolare stimato del campione. L'estremità della curva di taratura corrispondente al basso peso molecolare è definita da n-esilbenzene o altro soluto apolare adatto. Si determina la porzione della curva corrispondente a pesi molecolari inferiori a 1000 e, se necessario, la si corregge per compensare impurezze e additivi. In genere le curve di eluzione vengono valutate con sistemi elettronici di elaborazione. Se si utilizza una digitalizzazione manuale, si può consultare il metodo ASTM D 3536-91 (3).

Se eventuali polimeri insolubili vengono trattenuti sulla colonna, è probabile che il loro peso molecolare sia più elevato di quello della frazione solubile, e non considerandolo si sovrastimerebbe il contenuto di sostanze di basso peso molecolare. Nell'allegato sono fornite indicazioni per la correzione del contenuto di sostanze a basso peso molecolare per tener conto del polimero insolubile.

La curva di distribuzione deve essere fornita come tabella o come figura (frequenza differenziale o sommatoria delle percentuali contro $\log M$). Nella rappresentazione grafica, una decade di peso molecolare deve avere normalmente una larghezza di circa 4 cm e il massimo del picco deve avere un'altezza di circa 8 cm. Nel caso di curve di distribuzione integrali la differenza in ordinata tra lo 0 e il 100% deve essere di circa 10 cm.

2.2 RELAZIONE D'ANALISI

La relazione d'analisi deve includere le seguenti informazioni:

2.2.1 Sostanza in esame:

- informazioni disponibili sulla sostanza in esame (identità, additivi, impurezze);
- descrizione del trattamento del campione, osservazioni, problemi.

2.2.2 Strumentazione:

- serbatoio dell'eluente, gas inerte, degasaggio dell'eluente, composizione dell'eluente, impurezze;
- pompa, attenuatore di pulsazioni, sistema di iniezione;
- colonne di separazione (fabbricante, tutte le informazioni sulle caratteristiche delle colonne, come dimensione dei pori, tipo di materiale di separazione ecc., numero, lunghezza e ordine delle colonne usate);
- numero di piatti teorici della colonna (o combinazione di colonne), efficienza di separazione (risoluzione del sistema);
- informazioni sulla simmetria dei picchi;
- temperatura della colonna, tipo di controllo della temperatura;
- rivelatore (principio di misurazione, tipo, volume della cuvetta);
- flussimetro se usato (produttore, principio di misurazione);
- sistema di registrazione ed elaborazione dati (hardware e software).

2.2.3 Taratura del sistema:

- descrizione dettagliata del metodo usato per costruire la curva di taratura;
- informazioni sui criteri di qualità per questo metodo (coefficiente di correlazione, varianza ecc.);
- informazioni su tutte le estrapolazioni, ipotesi e approssimazioni fatte durante la procedura sperimentale e durante la valutazione e l'elaborazione dei dati;
- tutte le misure usate per costruire la curva di taratura devono essere documentate in una tabella includente le seguenti informazioni per ciascun punto di taratura:
 - nome del campione
 - produttore del campione
 - valori caratteristici degli standard M_p , M_n , M_w , M_w/M_n , forniti dal produttore o ricavati da misure successive, insieme con dettagli relativi al metodo di determinazione
 - volume di iniezione e concentrazione di iniezione
 - valore di M_p usato per la taratura
 - volume di eluizione o tempo di ritenzione corretto misurato in corrispondenza del massimo dei picchi
 - M_p calcolato al massimo del picco
 - errore percentuale dell' M_p calcolato e del valore di taratura.

2.2.4 Informazioni sul contenuto di polimero a basso peso molecolare:

- descrizione dei metodi usati nell'analisi e del modo in cui sono stati condotti gli esperimenti;
- informazioni sul contenuto percentuale (p/p) di specie di basso peso molecolare riferito al campione totale;
- informazioni sulle impurezze, gli additivi e altre specie non polimeriche in percentuale in peso riferita al campione totale.

2.2.5

Valutazione:

- valutazione su base temporale: metodi usati per garantire la riproducibilità richiesta (metodo di correzione, standard interno ecc.);
- indicazione se la valutazione sia stata effettuata sulla base del volume di eluizione o del tempo di ritenzione;
- informazioni riguardo ai limiti della valutazione se un picco non viene analizzato completamente;
- descrizione dei metodi di lisciatura, se usati;
- procedure di preparazione e pretrattamento del campione;
- presenza di eventuali particelle indissolte;
- volume di iniezione (μl) e concentrazione di iniezione (mg/ml);
- osservazioni indicanti effetti che portano a deviazioni dal profilo GPC ideale;
- descrizione dettagliata di tutte le modifiche applicate alle procedure di analisi;
- dettagli sugli intervalli di errore;
- qualsiasi altra informazione e osservazione utile all'interpretazione dei risultati.

3.

BIBLIOGRAFIA

- (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.

ALLEGATO

INDICAZIONI PER LA CORREZIONE DEL CONTENUTO

DI SPECIE DI BASSO PESO MOLECOLARE IN FUNZIONE

DELLA PRESENZA DI POLIMERO INSOLUBILE

Quando in un campione è presente polimero insolubile, si verifica una perdita di massa durante l'analisi GPC. Il polimero insolubile viene trattenuto in modo irreversibile sulla colonna o sul filtro del campione, mentre la porzione solubile del campione passa attraverso la colonna. Se l'incremento dell'indice di rifrazione (dn/dc) del polimero può essere stimato o misurato, si può stimare la massa di campione persa sulla colonna. In tal caso si effettua una correzione usando una taratura esterna con materiali standard di concentrazione nota e dn/dc noto per tarare la risposta del rifrattometro. Nel seguente esempio si usa uno standard di poli(metilmetacrilato) (pMMA).

Nella taratura esterna per l'analisi di polimeri acrilici, si analizza uno standard di pMMA di concentrazione nota in tetraidrofurano mediante GPC e i dati risultanti vengono usati per trovare la costante del rifrattometro secondo l'equazione:

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

in cui:

K è la costante del rifrattometro (in microvolt·secondi/ml),

R è la risposta dello standard di pMMA (in microvolt·secondi),

C è la concentrazione dello standard di pMMA (in mg/ml),

V è il volume di iniezione (in ml) e

dn/dc è l'incremento di indice di rifrazione per il pMMA in tetraidrofurano (in ml/mg).

I seguenti sono dati tipici di uno standard di pMMA:

$$R = 2937891$$

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

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

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

Il valore di K risultante, $3,05 \times 10^{11}$, viene poi utilizzato per calcolare la risposta teorica del rivelatore se il 100% del polimero iniettato fosse stato eluito attraverso il rivelatore.

A.20. COMPORTAMENTO DI SOLUZIONE / ESTRAZIONE DEI POLIMERI IN ACQUA

1. METODO

Il metodo descritto corrisponde alla versione riveduta del metodo OCSE TG 120 (1997). Ulteriori informazioni tecniche sono fornite nel riferimento (1).

1.1 INTRODUZIONE

Per certi polimeri, come i polimeri in emulsione, può essere necessario un lavoro di preparazione iniziale prima di poter utilizzare il metodo qui presentato. Il metodo non può essere applicato a polimeri liquidi e a polimeri che reagiscono con l'acqua nelle condizioni del saggio.

Quando il metodo non è pratico o è impossibile da applicare, il comportamento di soluzione/estrazione può essere studiato mediante altri metodi. In tal caso fornire dettagli completi e la motivazione del metodo usato.

1.2 SOSTANZE DI RIFERIMENTO

Nessuna

1.3 PRINCIPI DEL METODO DI SAGGIO

Il comportamento di soluzione/estrazione di polimeri in un ambiente acquoso viene determinato con il metodo del pallone (vedi A.6 Solubilità in acqua, Metodo del pallone) con le modifiche descritte nel seguito.

1.4 CRITERI DI QUALITA'

Nessuno

1.5 DESCRIZIONE DEL METODO DI SAGGIO

1.5.1 Apparecchiatura

Per il metodo occorre la seguente apparecchiatura:

- dispositivo di triturazione, per esempio un macinino, per la produzione di particelle di dimensioni note
- apparecchiature di scuotimento con possibilità di controllo della temperatura
- sistema di filtrazione su membrana
- apparecchiature analitiche appropriate
- setacci standardizzati

1.5.2 Preparazione del campione

Un campione rappresentativo deve innanzitutto venire ridotto ad una dimensione granulometrica compresa tra 0,125 e 0,25 mm con l'utilizzo di appropriati setacci. Può essere richiesto un raffreddamento ai fini della stabilità del campione o per la macinazione. Materiali di natura gommosa possono venire tritati alla temperatura dell'azoto liquido(1).

Se non è possibile ottenere la frazione di dimensione granulometrica richiesta, ridurre il più possibile le dimensioni delle particelle e indicare il risultato nella relazione. Nella relazione è necessario indicare come è stato conservato il campione tritato prima dell'analisi.

1.5.3 Procedura

Tre campioni da 10 g della sostanza in analisi vengono pesati in tre recipienti dotati di tappi di vetro e in ciascun recipiente si aggiungono 1000 ml di acqua. Se la manipolazione di una quantità di 10 g di polimero si dimostra irrealizzabile, utilizzare la massima quantità manipolabile e regolare in proporzione il volume d'acqua.

I recipienti vengono tappati ermeticamente ed agitati a 20°C. Usare un dispositivo di agitazione in grado di funzionare a temperatura costante. Dopo un periodo di 24 ore, il contenuto di ciascun recipiente viene centrifugato o filtrato e si determina la concentrazione del polimero nella fase acquosa limpida mediante un adatto metodo analitico. Se non sono disponibili metodi analitici adatti per la fase acquosa, si può stimare la solubilità/estrattività totale dal peso secco del residuo sul trattenuto filtro o del precipitato centrifugato.

Di solito è necessario distinguere quantitativamente le impurezze e gli additivi da una parte dalle specie di basso peso molecolare dall'altra parte. Nel caso di una determinazione gravimetrica, è importante anche eseguire una prova in bianco senza sostanza in esame per tener conto di residui dovuti alla procedura sperimentale.

Il comportamento di soluzione/estrazione di polimeri in acqua a 37°C a pH 2 e pH 9 può venire determinato come descritto per l'esperimento a 20°C. Questi pH si possono ottenere mediante l'aggiunta di adatti tamponi o di acidi o basi appropriate, come acido cloridrico, acido acetico, idrossido di sodio o di potassio per analisi di NH₃.

Secondo il metodo di analisi usato, si devono eseguire una o due prove. Quando sono disponibili metodi sufficientemente specifici per determinare il componente polimerico mediante l'analisi diretta della fase acquosa, dovrebbe essere sufficiente una prova eseguita come descritto sopra. Se invece tali metodi non sono disponibili e la determinazione del comportamento di soluzione/estrazione del polimero è limitata all'analisi indiretta mediante la sola determinazione del carbonio organico totale (TOC) contenuto nell'estratto acquoso, si dovrebbe eseguire una prova addizionale. Anche questa prova addizionale deve essere eseguita in triplo utilizzando campioni di polimero dieci volte più piccoli e le stesse quantità di acqua usate nella prima prova.

1.5.4 Analisi

1.5.4.1 Saggio condotto con una sola dimensione del campione

Se disponibili, usare metodi per l'analisi diretta dei componenti polimerici nella fase acquosa. In alternativa, si può prendere in conside

razione anche un'analisi indiretta dei componenti del polimero disciolti/estratti mediante determinazione del contenuto totale di parti solubili e correzione per tener conto dei componenti non specifici del polimero.

Per determinare le specie polimeriche totali è possibile effettuare l'analisi della fase acquosa:

o mediante un metodo di sufficiente sensibilità, per esempio:

- TOC mediante digestione con persolfato o dicromato a dare CO₂, e stima mediante IR o analisi chimica;
- spettrometria di assorbimento atomico (AAS) o il suo equivalente emissione a plasma accoppiato induttivamente (ICP) per polimeri contenenti silicio o metalli;
- assorbimento UV o spettrofluorimetria per i polimeri arilici;
- LC-MS per campioni di basso peso molecolare;

oppure mediante evaporazione a secchezza sotto vuoto dell'estratto acquoso e analisi spettroscopica (IR, UV, ecc.) o AAS/ICP del residuo.

Se l'analisi della fase acquosa tal quale non è praticabile, l'estratto acquoso dovrebbe venire estratto con un solvente organico immiscibile con l'acqua, per esempio un idrocarburo clorurato. Il solvente viene poi evaporato e il residuo viene analizzato come sopra per determinare il contenuto di polimero di cui sopra. I componenti di questo residuo identificati come impurezza o additivo devono venire sottratti per determinare così il grado di soluzione/estrazione del polimero stesso.

Quando tali sostanze sono presenti in quantità relativamente grandi, può essere necessario sottoporre il residuo per esempio ad un'analisi HPLC o GC per distinguere le impurezze dal monomero e dalle specie derivate dal monomero presenti, in modo che sia possibile determinare il reale contenuto di queste ultime.

In alcuni casi può essere sufficiente una semplice evaporazione a secchezza del solvente seguita dalla pesata del residuo secco.

1.5.4.2 Prova condotta con due differenti dimensioni del campione

Si determina il TOC su tutti gli estratti acquosi.

Eeguire una determinazione gravimetrica sulla parte indisciolta / non estratta del campione. Se, dopo centrifugazione o filtrazione del contenuto di ciascun recipiente, rimangono residui di polimero attaccati alla parete del recipiente, risciacquarlo con il filtrato fino a rimuoverne tutti i residui visibili, dopo di che il filtrato viene di nuovo centrifugato o filtrato. I residui che rimangono sul filtro o nella provetta da centrifuga vengono essiccati a 40°C sotto vuoto e pesati. Continuare l'essiccazione fino a peso costante.

2. DATI

2.1 PROVA CONDOTTA CON UNA SOLA DIMENSIONE DEL CAMPIONE

Indicare i singoli risultati di ciascuno dei tre palloni e valori medi, in unità di massa per volume della soluzione (tipicamente mg/l) o di massa per massa del campione di polimero (tipicamente mg/g). Indicare anche la perdita di peso del campione (calcolata come peso del soluto diviso per il peso del campione iniziale). Si dovrebbero calcolare le deviazioni standard relative (RSD). Indicare i singoli valori per la sostanza totale (polimero più additivi essenziali ecc.) e per il solo polimero (cioè dopo aver sottratto il contributo di tali additivi).

2.2 PROVA CONDOTTA CON DUE DIFFERENTI DIMENSIONI DEL CAMPIONE

Fornire i singoli valori di TOC degli estratti acquosi dei due esperimenti in triplo e il valore medio di ciascun esperimento in unità di massa per volume della soluzione (tipicamente mgC/l), nonché in unità di massa per peso del campione iniziale (tipicamente mgC/g).

Se non vi sono differenze tra i risultati ai rapporti campione / acqua alto e basso, questo può indicare che effettivamente sono stati estratti tutti i componenti estraibili. In tal caso normalmente non sarà necessaria l'analisi diretta.

Indicare i singoli pesi dei residui espressi in percentuale del peso iniziale dei campioni. Per ogni esperimento calcolare le medie. Le differenze tra 100 e le percentuali trovate rappresentano le percentuali di materiale solubile ed estraibile contenuto nel campione originario.

3. RELAZIONE

3.1 RELAZIONE SUL SAGGIO

La relazione sul saggio deve includere le informazioni seguenti:

3.1.1 Sostanza esaminata:

- informazioni disponibili sulla sostanza esaminata (identità, additivi, impurezze, contenuto di specie di basso peso molecolare).

3.1.2 Condizioni sperimentali

- descrizione delle procedure usate e delle condizioni sperimentali;
- descrizione dei metodi analitici e di rivelazione.

3.1.3 Risultati:

- risultati di solubilità / estraibilità in mg/l; valori singoli e valori medi delle prove di estrazione nelle varie soluzioni, scomposti in contenuto di polimero e impurezze, additivi ecc.
- risultati di solubilità/estraibilità in mg/g di polimero
- valori di TOC per gli estratti acquosi, peso del soluto e percentuali calcolate, se misurati
- pH di ciascun campione
- informazioni riguardo ai valori del bianco
- se necessario, indicazioni sulla instabilità chimica della sostanza in esame sia durante il processo di saggio che durante il processo analitico
- tutte le informazioni ritenute importanti per l'interpretazione dei risultati.

4. BIBLIOGRAFIA

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