

A.9. VLAMPUNT

1. METHODE

1.1. INLEIDING

Alvorens de test uit te voeren is het nuttig te beschikken over oriënterende gegevens inzake de brandbaarheid van de stof. De testprocedure is van toepassing op vloeistoffen waarvan de dampen door een ontstekingsbron tot ontbranding kunnen worden gebracht. De hier beschreven testmethoden zijn alleen betrouwbaar indien de gemeten waarde van het vlampunt binnen een bereik ligt zoals in de afzonderlijke methoden is aangegeven.

Bij het selecteren van de te gebruiken methode dient rekening te worden gehouden met mogelijke chemische reacties tussen de teststof en het monstervat.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

Het vlampunt is de laagste temperatuur, gecorrigeerd tot een druk van 101,325 kPa, waarbij een vloeistof onder de beschreven omstandigheden zodanig verdampt, dat in het testvat een brandbaar mengsel van lucht en damp wordt gevormd.

Eenheden: $C_t = T - 273,15$ (t in C en T in K).

1.3. REFERENTIESTOFFEN

Het is niet altijd nodig om bij het onderzoek van een nieuwe stof referentiestoffen te gebruiken. Referentiestoffen zijn in de eerste plaats bedoeld om regelmatig de werking van de methode te controleren en om vergelijkingen met resultaten van andere methoden mogelijk te maken.

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODE

De stof wordt in een testvat gebracht en verwarmd of gekoeld tot de testtemperatuur volgens de procedure beschreven bij de afzonderlijke testmethode. Ontstekingspogingen worden uitgevoerd om te zien of het monster al dan niet tot ontbranding kan worden gebracht bij de testtemperatuur.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

1.5.1. Reproduceerbaarheid

De reproduceerbaarheid varieert met de gemeten waarde van het vlampunt en met de gebruikte testmethode; maximaal 2 C.

1.5.2. Gevoeligheid

De gevoeligheid is afhankelijk van de gebruikte testmethode.

1.5.3. Toepasbaarheid

De toepasbaarheid van een aantal testmethoden blijft beperkt tot bepaalde vlampuntsbereiken en afhankelijk van stoffeigenschappen (bij voorbeeld hoge viscositeit).

1.6. BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODE

1.6.1. Voorbereidingen

Een monster van de te onderzoeken stof wordt in een testapparaat overeenkomstig 1.6.3.1, respectievelijk 1.6.3.2, gebracht.

Uit veiligheidsoverwegingen wordt aangeraden voor energetische of giftige stoffen een methode waarbij slechts een klein monstervolume (circa 2 cm³) nodig is, toe te passen.

1.6.2. Testomstandigheden

Het apparaat dient, voor zover de veiligheid dit toelaat, op een tochtvrije plaats te worden opgesteld.

1.6.3. Uitvoering van de test

1.6.3.1. Evenwichtsmethode

Zie ISO 1516, ISO 3680, ISO 1523 en ISO 3679.

1.6.3.2. Niet-evenwichtsmethode

Apparatuur van Abel:

Zie BS 2000-170, NF M 07-011 en NF T 66-009.

Apparatuur van Abel-Pensky:

Zie EN 57, DIN 51755, deel 1 (voor temperaturen van 5 tot 65 C) DIN 51755, deel 2 (voor temperaturen lager dan 5 C), NF M 07-036.

Apparatuur van Tag:

Zie ASTM D 56.

Apparatuur van Pensky-Martens:

Zie ISO 2719, EN 11, DIN 51758, ASTM D 93, BS 2000-34 en NF M 07-019.

Opmerkingen:

Indien het vlampunt, bepaald volgens een van de niet-evenwichtsmethoden onder 1.6.3.2, de volgende waarden blijkt te hebben: 0 ± 2 C, 21 ± 2 C, 55 ± 2 C, dient dit te worden bevestigd volgens een evenwichtsmethode met gebruik van dezelfde apparatuur.

Alleen de methoden waarmee de temperatuur van het vlampunt kan worden bepaald, komen in aanmerking voor gebruik ten behoeve van een kennisgeving.

Voor de bepaling van het vlampunt van viseuze vloeistoffen (verven, lijmen, e.d.) die oplosmiddelen bevatten, mag uitsluitend gebruik worden gemaakt van apparatuur en testmethoden die geschikt zijn voor bepaling van het vlampunt van viseuze vloeistoffen.

Zie ISO 3679, ISO 3680, ISO 1523 en DIN 53213, deel 1.

2. GEGEVENS

3. RAPPORTAGE

In het verslag moeten, indien mogelijk, de volgende gegevens worden opgenomen:

- nauwkeurige beschrijving van de stof (beschrijving en verontreinigingen);
- de gebruikte testmethode alsmede eventuele wijzigingen;
- de resultaten en alle gegevens en opmerkingen die van belang zijn voor de interpretatie van de resultaten.

4. LITERATUUR

Geen.

A.11. ONTVLAMBAARHEID (GASSEN)

1. METHODE

1.1. INLEIDING

Met deze methode kan worden vastgesteld of mengsels van gassen en lucht bij kamertemperatuur (ongeveer 20 C) en atmosferische druk brandbaar zijn, en zo ja, binnen welk concentratiebereik. Mengsels met toenemende concentraties van het te onderzoeken gas in lucht worden blootgesteld aan een elektrische vonk, waarna wordt vastgesteld of ontbranding plaatsvindt.

1.2. DEFINITIE EN EENHEDEN

De maat voor de brandbaarheid is het bereik van de concentratiewaarden tussen de onderste en bovenste ontploffingsgrens. De onder- en bovenexplosiegrenzen worden gevormd door de uiterste concentraties van het brandbare gas in lucht waarbij een vlam zich niet voortplant.

1.3. REFERENTIESTOF

Niet gegeven.

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODE

De concentratie van het gas in de lucht wordt stap voor stap opgevoerd, waarbij het mengsel in iedere stap wordt blootgesteld aan een elektrische vonk.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

Niet gegeven.

1.6. BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODE

1.6.1. Apparatuur

Het testvat is een staande glazen cilinder met een inwendige diameter van minimaal 50 mm en een hoogte van minimaal 300 mm. De ontstekings elektroden bevinden zich op een onderlinge afstand van 3 tot 5 mm en worden 60 mm boven de cilinderbodem geplaatst. De cilinder is voorzien van een overdrukventiel. Het apparaat moet worden afgeschermd om schade bij een eventuele ontploffing te beperken.

Als ontstekingsbron wordt gebruik gemaakt van een staande inductievonk met een duur van 0,5 sec, opgewekt door een hoogspanningstransformator met een uitgangsspanning van 10 tot 15 kV (maximaal ingangsvermogen 300 W). Een voorbeeld van een geschikt apparaat wordt gegeven in referentie (2).

1.6.2. Testomstandigheden

De test moet worden uitgevoerd bij kamertemperatuur (ongeveer 20 C).

1.6.3. Uitvoering van de test

Met behulp van doseerpompen wordt een bekende concentratie van het gas in lucht naar de glazen cilinder geleid. Het mengsel wordt blootgesteld aan een vonk en er wordt vastgesteld of er zich vanaf de ontstekingsbron al dan niet een vlam ontwikkelt die zich zelfstandig voortplant. De gasconcentratie wordt in stappen van 1 % vol opgevoerd, totdat ontbranding zoals boven bedoeld, plaatsvindt.

Als de chemische structuur van het gas erop wijst dat het niet ontvlambaar is en de samenstelling van het stoïchiometrische mengsel met lucht berekend kan worden, dienen alleen de mengsels in het bereik van 10 % beneden tot 10 % boven de stoïchiometrische samenstelling getest te worden in stappen van 1 %.

2. GEGEVENS

Het enige gegeven van belang voor bepaling van deze eigenschap is het optreden van een vlam, die zich zelfstandig voortplant.

3. RAPPORTAGE

In het verslag moeten, indien mogelijk, de volgende gegevens worden opgenomen:

- een nauwkeurige specificatie van de stof (beschrijving en verontreinigingen);
- een beschrijving van de gebruikte apparatuur inclusief de afmetingen;
- de temperatuur waarbij de test werd uitgevoerd;
- de onderzochte concentraties en de verkregen resultaten;
- het resultaat van de test: niet ontvlambaar of licht ontvlambaar gas. Indien geconcludeerd wordt dat het gas niet ontvlambaar is, moet het concentratiebereik waarover het gas in stappen van 1 % onderzocht werd, vermeld worden;
- alle gegevens en opmerkingen die van belang zijn voor de interpretatie van de resultaten.

4. LITERATUUR

(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 en H. Schacke. Entwicklung einer Standard-Apparatur zur Messung von Explosionsgrenzen. Chem.-Ing.-Tech., 1984, vol. 56, 2, 126-127.

A.13. PYROFORE EIGENSCHAPPEN VAN VASTE STOFFEN EN VLOEISTOFFEN

1. METHODE

1.1. Inleiding

De testprocedure is van toepassing op vaste en vloeibare stoffen, die spontaan kunnen ontbranden kort nadat ze bij kamertemperatuur (ongeveer 20 C) in aanraking zijn gekomen met lucht.

Deze testprocedure is niet van toepassing op stoffen die bij kamertemperatuur eerst na uren- of dagenlange blootstelling aan lucht spontaan ontbranden of die op hogere temperatuur moeten worden gebracht om tot zelfontbranding te komen.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

Stoffen worden als pyrofoor beschouwd als ze ontbranden of verkoling veroorzaken onder de omstandigheden zoals beschreven onder 1.6.

Voor de zelfontvlambaarheid van vloeistoffen kan ook een test nodig zijn volgens methode A.15: Zelfontbrandingstemperatuur (vloeistoffen en gassen).

1.3. REFERENTIESTOFFEN

Niet gegeven.

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODE

De stof, vast of vloeibaar, wordt op een inerte drager gebracht en gedurende 5 minuten bij omgevingstemperatuur in aanraking gebracht met lucht. Indien vloeistoffen niet ontbranden moeten ze geabsorbeerd worden op filterpapier en gedurende 5 minuten bij omgevingstemperatuur (ongeveer 20 C) worden blootgesteld aan lucht. Als een vaste of vloeibare stof ontbrandt, of een vloeistof het filterpapier doet ontbranden of verkolen, wordt de stof beschouwd als pyrofoor.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

Reproduceerbaarheid: gezien het belang met betrekking tot veiligheid is één enkel positief resultaat voldoende om de stof als pyrofoor te beschouwen.

1.6. BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODE

1.6.1. Apparatuur

Een porseleinen bakje van ongeveer 10 cm doorsnede wordt bij kamertemperatuur (ongeveer 20 C) tot een hoogte van ongeveer 5 mm gevuld met diatomeeënaarde.

Opmerking:

Diatomeeënaarde of een vergelijkbare en gangbare inerte stof wordt representatief geacht voor aarde waarmee gemorste stoffen in geval van een ongeluk in aanraking kunnen komen.

Droog filterpapier is vereist om vloeistoffen te onderzoeken die niet ontbranden na aanraking met lucht wanneer ze in aanraking zijn met een inerte drager.

1.6.2. Uitvoering van de test

a) Poedervormige vaste stoffen

1 tot 2 cm³ van de te onderzoeken, poedervormige stof wordt vanaf ongeveer 1 m hoogte op een niet-brandbaar oppervlak gestrooid; nagegaan wordt of de stof tijdens het vallen, of binnen 5 minuten na het neerkomen, ontbrandt.

De proef wordt 6 keer uitgevoerd tenzij ontbranding optreedt.

b) Vloeistoffen

ongeveer 5 cm³ van de te onderzoeken vloeistof wordt in het porseleinen bakje gegoten en nagegaan wordt of de stof binnen 5 minuten ontbrandt.

Als geen ontbranding optreedt tijdens de zes proeven, voer dan de volgende tests uit:
Een hoeveelheid van 0,5 ml van de te onderzoeken stof wordt met behulp van een injectiespuit op een gekarteld filterpapiertje gebracht en er wordt nagegaan of ontbranding of verkoling van het filterpapier optreedt binnen vijf minuten nadat de vloeistof werd aangebracht. De test wordt driemaal uitgevoerd, tenzij ontbranding of verkoling optreedt.

2. GEGEVENS

2.1. BEWERKING VAN DE RESULTATEN

Het onderzoek mag worden gestaakt zodra een positief resultaat optreedt in één van de tests.

2.2. BEOORDELING

Indien de stof ontbrandt binnen vijf minuten na opbrengen op een inerte drager en blootstelling aan de lucht, of indien een vloeistof een filterpapiertje verkoolt of doet ontbranden binnen vijf minuten na opbrengen en blootstelling aan de lucht, wordt de stof beschouwd als zijnde pyrofoor.

3. RAPPORTAGE

In het verslag moeten, indien mogelijk, de volgende gegevens worden opgenomen:

- een nauwkeurige specificatie van de stof (beschrijving en verontreinigingen);
- de resultaten van de tests;
- iedere bijkomende opmerking betreffende de interpretatie van de resultaten.

4. LITERATUUR

(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, Tests and criteria, 1990, United Nations, New York.

A.15. ZELFONTBRANDINGSTEMPERATUUR (VLOEISTOFFEN EN GASSEN)

1. METHODE

1.1. INLEIDING

Explosieve stoffen en stoffen die spontaan ontbranden in aanraking met lucht bij kamertemperatuur moeten niet onderworpen worden aan dit onderzoek. De testprocedure is van toepassing op gassen, vloeistoffen en dampen die in aanwezigheid van lucht door een heet oppervlak tot ontbranding kunnen worden gebracht.

De temperatuur waarbij zelfontbranding optreedt, kan aanzienlijk worden verlaagd door de aanwezigheid van katalytische verontreinigingen, door het oppervlakmateriaal, of door een groter volume van het proefvat.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

De mate van zelfontbranding wordt uitgedrukt in de zelfontbrandingstemperatuur. De zelfontbrandingstemperatuur is de laagste temperatuur waarbij de te onderzoeken stof gemengd met lucht tot ontbranding komt onder omstandigheden zoals beschreven in deze testmethode.

1.3. REFERENTIESTOFFEN

De referentiestoffen worden beschreven in de normen (zie 1.6.3). Deze stoffen zijn in de eerste plaats bedoeld om de werking van de methode regelmatig te controleren en om vergelijking met resultaten van andere methoden mogelijk te maken.

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODE

De methode bepaalt de laagste temperatuur van het binnenoppervlak van een vat, die leidt tot ontbranding van een in het vat geïnjecteerd(e) gas, damp, of vloeistof.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

De reproduceerbaarheid is afhankelijk van het temperatuurgebied waarin de zelfontbranding optreedt, en van de gebruikte testmethode.

De gevoeligheid en specificiteit zijn afhankelijk van de gebruikte testmethode.

1.6. BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODE

1.6.1. Apparatuur

De apparatuur wordt beschreven in de onder 1.6.3 genoemde methode.

1.6.2. Testomstandigheden

De te onderzoeken stof wordt onderzocht volgens de methode beschreven onder 1.6.3.

1.6.3. Uitvoering van de test

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

2. GEGEVENS

Registreer de testtemperatuur, de atmosferische druk, de gebruikte hoeveelheid stof en de tijdsduur tot ontbranding.

3. RAPPORTAGE

In het verslag moeten, indien mogelijk, de volgende gegevens worden opgenomen:

- nauwkeurige specificatie van de te onderzoeken stof (beschrijving en verontreinigingen);
- de gebruikte hoeveelheid stof en de atmosferische druk;
- de gebruikte apparatuur;
- de resultaten van metingen (testtemperaturen, resultaten met betrekking tot ontbranding en

bijbehorende tijdsduur);

- alle verdere opmerkingen die van belang zijn voor interpretatie van de resultaten.

4. LITERATUUR

Geen.

A.18. AANTALGEMIDDELD MOLECUULGEWICHT EN MOLECUULGEWICHTSVERDELING

VAN POLYMEREN

1. METHODE

Deze methode voor gelpermeatiechromatografie is overgenomen van TG 118 van de OESO (1996). Voor de fundamentele beginselen en nadere technische informatie wordt verwezen naar referentie (1).

1.1 INLEIDING

Aangezien de eigenschappen van polymeren zo sterk uiteenlopen, is het onmogelijk een enkele methode te beschrijven waarin voor alle mogelijkheden en specifieke gevallen bij de scheiding van polymeren exact de omstandigheden voor scheiding en evaluatie worden aangegeven. Met name complexe polymeersystemen komen vaak niet in aanmerking voor gelpermeatiechromatografie (GPC). Wanneer GPC niet uitvoerbaar is, kan het molecuulgewicht met behulp van andere methoden worden bepaald (zie bijlage). In dat geval moet een gedetailleerde beschrijving van en een volledige motivering voor de gebruikte methode worden gegeven.

De hier beschreven methode is gebaseerd op de norm DIN 55672 (1). Deze norm bevat gedetailleerde informatie over de wijze waarop de experimenten moeten worden uitgevoerd en de gegevens moeten worden geëvalueerd. Wanneer veranderingen in de wijze van uitvoering nodig zijn, moet daarvoor een motivering worden gegeven. Ook andere normen kunnen worden gebruikt, mits de referenties volledig worden vermeld. In de beschreven methode worden voor de kalibratie polystyreenmonsters met een bekende polydispersiteit gebruikt en wijzigingen kunnen nodig zijn om de methode geschikt te maken voor bepaalde polymeren zoals in water oplosbare polymeren en vertakte polymeren met een lange keten.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

Het aantalgemiddeld molecuulgewicht (M_n) en het gewichtgemiddeld molecuulgewicht (M_w) worden bepaald met behulp van de volgende vergelijkingen:

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

Hierbij is:

H_i = de hoogte van het detectorsignaal vanaf de basislijn bij het retentievolume V_i ;

M_i = het molecuulgewicht van de polymeerfractie bij het retentievolume V_i ;

n = het aantal meetpunten.

De verhouding M_w/M_n is de breedte van de molecuulgewichtsverdeling, die een maat is voor de dispersiteit van het systeem.

1.3. REFERENTIESTOFFEN

Aangezien GPC een relatieve methode is, moet het systeem worden gekalibreerd. Als standaard worden normaal gesproken fijn verdeelde lineair opgebouwde polystyreenmonsters gebruikt met bekende gemiddelde molecuulgewichten (M_n en M_w) en een bekende molecuulgewichtsverdeling. De kalibratiecurve kan alleen voor de bepaling van het molecuulgewicht van het onbekende monster worden gebruikt als de omstandigheden voor de scheiding van het monster en de standaards op identieke wijze zijn gekozen.

Een tijdens een bepaald experiment vastgesteld verband tussen het molecuulgewicht en het elutievolume is alleen onder de specifieke omstandigheden van dat experiment geldig. Daarbij gaat het vooral om de temperatuur, het oplosmiddel (of het oplosmiddelenmengsel), de omstandigheden tijdens chromatografie en de kolom of het kolomsysteem waarop de scheiding is uitgevoerd.

Een op deze manier bepaald molecuulgewicht van het monster is relatief en wordt beschreven als een "polystyreen-equivalent molecuulgewicht". Dit houdt in dat het molecuulgewicht afhankelijk van de structurele en chemische verschillen tussen het monster en de standaard in meer of mindere mate van de absolute waarde kan afwijken. Als een andere standaard wordt gebruikt, zoals polyethyleenglycol, polyethyleenoxide, polymethylmethacrylaat of polyacrylzuur, moet de reden daarvan worden vermeld.

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODE

Zowel de molecuulgewichtsverdeling van het monster als het gemiddelde molecuulgewicht (M_n of M_w) kan met behulp van GPC worden bepaald. GPC is een speciaal soort vloeistofchromatografie waarbij het monster aan de hand van het hydrodynamisch volume van de verschillende bestanddelen wordt gescheiden (2).

De scheiding voltrekt zich tijdens de passage van het monster door een kolom die met een poreus materiaal, meestal een organische gel, is gevuld. Kleine moleculen kunnen de poriën binnendringen, terwijl grote moleculen dit niet kunnen. Grote moleculen volgen dan ook een kortere weg en worden het eerste geëluëerd. Middelgrote moleculen kunnen sommige poriën binnendringen en worden later geëluëerd. De kleinste moleculen, waarvan de gemiddelde hydrodynamische straal kleiner is dan de poriën van de gel, kunnen alle poriën binnendringen. Deze worden het laatste geëluëerd.

In het ideale geval wordt de scheiding uitsluitend door de grootte van het molecuul bepaald, maar enige storing door absorptie-effecten is in de praktijk vrijwel niet te voorkomen. Een ongelijkmatige pakking van de kolom en dode ruimtes kunnen de situatie nog ongunstiger maken (2).

Detectie gebeurt aan de hand van bijvoorbeeld de brekingsindex of UV-absorptie en levert een eenvoudige verdelingskromme op. Om echte waarden voor het molecuulgewicht aan de kromme te kunnen toekennen moet de kolom echter worden gekalibreerd met behulp van polymeren met een bekend molecuulgewicht en liefst een in grote lijnen vergelijkbare structuur, bijvoorbeeld een aantal polystyreenstandaards. Meestal levert dit een Gauss-curve op, soms met een kleine staart aan de kant van de lage molecuulgewichten, waarbij op de verticale as de geëluëerde hoeveelheid in gewicht wordt uitgezet en op de horizontale as de logaritme van het molecuulgewicht.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

De herhaalbaarheid (relatieve standaardafwijking) van het elutievolume moet beter zijn dan 0,3%. Indien een chromatogram tijdafhankelijk wordt geëvalueerd en niet aan dit criterium voldoet, moet door correctie met behulp van een interne standaard de vereiste herhaalbaarheid van de analyse worden gewaarborgd (1). De polydispersiteit is afhankelijk van het molecuulgewicht van de standaard. Normale waarden voor polystyreenstandaards zijn:

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

(M_p is het molecuulgewicht van de standaard bij de top van de piek)

1.6. BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODE

1.6.1. Bereiding van de polystyreen-standaardoplossingen

De polystyreenstandaard wordt opgelost door deze zorgvuldig te mengen in de gekozen elutievloeistof. Bij de bereiding van de oplossingen moet rekening worden gehouden met de aanbevelingen van de fabrikant.

De concentratie van de standaardoplossingen wordt bepaald aan de hand van verschillende factoren, zoals het geïnjecteerde volume, de viscositeit van de oplossing en de gevoeligheid van de detector. Het maximale geïnjecteerde volume moet aan de lengte van de kolom worden aangepast om overlading te voorkomen. Voor een scheiding met behulp van GPC over een kolom van 30 cm x 7,8 mm wordt meestal een volume van 40 tot 100 μ l geïnjecteerd. Grotere volumes zijn mogelijk, maar niet groter dan 250 μ l. De optimale verhouding tussen het geïnjecteerde volume en de concentratie moet vóór de kalibratie van de kolom worden bepaald.

1.6.2 **Bereiding van de monsteroplossing**

In beginsel gelden voor de bereiding van de monsteroplossingen dezelfde eisen. Het monster wordt door zorgvuldig schudden opgelost in een geschikt oplosmiddel, bijvoorbeeld tetrahydrofuraan (THF). Het mag in geen geval met behulp van een ultrasoon bad worden opgelost. Indien nodig wordt de monsteroplossing gezuiverd over een membraanfilter met een poriegrootte tussen 0,2 en 2 µm.

Indien de oplossing onopgeloste deeltjes bevat, moet dit in het eindverslag worden vermeld aangezien deze door hoogmoleculaire bestanddelen kunnen ontstaan. Er moet een adequate methode worden gebruikt om het gewichtspercentage van de onopgeloste deeltjes te bepalen. De oplossingen moeten binnen 24 uur worden gebruikt.

1.6.3 **Apparatuur**

- Oplosmiddelreservoir
- Ontgasser (indien van toepassing)
- Pomp
- Pulsdemper (indien van toepassing)
- Injectiesysteem
- Chromatografiekolommen
- Detector
- Stromingsmeter (indien van toepassing)
- Gegevensrecorder/verwerker
- Afvalreservoir

Er moet voor worden gezorgd dat het GPC-systeem niet met de gebruikte oplosmiddelen reageert (bijvoorbeeld door stalen capillairen te gebruiken voor THF-oplossingen).

1.6.4 **Injectie- en oplosmiddeltoevoersysteem**

Een bekend volume van de monsteroplossing wordt met behulp van een autosampler of manueel in een scherp begrensde zone op de kolom gebracht. Wanneer bij manueel opbrengen de plunjer van de injectiespuit te snel wordt ingedrukt of teruggetrokken, kan dit tot veranderingen in de waargenomen molecuulgewichtsverdeling leiden. Het oplosmiddeltoevoersysteem moet voor zover mogelijk pulsatievrij zijn en liefst een pulsdemper bevatten. De stroomsnelheid moet ongeveer 1 ml/min zijn.

1.6.5 **Kolom**

Afhankelijk van het monster wordt het polymeer gekarakteriseerd met behulp van één kolom of een aantal in serie gekoppelde kolommen. In de handel zijn verschillende poreuze pakkingsmaterialen met bekende eigenschappen (bijvoorbeeld poriegrootte en exclusiegrens) verkrijgbaar. De keuze van de gel en de lengte van de kolom wordt bepaald door zowel de eigenschappen van het monster (hydrodynamisch volume, molecuulgewichtsverdeling) als de specifieke omstandigheden voor de scheiding zoals oplosmiddel, temperatuur en stroomsnelheid (1)(2)(3).

1.6.6 **Theoretische schotels**

De voor de scheiding gebruikte kolom of combinatie van kolommen moet worden gekarakteriseerd met behulp van het aantal theoretische schotels. Daartoe moet, indien THF als elutievlloeistof wordt gebruikt, een oplossing van ethylbenzeen of een andere geschikte apolaire stof op een kolom met een bekende lengte worden gebracht. Het aantal theoretische schotels wordt berekend met de volgende vergelijking:

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

Hierbij is:

N = het aantal theoretische schotels

V_e = het elutievolume bij de top van de piek

W = de piekbreedte aan de basis

$W_{1/2}$ = de piekbreedte op halve hoogte.

1.6.7 **Scheidend vermogen**

Naast het aantal theoretische schotels, een grootheid die bepalend is voor de bandbreedte, speelt ook het scheidend vermogen, dat wordt bepaald door de helling van de kalibratiecurve, een rol. Het scheidend vermogen van een kolom kan als volgt worden bepaald:

$$\frac{V_{e,M_x} - V_{e,(10M_x)}}{\text{oppervlak doorsnede van de kolom}} \geq 6,0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \right]$$

Hierbij is:

V_{e,M_x} = het elutievolume voor polystyreen met molecuulgewicht M_x

$V_{e,(10M_x)}$ = het elutievolume voor polystyreen met een tien keer zo hoog molecuulgewicht.

De resolutie van het systeem wordt meestal als volgt gedefinieerd:

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

Hierbij is:

V_{e1}, V_{e2} = het elutievolume van de twee polystyreenstandaards bij de top van de piek

W_1, W_2 = de piekbreedte aan de basis

M_1, M_2 = het molecuulgewicht bij de top van de pieken (deze moeten een factor 10 van elkaar verschillen).

De R-waarde voor het kolomsysteem moet groter zijn dan 1,7 (4).

1.6.8 **Oplosmiddelen**

Alle oplosmiddelen moeten zeer zuiver zijn (THF wordt gebruikt met een zuiverheid van 99,5%). Het oplosmiddelreservoir (indien nodig onder inert gas) moet groot genoeg zijn voor de kalibratie van de kolom en de analyse van verschillende monsters. Het oplosmiddel moet worden ontgast voordat het via de pomp naar de kolom wordt getransporteerd.

1.6.9 **Temperatuurbewaking**

De temperatuur van de kritische interne onderdelen (injectieblok, kolommen, detector en leidingen) moet constant zijn en in overeenstemming zijn met het gekozen oplosmiddel.

1.6.10 **Detector**

De detector is bedoeld om de concentratie van het monster in het eluaat uit de kolom kwantitatief te registreren. Om een onnodige verbreding van de pieken te voorkomen moet het volume van de meetcel van de detector zo klein mogelijk worden gehouden. Het volume mag niet groter zijn dan 10 μl , behalve voor lichtverstrooiing- en viscositeitdetectoren. Meestal wordt voor de detectie differentiële refractometrie gebruikt. Indien dit in verband met de specifieke eigenschappen van het monster of de elutievloeistof nodig is, kunnen echter ook andere soorten detectors worden gebruikt, zoals UV/VIS, IR of viscositeitdetectoren.

2. GEGEVENS EN RAPPORTAGE

2.1 GEGEVENS

Voor de gedetailleerde beoordelingscriteria en voor de eisen ten aanzien van het verzamelen en bewerken van de gegevens wordt verwezen naar de DIN-norm (1).

Voor elk monster moeten twee onafhankelijke experimenten worden uitgevoerd die los van elkaar moeten worden geanalyseerd.

Voor elke meting moet de waarde van M_n , M_w/M_n en M_p worden vermeld. Daarbij moet expliciet worden vermeld dat de gemeten waarden relatief zijn en worden uitgedrukt in equivalent-molecuulgewicht van de gebruikte standaard.

Na de bepaling van de retentievolumes of de retentietijden (eventueel gecorrigeerd met behulp van een interne standaard) wordt de logaritmische waarde van M_p (waarbij M_p de top van de piek van de kalibratiestandaard is) tegen een van deze grootheden uitgezet. Per log-interval zijn minimaal twee kalibratiepunten nodig en voor de curve als geheel minimaal vijf meetpunten. Het geraamde molecuulgewicht van het monster moet tussen het eerste en het laatste meetpunt liggen. Voor de bepaling van het laagste molecuulgewicht van de kalibratiecurve wordt een oplossing van n-hexylbenzeen of een andere geschikte apolaire stof gebruikt. Het aantal gemiddeld en het gewichtgemiddelde molecuulgewicht wordt meestal aan de hand van de bij punt 1.2 vermelde vergelijkingen met behulp van een computer bepaald. Wanneer de digitalisering met de hand gebeurt, kan ASTM D 3536-91 (3) worden geraadpleegd.

De verdelingskromme moet in de vorm van een tabel of als figuur (al dan niet cumulatieve frequentieverdeling tegen $\log M$) worden verstrekt. Bij de grafische weergave moet één log-interval van het molecuulgewicht normaal gesproken ongeveer 4 cm breed zijn en moet de top van de piek ongeveer 8 cm hoog zijn. Bij een cumulatieve frequentieverdeling moet het verschil op de y-as tussen 0 en 100% ongeveer 10 cm zijn.

2.2 TESTVERSLAG

Het testverslag moet de volgende informatie bevatten:

2.2.1 Onderzochte stof:

- beschikbare informatie over de onderzochte stof (identiteit, additieven, verontreinigingen);
- beschrijving van de behandeling van het monster, opmerkingen, problemen.

2.2.2 Apparatuur:

- elutievloeistofreservoir, inert gas, ontgassing van de elutievloeistof, samenstelling van de elutievloeistof, verontreinigingen;
- pomp, pulsdemper, injectiesysteem;
- scheidingskolommen (fabrikant, alle informatie over de kenmerken van de kolommen zoals poriegrootte en aard van het pakingsmateriaal, aantal, lengte en volgorde van de gebruikte kolommen);
- aantal theoretische schotels van de kolom (of de combinatie), scheidend vermogen (resolutie van het systeem);
- informatie over de symmetrie van de pieken;
- kolomtemperatuur, aard van de temperatuurregeling;
- detector (meetprincipe, type, volume van de meetcel);
- stromingsmeter, indien gebruikt (fabrikant, meetprincipe);
- systeem voor gegevensregistratie en -verwerking (hardware en software).

2.2.3. Kalibratie van het systeem:

- gedetailleerde beschrijving van de methode die wordt gebruikt om de kalibratiecurve samen te stellen;
- informatie over de kwaliteitscriteria voor deze methode (bijvoorbeeld correlatiecoëfficiënt of som van de kwadraten);
- informatie over alle extrapolaties, veronderstellingen en benaderingen tijdens de experimentele procedure en de beoordeling en verwerking van gegevens;

- alle metingen die voor de samenstelling van de kalibratiecurve worden gebruikt, moeten in een tabel worden opgenomen waarbij voor elk kalibratiepunt de volgende informatie moet worden vermeld:
 - naam van het monster
 - fabrikant van het monster
 - normale waarden van M_p , M_n , M_w en M_w/M_n , zoals deze door de fabrikant zijn verstrekt of door latere metingen zijn bepaald, alsmede gedetailleerde informatie over de bepalingmethode
 - geïnjecteerd volume en concentratie daarin
 - voor kalibratie gebruikte waarde van M_p
 - bij de top van de piek gemeten elutievolume of gecorrigeerde retentietijd
 - bij de top van de piek berekende M_p
 - procentuele fout van berekende M_p en de kalibratiewaarde.

2.2.4. **Evaluatie:**

- evaluatie op basis van tijd: methoden die worden gebruikt om de vereiste reproduceerbaarheid te waarborgen (correctiemethode, interne standaard, enz.);
- informatie over de keuze voor elutievolume of retentietijd als basis voor de evaluatie;
- informatie over de grenzen van de evaluatie als een piek niet volledig wordt geanalyseerd;
- beschrijving van afvlakmethoden indien deze zijn gebruikt;
- procedures voor de bereiding en voorbehandeling van het monster;
- eventuele aanwezigheid van onopgeloste deeltjes;
- geïnjecteerd volume (μl) en concentratie daarin (mg/ml);
- bespreking van effecten die tot afwijkingen van het ideale GPC-profiel leiden;
- gedetailleerde beschrijving van alle wijzigingen in de testprocedures;
- gedetailleerde informatie over de foutintervallen;
- alle andere informatie en opmerkingen die relevant zijn voor de interpretatie van de resultaten.

3. REFERENTIES

- (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.

BIJLAGE

VOORBEELDEN VAN ANDERE METHODEN VOOR DE BEPALING VAN HET

AANTALGEMIDDELD MOLECUULGEWICHT (M_n) VAN POLYMEREN

Gelpermeatiechromatografie (GPC) geniet de voorkeur als methode voor de bepaling van M_n , vooral wanneer er verschillende standaards beschikbaar zijn waarvan de structuur vergelijkbaar is met die van het polymeer. Wanneer het gebruik van GPC praktische problemen oplevert of reeds wordt vermoed dat de stof niet aan een criterium voor M_n in de regelgeving zal voldoen (en dit vermoeden moet worden bevestigd), zijn echter andere methoden beschikbaar, zoals:

1. Gebruik van colligatieve eigenschappen

- 1.1 **Ebullioscopie / Cryoscopie:** hierbij wordt de kookpuntverhoging (ebullioscopie) of vriespuntverlaging (cryoscopie) van een oplosmiddel na toevoeging van het polymeer gemeten. Bij deze methode wordt gebruik gemaakt van het feit dat het effect van het opgeloste polymeer op het kookpunt/vriespunt van de vloeistof afhankelijk is van het molecuulgewicht van het polymeer (1) (2).

Toepasbaarheid: $M_n < 20.000$.

- 1.2 **Dampspanningsverlaging:** hierbij wordt de dampspanning van een gekozen referentievloeistof voor en na toevoeging van bekende hoeveelheden polymeer gemeten (1) (2).

Toepasbaarheid: $M_n < 20.000$ (theoretisch; in de praktijk is de bruikbaarheid van deze methode beperkt).

- 1.3 **Membraan-osmometrie:** berust op osmose, d.w.z. de natuurlijke neiging van moleculen van oplosmiddelen om zich via een semipermeabel membraan van een verdunde naar een geconcentreerde oplossing te verplaatsen om een evenwicht te bereiken. In dit geval bevat de verdunde oplossing geen polymeer en de geconcentreerde oplossing wel. Doordat het oplosmiddel door het membraan wordt getrokken, ontstaat een drukverschil dat afhankelijk is van de concentratie en het molecuulgewicht van het polymeer (1) (3) (4).

Toepasbaarheid: $20.000 < M_n < 200.000$.

- 1.4 **Dampfase-osmometrie:** hierbij wordt de verdampingssnelheid van een zuivere oplosmiddelaërosol vergeleken met die van ten minste drie aërosolen die verschillende concentraties polymeer bevatten (1) (5) (6).

Toepasbaarheid: $M_n < 20.000$.

2. Eindgroepanalyse

Om deze methode te kunnen gebruiken is kennis nodig omtrent zowel de algehele structuur van het polymeer als de aard van de eindgroepen die de ketens afsluiten (deze moeten met behulp van bijvoorbeeld NMR of titratie/derivatisering van de hoofdketen kunnen worden onderscheiden). Wanneer de concentratie van de eindgroepen in het polymeermolecuul wordt bepaald, kan op grond daarvan een waarde voor het molecuulgewicht worden afgeleid (7) (8) (9).

Toepasbaarheid: M_n tot 50.000 (met afnemende betrouwbaarheid).

REFERENTIES

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

A.19. GEHALTE VAN POLYMEREN AAN LAAGMOLECULAIRE BESTANDDELEN

1. METHODE

Deze methode voor gelpermeatiechromatografie is overgenomen van TG 119 van de OESO (1996). Voor de fundamentele beginselen en nadere technische informatie wordt verwezen naar de referenties.

1.1 INLEIDING

Aangezien de eigenschappen van polymeren zo sterk uiteenlopen, is het onmogelijk een enkele methode te beschrijven waarin voor alle mogelijkheden en specifieke gevallen bij de scheiding van polymeren exact de omstandigheden voor scheiding en evaluatie worden aangegeven. Met name complexe polymeersystemen komen vaak niet in aanmerking voor gelpermeatiechromatografie (GPC). Wanneer GPC niet uitvoerbaar is, kan het molecuulgewicht met behulp van andere methoden worden bepaald (zie bijlage). In dat geval moet een gedetailleerde beschrijving van en een volledige motivering voor de gebruikte methode worden gegeven.

De hier beschreven methode is gebaseerd op de norm DIN 55672 (1). Deze norm bevat gedetailleerde informatie over de wijze waarop de experimenten moeten worden uitgevoerd en de gegevens moeten worden geëvalueerd. Wanneer veranderingen in de wijze van uitvoering nodig zijn, moet daarvoor een motivering worden gegeven. Ook andere normen kunnen worden gebruikt, mits de referenties volledig worden vermeld. In de beschreven methode worden voor de kalibratie polystyreenmonsters met een bekende polydispersiteit gebruikt en wijzigingen kunnen nodig zijn om de methode geschikt te maken voor bepaalde polymeren zoals in water oplosbare polymeren en vertakte polymeren met een lange keten.

1.2 DEFINITIES EN EENHEDEN

Een laag molecuulgewicht wordt hier willekeurig gedefinieerd als een molecuulgewicht beneden 1000 dalton.

Het aantalgemiddeld molecuulgewicht (M_n) en het gewichtgemiddeld molecuulgewicht (M_w) worden bepaald met behulp van de volgende vergelijkingen:

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

Hierbij is:

H_i = de hoogte van het detectorsignaal vanaf de basislijn bij het retentievolume V_i ;

M_i = het molecuulgewicht van de polymeerfractie bij het retentievolume V_i ;

n = het aantal meetpunten.

De verhouding M_w/M_n is de breedte van de molecuulgewichtsverdeling, die een maat is voor de dispersiteit van het systeem.

1.3 REFERENTIESTOFFEN

Aangezien GPC een relatieve methode is, moet het systeem worden gekalibreerd. Als standaard worden normaal gesproken fijn verdeelde lineair opgebouwde polystyreenmonsters gebruikt met bekende gemiddelde molecuulgewichten (M_n en M_w) en een bekende molecuulgewichtsverdeling. De kalibratiecurve kan alleen voor de bepaling van het molecuulgewicht van het onbekende monster worden gebruikt als de omstandigheden voor de scheiding van het monster en de standaards op identieke wijze zijn gekozen.

Een tijdens een bepaald experiment vastgesteld verband tussen het molecuulgewicht en het elutievolume is alleen onder de specifieke omstandigheden van dat experiment geldig. Daarbij gaat het vooral om de temperatuur, het oplosmiddel (of het oplosmiddelenmengsel), de omstandigheden tijdens chromatografie en de kolom of het kolomsysteem waarop de scheiding is uitgevoerd.

Een op deze manier bepaald molecuulgewicht van het monster is relatief en wordt beschreven als een "polystyreen-equivalent molecuulgewicht". Dit houdt in dat het molecuulgewicht afhankelijk van de structurele en chemische verschillen tussen het monster en de standaard in meer of mindere mate van de absolute waarde kan afwijken. Als een andere standaard wordt gebruikt, zoals polyethyleenglycol, polyethyleenoxide, polymethylmethacrylaat of polyacrylzuur, moet de reden daarvan worden vermeld.

1.4 PRINCIPE VAN DE TESTMETHODE

Zowel de molecuulgewichtsverdeling van het monster als het gemiddelde molecuulgewicht (M_n of M_w) kan met behulp van GPC worden bepaald. GPC is een speciaal soort vloeistofchromatografie waarbij het monster aan de hand van het hydrodynamisch volume van de verschillende bestanddelen wordt gescheiden (2).

De scheiding voltrekt zich tijdens de passage van het monster door een kolom die met een poreus materiaal, meestal een organische gel, is gevuld. Kleine moleculen kunnen de poriën binnendringen, terwijl grote moleculen dit niet kunnen. Grote moleculen volgen dan ook een kortere weg en worden het eerste geëluëerd. Middelgrote moleculen kunnen sommige poriën binnendringen en worden later geëluëerd. De kleinste moleculen, waarvan de gemiddelde hydrodynamische straal kleiner is dan de poriën van de gel, kunnen alle poriën binnendringen. Deze worden het laatste geëluëerd.

In het ideale geval wordt de scheiding uitsluitend door de grootte van het molecuul bepaald, maar enige storing door absorptie-effecten is in de praktijk vrijwel niet te voorkomen. Een ongelijkmatige pakking van de kolom en dode ruimtes kunnen de situatie nog ongunstiger maken (2).

Detectie gebeurt aan de hand van bijvoorbeeld de brekingsindex of UV-absorptie en levert een eenvoudige verdelingskromme op. Om echte waarden voor het molecuulgewicht aan de kromme te kunnen toekennen moet de kolom echter worden gekalibreerd met behulp van polymeren met een bekend molecuulgewicht en liefst een in grote lijnen vergelijkbare structuur, bijvoorbeeld een aantal polystyreenstandaards. Meestal levert dit een Gauss-curve op, soms met een kleine staart aan de kant van de lage molecuulgewichten, waarbij op de verticale as de geëluëerde hoeveelheid in gewicht wordt uitgezet en op de horizontale as de logaritme van het molecuulgewicht.

Het gehalte aan laagmoleculaire bestanddelen wordt uit deze kromme afgeleid. De kalibratie kan alleen nauwkeurig zijn als de respons van de laagmoleculaire bestanddelen per massa-eenheid equivalent is met die van het polymeer als geheel.

1.5 KWALITEITSCRITERIA

De herhaalbaarheid (relatieve standaardafwijking) van het elutievolume moet beter zijn dan 0,3%. Indien een chromatogram tijdfafhankelijk wordt geëvalueerd en niet aan dit criterium voldoet, moet door correctie met behulp van een interne standaard de vereiste herhaalbaarheid van de analyse worden gewaarborgd (1). De polydispersiteit is afhankelijk van het molecuulgewicht van de standaard. Normale waarden voor polystyreenstandaards zijn:

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

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

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

(M_p is het molecuulgewicht van de standaard bij de top van de piek)

1.6 BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODE

1.6.1 Bereiding van de polystyreen-standaardoplossingen

De polystyreenstandaard wordt opgelost door deze zorgvuldig te mengen in de gekozen elutievloeistof. Bij de bereiding van de oplossingen moet rekening worden gehouden met de aanbevelingen van de fabrikant.

De concentratie van de standaardoplossingen wordt bepaald aan de hand van verschillende factoren, zoals het geïnjecteerde volume, de viscositeit van de oplossing en de gevoeligheid van de detector. Het maximale geïnjecteerde volume moet aan de lengte van de kolom worden aangepast om overlading te voorkomen.

Voor een scheiding met behulp van GPC over een kolom van 30 cm x 7,8 mm wordt meestal een volume van 40 tot 100 μl geïnjecteerd. Grotere volumes zijn mogelijk, maar niet groter dan 250 μl . De optimale verhouding tussen het geïnjecteerde volume en de concentratie moet vóór de kalibratie van de kolom worden bepaald.

1.6.2 **Bereiding van de monsteroplossing**

In beginsel gelden voor de bereiding van de monsteroplossingen dezelfde eisen. Het monster wordt door zorgvuldig schudden opgelost in een geschikt oplosmiddel, bijvoorbeeld tetrahydrofuraan (THF). Het mag in geen geval met behulp van een ultrasoon bad worden opgelost. Indien nodig wordt de monsteroplossing gezuiverd over een membraanfilter met een poriegrootte tussen 0,2 en 2 μm .

Indien de oplossing onopgeloste deeltjes bevat, moet dit in het eindverslag worden vermeld aangezien deze door hoogmoleculaire bestanddelen kunnen ontstaan. Er moet een adequate methode worden gebruikt om het gewichtspercentage van de onopgeloste deeltjes te bepalen. De oplossingen moeten binnen 24 uur worden gebruikt.

1.6.3 **Correctie voor het gehalte aan verontreinigingen en additieven**

Meestal moet het gehalte aan bestanddelen met $M < 1000$ worden gecorrigeerd voor de bijdrage van niet polymeer-specifieke componenten (zoals verontreinigingen en/of additieven), tenzij het gemeten gehalte al lager is dan 1%. Dit gebeurt door een directe analyse van de polymeeroplossing of van het GPC-eluaat.

Wanneer het eluaat na de passage door de kolom te verdund is om nog te worden geanalyseerd, moet het worden geconcentreerd. Daarbij kan het nodig zijn het eluaat droog te dampen en vervolgens weer op te lossen. Het concentreren van het eluaat moet onder zodanige omstandigheden gebeuren dat wordt gewaarborgd dat er geen veranderingen in het eluaat optreden. De behandeling van het eluaat na GPC is afhankelijk van de analysemethode die voor de kwantitatieve bepaling wordt gebruikt.

1.6.4 **Apparatuur**

De GPC-apparatuur bestaat uit de volgende onderdelen:

- Oplosmiddelreservoir
- Ontgasser (indien van toepassing)
- Pomp
- Pulsdemper (indien van toepassing)
- Injectiesysteem
- Chromatografiekolommen
- Detector
- Stromingsmeter (indien van toepassing)
- Gegevensrecorder/verwerker
- Afvalreservoir

Er moet voor worden gezorgd dat het GPC-systeem niet met de gebruikte oplosmiddelen reageert (bijvoorbeeld door stalen capillairen te gebruiken voor THF-oplossingen).

1.6.5 **Injectie- en oplosmiddeltoevoersysteem**

Een bekend volume van de monsteroplossing wordt met behulp van een autosampler of manueel in een scherp begrensde zone op de kolom gebracht. Wanneer bij manueel opbrengen de plunjer van de injectiespuit te snel wordt ingedrukt of teruggetrokken, kan dit tot veranderingen in de waargenomen molecuulgewichtsverdeling leiden. Het oplosmiddeltoevoersysteem moet voor zover mogelijk pulsatievrij zijn en liefst een pulsdemper bevatten. De stroomsnelheid moet ongeveer 1 ml/min zijn.

1.6.6 **Kolom**

Afhankelijk van het monster wordt het polymeer gekarakteriseerd met behulp van één kolom of een aantal in serie gekoppelde kolommen. In de handel zijn verschillende poreuze pakkingsmaterialen met bekende eigenschappen (bijvoorbeeld poriegrootte en exclusiegrens) verkrijgbaar. De keuze van de gel en de lengte van de kolom wordt bepaald door zowel de eigenschappen van het monster (hydrodynamisch volume, molecuulgewichtsverdeling) als de specifieke omstandigheden voor de scheiding zoals oplosmiddel, temperatuur en stroomsnelheid (1)(2)(3).

1.6.7 **Theoretische schotels**

De voor de scheiding gebruikte kolom of combinatie van kolommen moet worden gekarakteriseerd met behulp van het aantal theoretische schotels. Daartoe moet, indien THF als elutievlloeistof wordt gebruikt, een oplossing van ethylbenzeen of een andere geschikte apolaire stof op een kolom met een bekende lengte worden gebracht. Het aantal theoretische schotels wordt berekend met de volgende vergelijking:

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

Hierbij is:

N = het aantal theoretische schotels

V_e = het elutievolumen bij de top van de piek

W = de piekbreedte aan de basis

$W_{1/2}$ = de piekbreedte op halve hoogte.

1.6.8 **Scheidend vermogen**

Naast het aantal theoretische schotels, een grootte die bepalend is voor de bandbreedte, speelt ook het scheidend vermogen, dat wordt bepaald door de helling van de kalibratiecurve, een rol. Het scheidend vermogen van een kolom kan als volgt worden bepaald:

$$\frac{V_{e, M_x} - V_{e, (10M_x)}}{\text{oppervlak doorsnede van de kolom}} \geq 6,0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \right]$$

Hierbij is:

V_{e, M_x} = het elutievolumen voor polystyreen met molecuulgewicht M_x

$V_{e, (10M_x)}$ = het elutievolumen voor polystyreen met een tien keer zo hoog molecuulgewicht.

De resolutie van het systeem wordt meestal als volgt gedefinieerd:

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

Hierbij is:

V_{e1}, V_{e2} = het elutievolumen van de twee polystyreenstandaards bij de top van de piek

W_1, W_2 = de piekbreedte aan de basis

M_1, M_2 = het molecuulgewicht bij de top van de pieken (deze moeten een factor 10 van elkaar verschillen).

De R-waarde voor het kolomsysteem moet groter zijn dan 1,7 (4).

1.6.9 **Oplosmiddelen**

Alle oplosmiddelen moeten zeer zuiver zijn (THF wordt gebruikt met een zuiverheid van 99,5%). Het oplosmiddelreservoir (indien nodig onder inert gas) moet groot genoeg zijn voor de kalibratie van de kolom en de analyse van verschillende monsters. Het oplosmiddel moet worden ontgast voordat het via de pomp naar de kolom wordt getransporteerd.

1.6.10 **Temperatuurbewaking**

De temperatuur van de kritische interne onderdelen (injectieblok, kolommen, detector en leidingen) moet constant zijn en in overeenstemming zijn met het gekozen oplosmiddel.

1.6.11 **Detector**

De detector is bedoeld om de concentratie van het monster in het eluaat uit de kolom kwantitatief te registreren. Om een onnodige verbreding van de pieken te voorkomen moet het volume van de meetcel van de detector zo klein mogelijk worden gehouden. Het volume mag niet groter zijn dan 10 µl, behalve voor lichtverstrooiing- en viscositeitdetectoren. Meestal wordt voor de detectie differentiële refractometrie gebruikt. Indien dit in verband met de specifieke eigenschappen van het monster of de elutievlloeistof nodig is, kunnen echter ook andere soorten detectors worden gebruikt, zoals UV/VIS, IR of viscositeitdetectoren.

2. **GEGEVENS EN RAPPORTAGE**

2.1 **GEGEVENS**

Voor de gedetailleerde beoordelingscriteria en voor de eisen ten aanzien van het verzamelen en bewerken van de gegevens wordt verwezen naar de DIN-norm (1).

Voor elk monster moeten twee onafhankelijke experimenten worden uitgevoerd die los van elkaar moeten worden geanalyseerd. Het is van essentieel belang dat in alle gevallen onder dezelfde omstandigheden als de bepaling bij het monster ook een blancobepaling wordt uitgevoerd.

Er moet expliciet worden vermeld dat de gemeten waarden relatief zijn en worden uitgedrukt in equivalent-molecuulgewicht van de gebruikte standaard.

Na de bepaling van de retentievolumes of de retentietijden (eventueel gecorrigeerd met behulp van een interne standaard) wordt de logaritmische waarde van M_p (waarbij M_p de top van de piek van de kalibratiestandaard is) tegen een van deze grootheden uitgezet. Per log-interval zijn minimaal twee kalibratiepunten nodig en voor de curve als geheel minimaal vijf meetpunten. Het geraamde molecuulgewicht van het monster moet tussen het eerste en het laatste meetpunt liggen. Voor de bepaling van het laagste molecuulgewicht van de kalibratiecurve wordt een oplossing van n-hexylbenzeen of een andere geschikte apolaire stof gebruikt. Het gedeelte van de curve dat overeenkomt met molecuulgewichten lager dan 1000 wordt indien nodig gecorrigeerd voor verontreinigingen en additieven. De evaluatie van de elutiecurves gebeurt meestal met behulp van elektronische gegevensverwerking. Wanneer de digitalisering met de hand gebeurt, kan ASTM D 3536-91 (3) worden geraadpleegd.

Als er onoplosbaar polymeer op de kolom achterblijft, zal dit waarschijnlijk een hoger molecuulgewicht hebben dan de opgeloste fractie en als daar geen rekening mee wordt gehouden, zou het gehalte aan laagmoleculaire bestanddelen waarschijnlijk te hoog uitvallen. In de bijlage worden richtsnoeren gegeven om het gehalte aan laagmoleculaire bestanddelen te corrigeren voor de aanwezigheid van onoplosbaar polymeer.

De verdelingskromme moet in de vorm van een tabel of als figuur (al dan niet cumulatieve frequentieverdeling tegen $\log M$) worden verstrekt. Bij de grafische weergave moet één log-interval van het molecuulgewicht normaal gesproken ongeveer 4 cm breed zijn en moet de top van de piek ongeveer 8 cm hoog zijn. Bij een cumulatieve frequentieverdeling moet het verschil op de y-as tussen 0 en 100% ongeveer 10 cm zijn.

2.2 **TESTVERSLAG**

Het testverslag moet de volgende informatie bevatten:

- 2.2.1 **Onderzochte stof:**
- beschikbare informatie over de onderzochte stof (identiteit, additieven, verontreinigingen);
 - beschrijving van de behandeling van het monster, opmerkingen, problemen.
- 2.2.2 **Apparatuur:**
- elutievloeistofreservoir, inert gas, ontgassing van de elutievloeistof, samenstelling van de elutievloeistof, verontreinigingen;
 - pomp, pulsdemper, injectiesysteem;
 - scheidingskolommen (fabrikant, alle informatie over de kenmerken van de kolommen zoals poriegrootte en aard van het pakkingsmateriaal, aantal, lengte en volgorde van de gebruikte kolommen);
 - aantal theoretische schotels van de kolom (of de combinatie), scheidend vermogen (resolutie van het systeem);
 - informatie over de symmetrie van de pieken;
 - kolomtemperatuur, aard van de temperatuurregeling;
 - detector (meetprincipe, type, volume van de meetcel);
 - stromingsmeter, indien gebruikt (fabrikant, meetprincipe);
 - systeem voor gegevensregistratie en -verwerking (hardware en software).
- 2.2.3 **Kalibratie van het systeem:**
- gedetailleerde beschrijving van de methode die wordt gebruikt om de kalibratiecurve samen te stellen;
 - informatie over de kwaliteitscriteria voor deze methode (bijvoorbeeld correlatiecoëfficiënt of som van de kwadraten);
 - informatie over alle extrapolaties, veronderstellingen en benaderingen tijdens de experimentele procedure en de beoordeling en verwerking van gegevens;
 - alle metingen die voor de samenstelling van de kalibratiecurve worden gebruikt, moeten in een tabel worden opgenomen waarbij voor elk kalibratiepunt de volgende informatie moet worden vermeld:
 - naam van het monster
 - fabrikant van het monster
 - normale waarden van M_p , M_n , M_w en M_w/M_n , zoals deze door de fabrikant zijn verstrekt of door latere metingen zijn bepaald, alsmede gedetailleerde informatie over de bepalingmethode
 - geïnjecteerd volume en concentratie daarin
 - voor kalibratie gebruikte waarde van M_p
 - bij de top van de piek gemeten elutievolume of gecorrigeerde retentietijd
 - bij de top van de piek berekende M_p
 - procentuele fout van berekende M_p en de kalibratiewaarde.
- 2.2.4 **Informatie over het gehalte aan laagmoleculaire bestanddelen:**
- beschrijving van de bij de analyse gebruikte methoden en de wijze waarop de experimenten zijn uitgevoerd;
 - informatie over het gehalte aan laagmoleculaire bestanddelen (als gewichtspercentage van het totale monster);
 - informatie over het gehalte aan verontreinigingen, additieven en andere niet-polymeerb Bestanddelen (als gewichtspercentage van het totale monster).

2.2.5

Evaluatie:

- evaluatie op basis van tijd: alle methoden die worden gebruikt om de vereiste reproduceerbaarheid te waarborgen (correctiemethode, interne standaard, enz.);
- informatie over de keuze voor elutievolume of retentietijd als basis voor de evaluatie;
- informatie over de grenzen van de evaluatie als een piek niet volledig wordt geanalyseerd;
- beschrijving van afvlakmethoden indien deze zijn gebruikt;
- procedures voor de bereiding en voorbehandeling van het monster;
- eventuele aanwezigheid van onopgeloste deeltjes;
- geïnjecteerd volume (μl) en concentratie daarin (mg/ml);
- bespreking van effecten die tot afwijkingen van het ideale GPC-profiel leiden;
- gedetailleerde beschrijving van alle wijzigingen in de testprocedures;
- gedetailleerde informatie over de foutintervallen;
- alle andere informatie en opmerkingen die relevant zijn voor de interpretatie van de resultaten.

3.

REFERENTIES

- (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.

BIJLAGE

RICHTSNOEREN OM HET GEHALTE AAN LAAGMOLECULAIRE BESTANDDELEN TE

CORRIGEREN VOOR DE AANWEZIGHEID VAN ONOPLOSBAAR POLYMEER

Wanneer een monster onoplosbaar polymeer bevat, gaat tijdens de GPC-analyse massa verloren. Het onoplosbaar polymeer blijft irreversibel op de kolom of het monsterfilter achter, terwijl het oplosbare gedeelte van het monster door de kolom loopt. Wanneer de stijging van de brekingsindex (dn/dc) van het polymeer kan worden geschat of gemeten, kan de massa van de hoeveelheid monster die op de kolom verloren is gegaan, worden geschat. In dat geval wordt de correctie bepaald met behulp van een externe kalibratie met standaardmaterialen met een bekende concentratie en dn/dc om de respons van de refractometer te kalibreren. In het hier gegeven voorbeeld wordt een PMM-standaard (polymethylmethacrylaat) gebruikt.

Bij de externe kalibratie voor de analyse van acrylpolymeren wordt een PMM-standaard met een bekende concentratie in tetrahydrofuraan met behulp van GPC geanalyseerd en worden de resultaten gebruikt voor de bepaling van de refractometerconstante volgens de volgende vergelijking:

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

Hierbij is:

K = de refractometerconstante (in microvolt·seconde/ml);

R = de respons van de PMM-standaard (in microvolt·seconde);

C = de concentratie van de PMM-standaard (in mg/ml);

V = het geïnjecteerde volume (in ml);

dn/dc = de stijging van de brekingsindex voor PMM in tetrahydrofuraan (in ml/mg).

Normale waarden voor een PMM-standaard zijn:

R = 2937891;

C = 1,07 mg/ml;

V = 0,1 ml;

dn/dc = 9×10^{-5} ml/mg.

Met de aldus berekende waarde van K ($3,05 \times 10^{11}$) wordt vervolgens de theoretische respons van de detector berekend als het geïnjecteerde polymeer voor 100% via de detector zou zijn geëluëerd.

A.20. OPLOS/EXTRACTIEGEDRAG VAN POLYMEREN IN WATER

1. METHODE

De hier beschreven methode is overgenomen van de herziene versie van TG 120 van de OESO (1997). Voor nadere technische informatie wordt verwezen naar referentie (1).

1.1 INLEIDING

Voor bepaalde polymeren (bijvoorbeeld emulsiepolymeren) moeten eerst voorbereidende werkzaamheden worden uitgevoerd voordat de hier beschreven methode kan worden toegepast. De methode kan niet worden gebruikt voor vloeibare polymeren en voor polymeren die onder de testomstandigheden met water reageren.

Wanneer de methode niet geschikt of niet bruikbaar is, kan het oplos/extractiegedrag met behulp van andere methoden worden onderzocht. In dat geval moet een gedetailleerde beschrijving van en een volledige motivering voor de gebruikte methode worden gegeven.

1.2 REFERENTIESTOFFEN

Geen.

1.3 PRINCIPE VAN DE TESTMETHODE

Het oplos/extractiegedrag van polymeren in waterig milieu wordt bepaald met behulp van de kolfmethode (zie methode A.6: Oplosbaarheid in water, methode met de kolf) waarin onderstaande wijzigingen worden aangebracht.

1.4 KWALITEITSCRITERIA

Geen.

1.5 BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODE

1.5.1 Apparatuur

Voor deze methode is de volgende apparatuur nodig:

- een vergruizer, bijvoorbeeld een maalapparaat, om deeltjes met een bekende grootte te vervaardigen;
- een schudapparaat met regelbare temperatuur;
- een membraanfiltersysteem;
- adequate analyseapparatuur;
- gestandaardiseerde zeven.

1.5.2 Monstervoorbereiding

Een representatief monster moet eerst worden vergruisd tot deeltjes met een grootte van 0,125 tot 0,25 mm (gebruik hierbij geschikte zeven). Voor de stabiliteit van het monster of voor het maalprocédé kan koeling nodig zijn. Rubberachtige materialen kunnen bij de temperatuur van vloeibare stikstof worden vergruisd (1).

Als het niet mogelijk is een fractie met de vereiste deeltjesgrootte te verkrijgen, moet worden getracht de deeltjesgrootte zoveel mogelijk te verlagen en moet het resultaat in het verslag worden vermeld. Tevens moet in het verslag worden vermeld hoe het vergruiste monster voor de test is bewaard.

1.5.3 Procedure

In drie kolven met een glazen stop wordt telkens 10 g van de te onderzoeken stof afgewogen. Vervolgens wordt aan elke kolf 1.000 ml water toegevoegd. Indien het niet mogelijk blijkt met een hoeveelheid van 10 g polymeer te werken, moet de eerst hogere hoeveelheid worden gebruikt waarmee wel kan worden gewerkt en moet de hoeveelheid water dienovereenkomstig worden aangepast.

De kolven worden goed afgesloten en vervolgens bij 20°C geschud. Hiervoor wordt een schud- of roermachine gebruikt waarmee bij constante temperatuur kan worden gewerkt. Na 24 uur wordt de inhoud van elke kolf gecentrifugeerd of gefiltreerd en wordt de polymeerconcentratie in de heldere waterige fase met behulp van een geschikte analysemethode bepaald. Indien er geen geschikte analysemethoden voor de waterige fase beschikbaar zijn, kan de totale oplosbaarheid/extraheerbaarheid op basis van het drooggewicht van het residu op het filter of het gecentrifugeerde neerslag worden bepaald.

Meestal moet bij de kwantitatieve bepaling onderscheid worden gemaakt tussen de verontreinigingen en additieven enerzijds en het polymeer met een laag molecuulgewicht anderzijds. Bij een gravimetrische bepaling is het ook belangrijk dat er een blancobepaling zonder te onderzoeken stof wordt uitgevoerd om rekening te kunnen houden met residuen ten gevolge van de experimentele procedure.

Het oplos/extractiegedrag van polymeren in water bij 37°C bij pH 2 en pH 9 kan op dezelfde wijze worden bepaald zoals beschreven voor de uitvoering van het experiment bij 20°C. De pH kan worden aangepast door de toevoeging van geschikte bufferoplossingen of zuren of basen als zoutzuur, azijnzuur, natrium- of kaliumhydroxide (p.a.) of NH₃.

Afhankelijk van de gebruikte analysemethode moet de test een of twee maal worden uitgevoerd. Wanneer voldoende specifieke methoden beschikbaar zijn voor een directe analyse van de polymeercomponent in de waterige fase, moet één in het voorgaande beschreven test voldoende zijn. Wanneer dergelijke methoden echter niet beschikbaar zijn en het oplos/extractiegedrag van de polymeer uitsluitend wordt bepaald via een indirecte analyse waarbij alleen het totale gehalte aan organische koolstof (TOC) van het waterig extract wordt bepaald, moet de test twee maal worden uitgevoerd. Deze tweede test moet ook in triplo gebeuren met polymeermonsters die tien keer zo klein zijn als bij de eerste test en dezelfde hoeveelheden water.

1.5.4 Analyse

1.5.4.1 Met één monsterhoeveelheid uitgevoerde test

Het is mogelijk dat er methoden beschikbaar zijn voor een directe analyse van de polymeercomponent in de waterige fase. Als dit niet het geval is kan worden overwogen een indirecte analyse van opgeloste/geëxtraheerde polymeercomponenten uit te voeren, waarbij het totale gehalte aan oplosbaar materiaal wordt bepaald en wordt gecorrigeerd voor componenten die niet polymeer-specifiek zijn.

Een analyse van de totale hoeveelheid polymeer in de waterige fase is mogelijk:

met behulp van een voldoende gevoelige methode zoals

- TOC met ontleding door persulfaat of dichromaat tot CO₂, gevolgd door bepaling met behulp van IR of chemische analyse;
- Atoomabsorptiespectrometrie (AAS) of emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP) voor polymeren die silicium of metaal bevatten;
- UV-absorptie of spectrofluorimetrie voor arylpolymeren;
- LC/MS voor monsters met een laag molecuulgewicht;

door vacuümverdamming van het waterig extract en analyse van het droge residu met behulp van spectroscopie (bijvoorbeeld IR of UV) of AAS/ICP.

Als een analyse van de waterige fase als zodanig niet uitvoerbaar is, moet het waterig extract worden geëxtraheerd met een niet met water mengbaar organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld een gechlorideerde koolwaterstof. Vervolgens wordt het oplosmiddel verdampt en wordt het polymeergehalte van het residu volgens een van bovenstaande analysemethoden bepaald. Om de mate van oplossing/extractie van het polymeer zelf te bepalen moeten componenten van dit residu waarvan wordt vastgesteld dat ze verontreinigingen of additieven zijn, in mindering worden gebracht.

Wanneer betrekkelijk grote hoeveelheden van dergelijke materialen aanwezig zijn, kan het nodig zijn het residu met behulp van bijvoorbeeld HPLC of GC te analyseren om onderscheid te maken tussen de verontreinigingen en het monomeer en van het monomeer afgeleide stoffen zodat het werkelijke gehalte aan laatstgenoemde stoffen kan worden bepaald.

In sommige gevallen kan het voldoende zijn het organische oplosmiddel te verdampen en het droge residu te wegen.

1.5.4.2 **Met twee verschillende monsterhoeveelheden uitgevoerde test**

Alle waterige extracten worden op TOC geanalyseerd.

Bij het niet-opgeloste/niet-geëxtraheerde deel van het monster wordt een gravimetrische bepaling uitgevoerd. Als na centrifugeren of filtreren van de inhoud van de kolf polymeerresten op de rand van de kolf zijn achtergebleven, moet de kolf met het filtraat worden gespoeld tot alle zichtbare resten zijn verdwenen. Vervolgens wordt het filtraat opnieuw gecentrifugeerd of gefiltreerd. De op het filter of in de centrifugebuis achtergebleven residuen worden bij 40°C onder vacuüm gedroogd tot constant gewicht en vervolgens gewogen.

2. **GEGEVENS**

2.1 **MET ÉÉN MONSTERHOEVEELHEID UITGEVOERDE TEST**

De aparte resultaten voor de drie kolven en de gemiddelde waarden moeten worden vermeld, uitgedrukt in massa-eenheden per volume oplossing (meestal mg/l) of massa-eenheden per massa polymeermonster (meestal mg/g). Daarnaast moet het gewichtsverlies van het monster worden vermeld (berekend als het gewicht van de opgeloste stof gedeeld door het gewicht van het oorspronkelijke monster). Bovendien moet de relatieve standaardafwijking worden berekend. Deze gegevens moeten worden vermeld voor de stof als geheel (polymeer + essentiële additieven enz.) en voor het zuivere polymeer (d.w.z. nadat de bijdrage van dergelijke additieven is afgetrokken).

2.2 **MET TWEE VERSCHILLENDE MONSTERHOEVEELHEDEN UITGEVOERDE TEST**

Voor elk waterig extract van de twee in triplo uitgevoerde experimenten dient de TOC-waarde te worden vermeld en daarnaast de gemiddelde waarde voor elk experiment. Deze gegevens dienen te worden uitgedrukt in massa-eenheden per volume oplossing (meestal mgC/l) en massa-eenheden per gewicht van het oorspronkelijke monster (meestal mgC/g).

Als er geen verschil is tussen de resultaten met de hoge en de lage monster/waterverhouding, kan dit erop wijzen dat alle extraheerbare componenten inderdaad zijn geëxtraheerd. In dat geval zou een directe analyse normaal gesproken niet nodig zijn.

Voor elk residu moet het gewicht worden vermeld en worden uitgedrukt als percentage van het oorspronkelijk gewicht van het monster. Per experiment dient het gemiddelde te worden berekend. Het percentage oplosbaar en extraheerbaar materiaal in het oorspronkelijke monster wordt berekend door het gevonden percentage van 100% af te trekken.

3. **RAPPORTAGE**

3.1 **TESTVERSLAG**

In het testverslag moet de volgende informatie worden opgenomen:

3.1.1 **Onderzochte stof:**

- beschikbare informatie over de onderzochte stof (identiteit, additieven, verontreinigingen, gehalte aan laagmoleculaire bestanddelen).

3.1.2 **Testomstandigheden:**

- beschrijving van de gevolgde procedures en de testomstandigheden;
- beschrijving van de analyse- en detectiemethoden.

3.1.3

Resultaten:

- de oplosbaarheid/extraheerbaarheid in mg/l; aparte resultaten bij de verschillende oplossingen en gemiddelde waarden, gesplitst in polymeergehalte en verontreinigingen, additieven, enz.;
- oplosbaarheid/extraheerbaarheid in mg/g polymeer;
- TOC-waarden van de waterige extracten, gewicht van de opgeloste stof en berekende percentages, indien gemeten;
- de pH van elk monster;
- informatie over de blancobepalingen;
- indien nodig gegevens over de chemische instabiliteit van de onderzochte stof, zowel tijdens de testprocedure als tijdens de analyse;
- alle informatie die voor de interpretatie van de resultaten van belang is.

4.

REFERENTIES

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