

NL



COMMISSIE VAN DE EUROPESE GEMEENSCHAPPEN

Brussel, 29 oktober 2003
COM(2003) 644 definitief

2003/0256(COD)
2003/0257(COD)

DEEL III - Bijlage X, deel A, bij het
voorstel voor een verordening

-

Voorstel voor een

VERORDENING VAN HET EUROPEES PARLEMENT EN DE RAAD

inzake registratie, evaluatie en autorisatie van en beperkingen ten aanzien van chemische stoffen (Reach) en tot oprichting van een Europees Chemicaliënagentschap en wijziging van Richtlijn 1999/45/EG en Verordening (EG) {over persistente organische stoffen}

Voorstel voor een

RICHTLIJN VAN HET EUROPEES PARLEMENT EN DE RAAD

tot wijziging van Richtlijn 67/548/EEG van de Raad teneinde deze aan te passen aan Verordening (EG) nr. [...] van het Europees Parlement en de Raad inzake registratie, evaluatie en autorisatie van en beperkingen ten aanzien van chemische stoffen

(ingediend door de Commissie)

{SEC(2003) 1171}

BIJLAGE X

INLEIDING

In deze bijlage worden de methoden uiteengezet voor de bepaling van de fysisch-chemische, toxicologische en ecotoxicologische eigenschappen die zijn opgesomd in bijlage VII en in bijlage VIII van Richtlijn 79/831/EEG. De methoden zijn gebaseerd op die welke zijn erkend en aanbevolen door bevoegde internationale organen (in het bijzonder de OESO).

Indien dergelijke methoden niet beschikbaar waren, is gebruik gemaakt van nationale normen of wetenschappelijk overeengekomen methoden. Over het algemeen moeten de tests worden verricht met de stof, zoals die in de handel wordt gebracht. Aandacht moet worden besteed aan de mogelijke invloed van verontreinigingen op de testresultaten.

Indien de methoden van deze bijlage niet geschikt zijn voor onderzoek van een bepaalde eigenschap, moet de gebruikte alternatieve methode worden gemotiveerd.

DEEL A: METHODEN VOOR DE BEPALING VAN DE FYSISCH-CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN

A.1. SMELT-/VRIESTEMPERATUUR

1. METHODE

De meeste van de beschreven methoden berusten op de testrichtlijnen van de OESO (1). De fundamentele principes worden besproken in de referenties (2) en (3).

1.1. INLEIDING

De hier beschreven methoden en toestellen dienen te worden toegepast voor de bepaling van de smelttemperatuur van stoffen, ongeacht de mate van zuiverheid ervan.

De keuze van de methode hangt af van de aard van de te onderzoeken stof. De beperkende factor zal dan ook worden bepaald door de vraag of de stof al dan niet gemakkelijk, moeilijk of helemaal niet kan worden verpulverd.

Voor sommige stoffen is de bepaling van de vries- of stoltemperatuur zinvoller; ook de normen voor deze bepaling werden in de methode opgenomen.

Indien, als gevolg van de specifieke eigenschappen van de stof, geen van de bovenstaande parameters eenvoudig kan worden gemeten, kan een vloeipunt geschikt zijn.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

Onder smelttemperatuur wordt verstaan de temperatuur, waarbij de faseovergang van vaste naar vloeibare toestand optreedt bij normale atmosferische druk; deze temperatuur komt in het ideale geval overeen met de vriestemperatuur.

Aangezien de faseovergang bij veel stoffen over een temperatuurbereik plaatsvindt, wordt deze vaak omschreven als het smeltraject.

Smelttemperatuur en -traject worden steeds uitgedrukt in K.

$$t = T - 273,15$$

t: Celsius-temperatuur, graden Celsius ($^{\circ}\text{C}$)

T: thermodynamische temperatuur, Kelvin (K)

1.3. REFERENTIESTOFFEN

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

In de referenties worden enige ijkstoffen genoemd (4).

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODEN

De temperatuur (het temperatuurbereik), waarbij fase-overgang van vaste naar vloeibare of van vloeibare naar vaste toestand plaatsvindt, wordt bepaald. In de praktijk betekent dit dat een monster van de te onderzoeken stof bij atmosferische druk wordt verwarmd/gekoeld en dat de temperatuur in het begin- en het eindstadium van het smelt-/vriesproces wordt bepaald. Vijf onderzoeksmethoden worden beschreven, namelijk: de capillaire methode, de methode met de verhitte plaat, de methode voor bepaling van de vriestemperatuur, thermische-analysmethoden, alsmede de bepaling van het vloeipunt (zoals ontwikkeld voor minerale oliën).

In sommige gevallen kan het gemakkelijker zijn de vriestemperatuur te bepalen in plaats van de smeltemperatuur.

1.4.1. Capillaire methode

1.4.1.1. *Toestellen ter bepaling van de smeltemperatuur met behulp van een vloeistofbad*

Een kleine hoeveelheid van de verpulverde stof wordt in een capillair gebracht en stevig aangedrukt. Het buisje wordt samen met een thermometer verwarmd, waarbij ervoor wordt gezorgd dat de temperatuurstijging tijdens het eigenlijke smeltproces minder dan circa 1 K/min bedraagt. De temperatuur in het begin- en eindstadium van het smeltproces wordt bepaald.

1.4.1.2. *Toestellen ter bepaling van de smeltemperatuur met behulp van een metalen blok*

Als omschreven in 1.4.1.1, met dit verschil dat het capillair en de thermometer in een verwarmd metalen blok zijn aangebracht en door openingen in het blok kunnen worden waargenomen.

1.4.1.3. *Fotoceldetectie*

Het monster in het capillair wordt automatisch verhit in een metalen cilinder. Een lichtbundel wordt, via openingen in de cilinder, door de stof heen op een nauwkeurig geijkte fotocel gericht. De optische eigenschappen van de meeste stoffen veranderen van ondoorschijnend naar doorschijnend bij het smelten. Zodra de lichtintensiteit die de fotocel bereikt toeneemt, zendt deze een stopsignaal naar de digitale meter die de temperatuur afleest van een thermometer met platinaweerstand in de verwarmingskamer. Deze methode leent zich niet voor toepassing op sommige sterk gekleurde stoffen.

1.4.2. Methode waarbij gebruik wordt gemaakt van een verhit oppervlak (hot stage)

1.4.2.1. *De verhitte staaf volgens Kofler*

De verhitte staaf volgens Kofler bestaat uit twee stukken metaal die een verschillend warmtegeleidingsvermogen bezitten en elektrisch worden verwarmd. De staaf is zo ontworpen dat de temperatuur nagenoeg lineair langs de lengte ervan varieert. De temperatuur van de verhitte staaf kan variëren van 283 K tot 573 K; de temperatuur wordt met een voor elke staaf afzonderlijk geïkter ruitertje (met wijzer) afgelezen. Om een smeltemperatuur te bepalen, wordt de stof in een dunne laag direct op het oppervlak van de verhitte staaf gebracht. Binnen enkele seconden ontstaat er een scherpe scheidingslijn tussen de vloeibare en de vaste fase. De wijzer wordt ingesteld op de scheidingslijn, waarna de temperatuur kan worden afgelezen.

1.4.2.2. *Smeltpuntmicroscop*

Er bestaan verschillende verhitte platen voor microscopische smeltemperatuurbepaling waarbij met zeer kleine hoeveelheden materiaal kan worden gewerkt. Bij de meeste verhitte platen wordt de temperatuur gemeten met een gevoelig thermokoppel, maar bij sommige met een kwikthermometer. Een toestel voor microscopische bepaling van de smeltemperatuur met behulp van een verhitte plaat bestaat meestal uit een verwarmingskamer met een metalen plaat waarop het monster op een voorwerpglasje wordt geplaatst. In het midden van de metalen plaat is een opening aangebracht zodat deze het licht van de microscoop doorlaat. Tijdens het gebruik wordt, om lucht uit de verwarmingskamer te weren, deze met een glazen plaat afgesloten.

De verwarming van het monster wordt ingesteld met een regelweerstand. Voor zeer nauwkeurige metingen bij optisch anisotrope stoffen kan gebruik worden gemaakt van gepolariseerd licht.

1.4.2.3. *De meniscusmethode*

Deze methode wordt speciaal toegepast voor polyamiden.

Bepaling van de temperatuur, waarbij de verplaatsing van een meniscus van siliconenolie die tussen een verhit oppervlak (hot stage) en een dekglas, geplaatst op het te onderzoeken polyamidemonster, is ingesloten, visueel wordt waargenomen.

1.4.3. Methode voor de bepaling van de vriestemperatuur

Het monster wordt in een speciaal proefbuisje in een toestel geplaatst voor de bepaling van de vriestemperatuur. Tijdens de afkoeling wordt het monster voortdurend zachtjes geroerd en de temperatuur wordt regelmatig

afgelezen en geregistreerd. Zodra de temperatuur gedurende enkele aflezingen constant blijft, wordt deze temperatuur (na correctie voor afwijking van de thermometer) geregistreerd als de vriestemperatuur.

Onderkoeling moet worden voorkomen door een evenwicht te bewaren tussen de vaste en de vloeibare fase.

1.4.4. Thermische analyse

1.4.4.1. Differentiële thermische analyse (DTA)

Met deze techniek wordt het verschil in temperatuur geregistreerd tussen de te onderzoeken stof en een referentiestof als functie van de temperatuur, wanneer beide stoffen aan hetzelfde gecontroleerde temperatuurprogramma worden blootgesteld. Als het monster een faseovergang doormaakt met verandering van enthalpie, zal deze verandering aangetoond worden door een endotherme (smelten) of exotherme (bevriezen) afwijking van de basislijn van de temperatuurregistratie.

1.4.4.2. Differentiële scanningcalorimetrie (DSC)

Deze techniek registreert het verschil tussen de energieopname van de te onderzoeken stof en een referentiestof als functie van de temperatuur, wanneer beide stoffen aan hetzelfde gecontroleerde temperatuurprogramma worden onderworpen. Deze energie is de energie die nodig is om dezelfde temperatuur voor beide stoffen te bereiken. Als het monster een faseovergang doormaakt met verandering van enthalpie, zal deze verandering aangetoond worden door een endotherme (smelten) of exotherme (bevriezen) afwijking van de basislijn van de warmtestroomregistratie.

1.4.5. Vloeipunt

Deze methode werd ontwikkeld voor minerale oliën en is bruikbaar voor olieachtige stoffen met lage smelttemperaturen.

Na voorafgaande verwarming wordt het monster afgekoeld met een specifieke snelheid en telkens, iedere 3 K, onderzocht op vloeikarakteristieken. De laagste temperatuur waarbij nog beweging van de vloeistof wordt gezien, wordt genoteerd als het vloeipunt.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

De toepasbaarheid en nauwkeurigheid van de verschillende methoden voor de bepaling van smelttemperaturen/ smelttrajecten staat vermeld in de tabel.

TABEL: TOEPASBAARHEID VAN DE METHODEN

A. Capillaire methode

Meetmethode	Stoffen die kunnen verpulveren	Stoffen die niet vlot verpulveren	Temperatuurbereik	Geschatte nauwkeurigheid ⁽¹⁾	Bestaande norm
Smelttemperatuurtoestellen met vloeistofbad	Ja	Enkele	273 tot 573 K	± 0,3 K	JIS K 0064
Smelttemperatuurtoestellen met metalen blok	Ja	Enkele	293 tot > 573 K	± 0,5 K	ISO 1218 (E)
Fotoceldetectie	Ja	Verscheidene met toepassing van hulpapparatuur	253 tot 573 K	± 0,5 K	

(1) Afhankelijk van het type instrument en de graad van zuiverheid van de stof

B. Methode waarbij gebruik wordt gemaakt van een verhit oppervlak (hot stage) en methode voor de bepaling van de vriestemperatuur

Meetmethode	Stoffen die kunnen verpulveren	Stoffen die niet vlot verpulveren	Temperatuurbereik	Geschatte nauwkeurigheid ⁽¹⁾	Bestaande norm
Verhitte staaf volgens Kofler	Ja	Neen	283 tot > 573 K	± 1,0 K	ANSI/ASTM D 345176
Smeltpunt-microscop	Ja	Enkele	273 tot > 573 K	± 0,5 K	DIN 53736
Meniscus-methode	Neen	Specifiek voor polyamiden	293 tot > 573 K	± 0,5 K	ISO 1218 (E)
Vriestemperatuurmethode	Ja	Ja	223 tot 573 K	± 0,5 K	zoals BS 4695

⁽¹⁾ Afhankelijk van het type instrument en de graad van zuiverheid van de stof

C. Thermische analyse

Meetmethode	Stoffen die kunnen verpulveren	Stoffen die niet vlot verpulveren	Temperatuurbereik	Geschatte nauwkeurigheid ⁽¹⁾	Bestaande norm
Differentiële thermische analyse	Ja	Ja	173 tot 1 273 K	tot 600 K ± 0,5 K tot 1 273 K ± 2,0 K	ASTM E 537-76
Differentiële scanningcalorimetrie	Ja	Ja	173 tot 1 273 K	tot 600 K ± 0,5 K tot 1 273 K ± 2,0 K	ASTM E 537-76

⁽¹⁾ Afhankelijk van het type instrument en de graad van zuiverheid van de stof

D. Vloeipunt

Meetmethode	Stoffen die kunnen verpulveren	Stoffen die niet vlot verpulveren	Temperatuurbereik	Geschatte nauwkeurig ⁽¹⁾	Bestaande norm
Vloeipunt	Voor minerale oliën en olieachtige stoffen	Voor minerale oliën en olieachtige stoffen	223 tot 323 K,	± 3,0 K	ASTM D 97-66

⁽¹⁾ Afhankelijk van het type instrument en de graad van zuiverheid van de stof

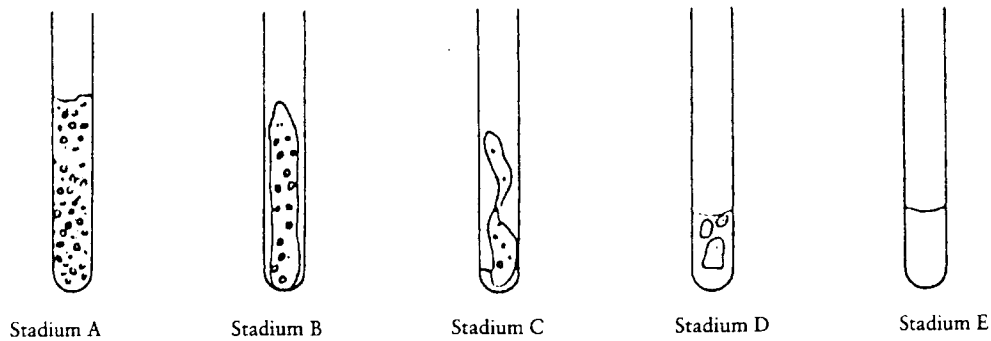
1.6. BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODEN

De aan te houden werkwijzen van bijna alle testmethoden staan beschreven in internationale en nationale normen (zie aanhangsel 1).

1.6.1. Methoden waarbij gebruik wordt gemaakt van een capillair

Bij een trage temperatuurstijging zullen verpulverde stoffen doorgaans volgens de in figuur 1 weergegeven stadia verlopen.

Figuur 1



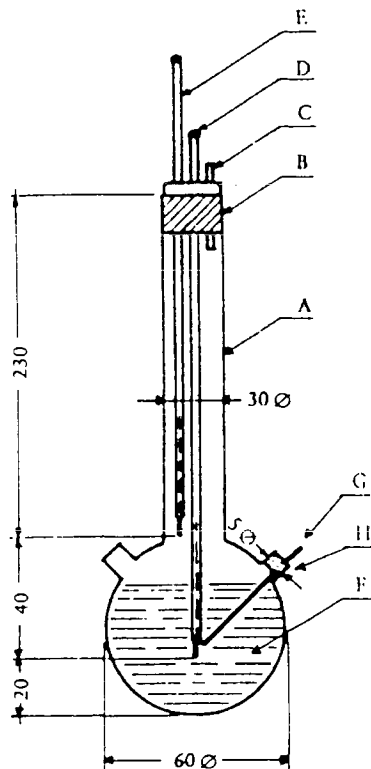
- Stadium A (begin van het smeltproces): fijne druppeltjes hangen op uniforme wijze aan de binnenwand van het capillair.
- Stadium B er ontstaat ruimte tussen het monster en de binnenwand wegens krimpen van het monster.
- Stadium C het gekrompen monster begint in te storten en wordt vloeibaar.
- Stadium D op de oppervlakte wordt een volledige meniscus gevormd, maar een aanzienlijk gedeelte van het monster is nog vast.
- Stadium E (eindstadium van het smeltproces): er zijn geen vaste deeltjes meer.

Tijdens de smelttemperatuurbeoordeling wordt de temperatuur in het begin- en eindstadium van het smeltproces geregistreerd.

1.6.1.1. Toestellen ter bepaling van de smelttemperatuur met behulp van een vloeistofbad

In figuur 2 is een genormaliseerd glazen apparaat voor smelttemperatuurbeoordeling (JIS K 0064) afgebeeld. Alle specificaties zijn opgegeven in mm.

Figuur 2



- A: Meetvat
 B: Kurk
 C: Opening
 D: Thermometer
 E: Hulphermometer
 F: Vloeistofbad
 G: Glazen capillair met een lengte van 80 tot 100 mm inwendige zijdelingse diameter: $1,0 \pm 0,2$ mm, wanddikte: 0,2 tot 0,3 mm
 H: Zijbuis

Badvloeistof

Er moet een geschikte badvloeistof bepaald worden. De keuze van de vloeistof is afhankelijk van de smelttemperatuur van de te onderzoeken stof, bij voorbeeld vloeibare paraffine voor stoffen met een smelttemperatuur van maximaal 473 K, siliconenolie voor stoffen met een smelttemperatuur van maximaal 573 K.

Voor stoffen met een smelttemperatuur hoger dan 523 K kan een mengsel, bestaande uit drie delen zwavelzuur en twee delen kaliumsulfaat (naar massa), worden gebruikt. Passende voorzorgsmaatregelen dienen te worden genomen wanneer een dergelijk mengsel wordt gebruikt.

Thermometer

Er mag alleen gebruik worden gemaakt van thermometers die aan de eisen in de volgende of daarmee overeenkomende normen voldoen:

ASTM E 1-71, DIN 12770, JIS K 8001.

Werkwijze

De droge stof wordt verpulverd in een mortier en in een aan één uiteinde dichtgesmolten capillair gebracht en wel zo dat het niveau van de vulling, nadat de stof stevig is aangedrukt, circa 3 mm bedraagt. Ten einde een gelijkvormig aangedrukt monster te verkrijgen, laat men het capillair vanaf een hoogte van circa 700 mm door een glazen buis verticaal op een horlogeglas vallen.

Het gevulde capillaire buisje wordt in een bad geplaatst en wel zo dat het midden van de kwikbol van de thermometer het capillair ter hoogte van het monster aanraakt. Doorgaans wordt het capillair in het toestel gebracht bij ongeveer 10 K beneden de smelttemperatuur.

De badvloeistof wordt zodanig verwarmd dat de temperatuurstijging circa 3 K/min bedraagt. De vloeistof moet worden geroerd. Bij ongeveer 10 K beneden de verwachte smelttemperatuur wordt de snelheid van de temperatuurstijging ingesteld op ten hoogste 1 K/min.

Berekening

De smelttemperatuur wordt als volgt berekend:

$$T = T_D + 0,00016 (T_D - T_E) n$$

waarin:

T = de gecorrigeerde smelttemperatuur, uitgedrukt in K

T_D = de van thermometer D afgelezen temperatuur, in K

T_E = de van thermometer E afgelezen temperatuur, in K

n = het aantal schaalverdelingen van het kwikdraad op het uitstekende gedeelte van thermometer D.

1.6.1.2. *Toestellen ter bepaling van de smelttemperatuur met behulp van een metalen blok*

Apparatuur

De apparatuur bestaat uit:

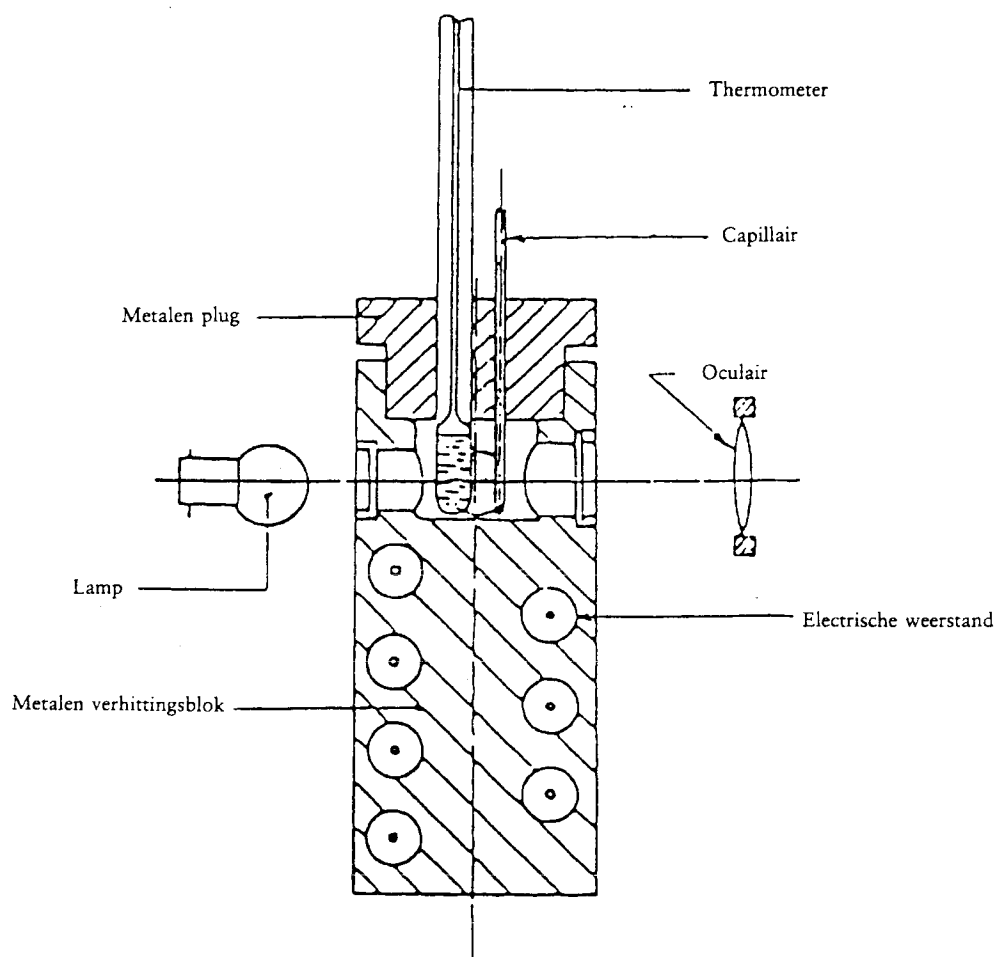
- een cilindervormig metalen blok, waarvan het bovenste gedeelte hol is en een kamer vormt (zie figuur 3);
- een metalen stop met twee of meer openingen waarlangs buisjes in het metalen blok kunnen worden gebracht;
- een verwarmingssysteem voor het metalen blok, bij voorbeeld een in het blok ingesloten elektrische weerstand;
- een regelbare weerstand voor de stroomtoevoer, indien van elektrische verwarming gebruik wordt gemaakt;
- in de zijwanden van de kamer, in rechte hoeken ten opzichte van elkaar, vier vensters van hittebestendig glas; voor één van deze vensters is een oculair aangebracht, waardoor het capillair kan worden waargenomen, de overige drie vensters worden gebruikt voor de verlichting van de kamer en inhoud daarvan;
- een aan één uiteinde gesloten capillair van hittebestendig glas (zie 1.6.1.1).

Thermometer

Zie de in 1.6.1.1 genoemde normen.

Thermo-elektrische meetinstrumenten van vergelijkbare nauwkeurigheid kunnen ook worden gebruikt.

Figuur 3



1.6.1.3. Fotoceldetectie

Apparatuur en werkwijze:

Het apparaat bestaat uit een metalen kamer met een geautomatiseerd verwarmingssysteem. Drie capillairen worden overeenkomstig 1.6.1.1 gevuld en in de oven geplaatst.

Er zijn verscheidene lineaire temperatuurstijgingen beschikbaar voor het ijken van het apparaat; de gewenste temperatuurstijging wordt elektrisch ingesteld met een van tevoren gekozen constante snelheid en heeft een lineair verloop. Recorders geven de werkelijke oventemperatuur en de temperatuur van de stof in het capillair aan.

1.6.2. **Verwarmde oppervlakken (hot stages)**

1.6.2.1. *De verhitte staaf volgens Kofler*

Zie aanhangsel.

1.6.2.2. *Smeltpuntmicroscop*

Zie aanhangsel.

1.6.2.3. *Meniscusmethode (polyamiden)*

Zie aanhangsel.

De opwarmingsnelheid bij temperaturen in de buurt van de smeltemperatuur moet minder zijn dan 1 K/min.

1.6.3. **Methoden voor de vriestemperatuurbepaling**

Zie aanhangsel.

1.6.4. **Thermische analyse**

1.6.4.1. *Differentiële thermische analyse*

Zie aanhangsel.

1.6.4.2. *Differentiële scanningcalorimetrie*

Zie aanhangsel.

1.6.5. **Bepaling van het vloeipunt**

Zie aanhangsel.

2. **GEGEVENS**

Soms is een thermometercorrectie noodzakelijk.

3. **RAPPORTAGE**

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

- de gebruikte methode;
- de nauwkeurige specificatie van de te onderzoeken stof (beschrijving en verontreinigingen) en, indien van toepassing, voorafgaande zuivering;
- een schatting van de nauwkeurigheid.

Het gemiddelde van ten minste twee metingen die binnen de geschatte nauwkeurigheidsgrenzen (zie tabellen) vallen, wordt gerapporteerd als smeltemperatuur.

Als het temperatuurverschil tussen het beginpunt en het eindpunt van het smelten binnen de nauwkeurigheidsgrenzen van de methode valt, wordt de temperatuur van het eindstadium genomen als de smeltemperatuur; zo niet, dan moeten beide temperaturen worden gerapporteerd.

Als ontleding of sublimatie van de onderzochte stof optreedt voordat de smeltemperatuur is bereikt, dient de temperatuur waarbij dit effect optreedt, te worden gerapporteerd.

Alle gegevens en opmerkingen die van belang zijn voor de interpretatie van de resultaten, met name gegevens met betrekking tot verontreinigingen en de fysische toestand van de onderzochte stof, dienen te worden gerapporteerd.

4. LITERATUUR

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 102 — Decision of the Council C(81) 30 Final.
- (2) IUPAC, B. Le Neindre, B. Vodar, eds. Experimental thermodynamics, Butterworths, London 1975, vol. II, 803-834.
- (3) R. Weissberger ed.: Technique of organic chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Interscience Publ., New York, 1959, Vol. I, Part I, Chapter VII.
- (4) IUPAC, Physicochemical Measurements: Catalogue of Reference Materials from National Laboratories, Pure and Applied Chemistry, 1976, Vol. 48, 505-515.

Aanhangsel

Voor aanvullende technische gegevens kunnen de volgende normen als voorbeeld worden geraadpleegd.

1. Capillaire methoden

1.1. Smelttemperatuurtoestellen met een vloeistofbad

ASTM E 324-69	Standard test method for relative initial and final melting points and the melting range of organic chemicals
BS 4634	Method for the determination of melting point and/or melting range
DIN 53181	Bestimmung des Schmelzintervalles von Harzen nach Kapillarverfahren
JIS K 00-64	Testing methods for melting point of chemical products

1.2. Smelttemperatuurtoestellen met een metalen blok

DIN 53736	Visuelle Bestimmung der Schmelztemperatur von teilkristallinen Kunststoffen
ISO 1218 (E)	Plastics — polyamides — determination of „melting point”

2. Hete oppervlakken

2.1. Verwarmde staaf volgens Kofler

ANSI/ASTM D 3451-76	Standard recommended practices for testing polymeric powder coatings
---------------------	--

2.2. Smelpuntmicroscop

DIN 53736	Visuelle Bestimmung der Schmelztemperatur von teilkristallinen Kunststoffen
-----------	---

2.3. Meniscusmethode (polyamiden)

ISO 1218 (E)	Plastics — polyamides — determination of „melting point”
ANSI/ASTM D 2133-66	Standard specification for acetal resin injection moulding and extrusion materials
NF T 51-050	Résines de polyamides. Détermination du „point de fusion”. Méthode du ménisque.

3. **Methoden voor vriestemperatuurbepaling**

BS 4633	Method for the determination of crystallizing point
BS 4695	Method for determination of melting point of petroleum wax (cooling curve)
DIN 51421	Bestimmung des Gefrierpunktes von Flugkraftstoffen, Ottokraftstoffen und Motorenbenzolen
ISO 2207	Cires de pétrole: détermination de la température de figeage
DIN 53175	Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fettsäuren
NF T 60-114	Point de fusion des paraffines
NF T 20-051	Méthode de détermination du point de cristallisation (point de congélation)
ISO 1392	Method for the determination of the freezing point

4. **Thermische analyse**

4.1. **Differentiële thermische analyse**

ASTM E 537-76	Standard method for assessing the thermal stability of chemicals by methods of differential thermal analysis
ASTM E 473-85	Standard definitions of terms relating to thermal analysis
ASTM E 472-86	Standard practice for reporting thermoanalytical data
DIN 51005	Thermische Analyse, Begriffe

4.2. **Differentiële scanningcalorimetrie**

ASTM E 537-76	Standard method for assessing the thermal stability of chemicals by methods of differential thermal analysis
ASTM E 473-85	Standard definitions of terms relating to thermal analysis
ASTM E 472-86	Standard practice for reporting thermoanalytical data
DIN 51005	Thermische Analyse, Begriffe

5. **Bepaling van het vloeipunt**

NBN 52014	Echantillonnage et analyse des produits du pétrole: Point de trouble et point d'écoulement limite — Monsterneming en ontleding van aardolieprodukten: Troebelingspunt en vloeipunt
ASTM D 97-66	Standard test method for pour point of petroleum oils
ISO 3016	Petroleum oils — Determination of pour point

A.2. KOOKTEMPERATUUR

1. METHODE

De meeste van de beschreven methoden berusten op de testrichtlijn van de OESO (1). De fundamentele principes worden besproken in de referenties (2) en (3).

1.1. INLEIDING

De hier beschreven methoden en toestellen kunnen worden toegepast op vloeistoffen en op bij lage temperatuur smeltende stoffen, welke beneden de kooktemperatuur geen chemische reactie ondergaan (bijvoorbeeld: auto-oxidatie, omlegging, ontleding, enz.). De methoden zijn van toepassing op zuivere en onzuivere vloeistoffen.

De meeste aandacht wordt gegeven aan de fotocel detectiemethode en thermische analyse methode, omdat hiermee zowel smelt- als kooktemperaturen kunnen worden bepaald. Bovendien kunnen deze metingen worden geautomatiseerd.

Het voordeel van de dynamische methode is, dat deze ook kan worden toegepast voor de bepaling van de dampspanning en dat het niet nodig is de kooktemperatuur te corrigeren tot normale druk (101,325 kPa) omdat de normale druk tijdens de meting kan worden ingesteld met behulp van een manostaat.

Opmerkingen:

De invloed van verontreinigingen op de bepaling van de kooktemperatuur is sterk afhankelijk van de aard van de verontreiniging. Indien in het monster vluchtige verontreinigingen aanwezig zijn, die de resultaten zouden kunnen beïnvloeden, kan de stof worden gezuiverd.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

De normale kooktemperatuur wordt gedefinieerd als de temperatuur waarbij de dampdruk van een vloeistof gelijk is aan 101,325 kPa.

Als de kooktemperatuur niet wordt gemeten bij normale atmosferische druk, kan de temperatuur-afhankelijkheid van de dampdruk worden beschreven met de vergelijking van Clausius-Clapeyron:

$$\log p = \frac{\Delta H_v}{2,3 RT} + \text{constante}$$

waarin:

p = de dampspanning van de stof in pascal (Pa)

ΔH_v = de verdampingswarmte in J mol⁻¹

R = de universele molaire gasconstante = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹

T = de thermodynamische temperatuur in K.

Bij vermelding van de kooktemperatuur moet de druk tijdens de meting worden opgegeven.

Herleidingen

Druk (eenheid: kPa)

100 kPa = 1 bar = 0,1 MPa
(„bar” is nog toegestaan, doch het gebruik hiervan wordt niet aanbevolen).

133 Pa = 1 mm Hg = 1 Torr
(de eenheden mm Hg en Torr zijn niet meer toegestaan).

1 atm = standaardatmosfeer = 101 325 Pa
(de eenheid „atm” is niet toegestaan)

Temperatuur (eenheid: K)

$$t = T - 273,15$$

t: Celsius temperatuur, graden Celsius (°C)

T: thermodynamische temperatuur, kelvin (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 zo nu en dan de werking van de methode te controleren en om vergelijking met de resultaten van andere methoden mogelijk te maken.

Een aantal ijkstoffen is te vinden in de methoden die zijn opgenomen in het aanhangsel.

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODEN

Vijf methoden voor de bepaling van de kooktemperatuur (of kooktraject) berusten op de meting van de kooktemperatuur, twee andere op thermische analyse.

1.4.1. Bepaling met behulp van een ebullioscoop

De ebullioscoop is oorspronkelijk ontwikkeld voor de bepaling van het molecuulgewicht via de kooktemperatuurverhoging, doch leent zich ook voor nauwkeurige metingen van de kooktemperatuur. Een zeer eenvoudig toestel is beschreven in ASTM D 1120-72 (zie aanhangsel). De vloeistof wordt in dit toestel onder evenwichtscondities bij atmosferische druk verwarmd totdat zij kookt.

1.4.2. Dynamische methode

Bij deze methode meet men de condensatietemperatuur van de damp met behulp van een geschikte thermometer in de reflux tijdens het koken. De druk kan bij deze methode worden gevarieerd.

1.4.3. Destillatiemethode voor kooktemperatuur

Bij deze methode destilleert men de vloeistof en meet men de condensatietemperatuur van de damp, alsmede de hoeveelheid destillaat.

1.4.4. Methode volgens Siwoloboff

Bij deze methode verwarmt men het monster in een monsterbuisje, dat in een verwarmd vloeistofbad wordt gehouden. Een dichtgesmolten capillair met een luchtbel onderin wordt in het monsterbuisje gebracht.

1.4.5. Fotocel detectie

Naar het beginsel volgens Siwoloboff worden de opstijgende bellen automatisch gemeten met een fotocel.

1.4.6. Differentiële thermische analyse

Met deze techniek wordt het verschil in temperatuur geregistreerd tussen de te onderzoeken stof en een referentiestof als functie van de temperatuur, wanneer beide stoffen aan hetzelfde gecontroleerde temperatuurprogramma worden blootgesteld. Als het monster een faseovergang doormaakt met verandering van enthalpie, zal deze verandering aangetoond worden door een endotherme afwijking (koken) van de basislijn van de temperatuurregistratie.

1.4.7. Differentiële scanningcalorimetrie

Deze techniek registreert het verschil tussen de energieopname van de te onderzoeken stof en een referentiestof als functie van de temperatuur, wanneer beide stoffen aan hetzelfde gecontroleerde temperatuurprogramma worden onderworpen. Deze energie is de energie die nodig is om dezelfde temperatuur voor beide stoffen te bereiken. Als het monster een faseovergang doormaakt met verandering van enthalpie zal deze verandering aangetoond worden door een endotherme afwijking (koken) van de basislijn van de warmtestroomregistratie.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

De toepasbaarheid en nauwkeurigheid van de verschillende methoden voor de bepaling van de kooktemperatuur/kooktraject staan vermeld in tabel 1.

TABEL 1: VERGELIJKING VAN DE METHODEN

Meetmethode	Geschatte nauwkeurigheid	Bestaande Norm
Ebullioscoop	$\pm 1,4$ K (tot 373 K) ⁽¹⁾⁽²⁾ $\pm 2,5$ K (tot 600 K) ⁽¹⁾⁽²⁾	ASTM D 1120-72 ⁽¹⁾
Dynamische methode	$\pm 0,5$ K (tot 600 K) ⁽²⁾	
Destillatiemethode (kooktraject)	$\pm 0,5$ K (tot 600 K)	ISO/R 918, DIN 53171, BS 4591/71
Volgens Siwoloboff	± 2 K (tot 600 K) ⁽²⁾	
Fotoceldetectie	$\pm 0,3$ K (bij 373 K) ⁽²⁾	
Differentiële thermische analyse	$\pm 0,5$ K (tot 600 K) $\pm 2,0$ K (tot 1 273 K)	ASTM E 537-76
Differentiële scanning-calorimetrie	$\pm 0,5$ K (tot 600 K) $\pm 2,0$ K (tot 1 273 K)	ASTM E 537-76

⁽¹⁾ Deze nauwkeurigheid geldt alleen voor eenvoudige toestellen zoals bijvoorbeeld beschreven in ASTM D 1120-72; de nauwkeurigheid kan worden verbeterd met meer verfijnde versies van de ebullioscoop.
⁽²⁾ Deze nauwkeurigheid geldt alleen voor zuivere stoffen. Het gebruik in andere omstandigheden moet verantwoord worden.

1.6. BESCHRIJVING VAN DE METHODEN

De werkwijzen van een aantal testmethoden zijn beschreven in internationale en nationale normen (zie aanhangsel).

1.6.1. Ebullioscoop

Zie aanhangsel.

1.6.2. Dynamische methode

Zie testmethode A.4 voor de bepaling van de dampspanning.

De waargenomen kooktemperatuur bij een druk van 101,325 kPa wordt geregistreerd.

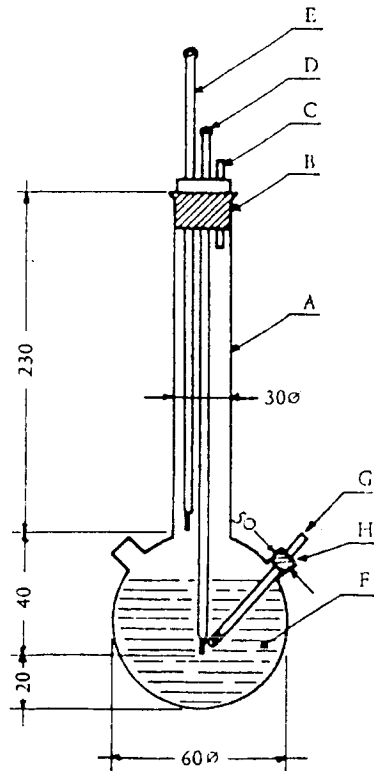
1.6.3. Destillatiemethode (kooktraject)

Zie aanhangsel.

1.6.4. Methode volgens Siwoloboff

Het monster wordt verwarmd in een smelttemperatuurtoestel in een monsterbuisje met een diameter van ongeveer 5 mm (figuur 1).

In figuur 1 staat een standaardapparaat voor de bepaling van de smelt- en kooktemperatuur (JIS K 0064) afgebeeld (glas, alle afmetingen in mm).



Figuur 1

- A: Meetvat
- B: Kurk
- C: Opening
- D: Thermometer
- E: Hulpthermometer
- F: Vloeistofbad
- G: Monsterbuisje: buitendiameter maximaal 5 mm; met daarin een capillair met een lengte van ongeveer 100 mm en een binnendiameter van circa 1 mm en een wanddikte van circa 0,2 tot 0,3 mm
- H: Zijbuis

Een capillair (kookcapillair) dat op ongeveer 1 cm boven het ondereind is dichtgesmolten, wordt in het monsterbuisje gebracht. Het monsterbuisje wordt met de te onderzoeken stof gevuld, totdat het dichtgesmolten deel van het capillair zich onder het vloeistofoppervlak bevindt. Het monsterbuisje met het kookcapillair wordt met een elastiekje aan de thermometer bevestigd of met een zijstuk vastgezet (zie figuur 2).

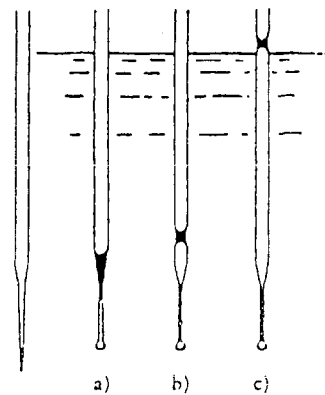
Figuur 2

Beginsel volgens Siwoloboff



Figuur 3

Gewijzigd beginsel



De badvloeistof wordt gekozen aan de hand van de kooktemperatuur. Bij temperaturen tot 573 K kan siliconenolie worden gebruikt. Vloeibare paraffine mag slechts worden gebruikt bij temperaturen tot 473 K. De verwarming van het vloeistofbad moet zo geregeld zijn, dat de temperatuur aanvankelijk 3 K/min stijgt. Het vloeistofbad moet worden geroerd. Bij ongeveer 10 K beneden de verwachte kooktemperatuur moet de verwarming zo worden ingesteld dat de temperatuur met minder dan 1 K/min stijgt. Zodra de kooktemperatuur wordt bereikt, beginnen er snel belletjes uit het kookcapillair te komen.

De kooktemperatuur wordt bereikt wanneer, bij tijdelijke afkoeling, de bellenvorming stopt en de vloeistof plotseling in het capillair omhoog komt. De bijbehorende stand van de thermometer is de kooktemperatuur van de te onderzoeken stof.

Bij het gewijzigd beginsel (figuur 3) wordt de kooktemperatuur bepaald in een smelttemperatuurcapillair. Deze wordt uitgetrokken tot een fijne punt van ongeveer 2 cm lengte, waarin een geringe hoeveelheid van het monster wordt opgezogen. Het open einde van de fijne punt wordt dicht gesmolten, zodat er zich onderin een kleine luchtbel bevindt (a). Bij verwarming in het smelttemperatuur toestel (b) zet de luchtbel uit. De kooktemperatuur komt overeen met de temperatuur waarbij de prop van de te onderzoeken stof op het niveau van het vloeistofoppervlak komt (c).

1.6.5. Fotoceldetectie

Het monster wordt verwarmd in een capillair in een verwarmd metaalblok.

Via geschikte openingen in het blok wordt een lichtbundel door de stof heen op een zorgvuldig geijkte fotocel gericht.

Terwijl de temperatuur van het monster oploopt, komen er luchtballen uit het kookcapillair. Wanneer de kooktemperatuur wordt bereikt, neemt het aantal ballen flink toe. Hierbij verandert de intensiteit van het licht dat op de cel valt, waardoor het apparaat wordt stilgezet dat de temperatuur afleest van een thermometer met platina weerstand die in het blok is gemonteerd.

Deze methode is bijzonder nuttig omdat hiermee ook bepalingen mogelijk zijn beneden kamertemperatuur tot 253,15 K (-20 °C) zonder enige veranderingen in de apparatuur. Het instrument moet alleen in een koelbad worden geplaatst.

1.6.6. Thermische analyse

1.6.6.1. Differentiële thermische analyse

Zie aanhangsel.

1.6.6.2. Differentiële scanningcalorimetrie

Zie aanhangsel.

2. GEGEVENS

Bij kleine afwijkingen van de normale druk (max. ± 5 kPa) worden de kooktemperaturen genormaliseerd tot T_n met behulp van de volgende numerieke vergelijking van Sidney Young:

$$T_n = T + (f_T \times \Delta p)$$

waarin:

$\Delta p = (101,325 - p)$, [let op het teken]

p = barometerstand in kPa,

f_T = tempo waarin de kooktemperatuur verandert met de druk in K/kPa,

T = gemeten kooktemperatuur in K,

T_n = kooktemperatuur gecorrigeerd tot normale druk in K.

De temperatuurcorrectiefactoren f_T en de vergelijkingen voor de benadering daarvan zijn opgenomen in de internationale en nationale normen die hierboven voor een groot aantal stoffen zijn genoemd.

Zo worden bijvoorbeeld in de methode DIN 53171 de volgende (bij benadering) correcties vermeld voor oplosmiddelen in verf (zie tabel 2).

TABEL 2: TEMPERATUURCORRECTIEFACTOREN f_T

Temperatuur T K	Correctiefactor f_T K/kPa
323,15	0,26
348,15	0,28
373,15	0,31
398,15	0,33
423,15	0,35
448,15	0,37
473,15	0,39
498,15	0,41
523,15	0,44
548,15	0,45
573,15	0,47

3. RAPPORTAGE

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

- de gebruikte methode;
- een nauwkeurige specificatie van de te onderzoeken stof (beschrijving en verontreinigingen) en, indien van toepassing, voorafgaande zuivering;
- een schatting van de nauwkeurigheid;

Het gemiddelde van ten minste twee metingen die binnen de geschatte nauwkeurigheidsgrenzen (zie tabel 1) vallen, wordt genoteerd als kooktemperatuur.

De gemeten kooktemperaturen en hun gemiddelde moeten worden opgegeven, alsmede de druk(ken), waarbij de metingen zijn uitgevoerd, in kPa. De druk dient bij voorkeur dicht bij de normale atmosferische druk te liggen.

Alle gegevens en opmerkingen, die van belang zijn voor de interpretatie van de resultaten, met name gegevens met betrekking tot verontreinigingen en de fysische toestand van de onderzochte stof, dienen te worden gerapporteerd.

4. LITERATUUR

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 103 — Decision of the Council C(81)30 Final.
- (2) IUPAC, B. Le Neindre, B. Vodar, eds. Experimental thermodynamics, Butterworths, London, 1975, vol. II.
- (3) R. Weissberger ed.: Technique of organic chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Interscience Publ., New York, 1959, vol.I, Part I, Chapter VIII.

Aanhangsel

Voor aanvullende technische gegevens kunnen de volgende normen als voorbeeld worden geraadpleegd:

1. Ebullioscoop

ASTM D 1120-72

Standard Test Method for Boiling Point of Engine Anti-freezes

2. **Destillatieproces (kooktraject)**
- | | |
|-------------|---|
| ISO/R 918 | Test Method for Distillation (Distillation Yield and Distillation Range) |
| BS 4349/68 | Method for determination of distillation of petroleum products |
| BS 4591/71 | Method for the determination of distillation characteristics |
| DIN 53171 | Lösungsmittel für Anstrichstoffe, Bestimmung des Siedeverlaufes |
| NF T 20-608 | Distillation: détermination du rendement et de l'intervalle de distillation |
3. **Differentiële thermische analyse en differentiële scanningcalorimetrie**
- | | |
|---------------|--|
| ASTM E 537-76 | Standard method for assessing the thermal stability of chemicals by methods of differential thermal analysis |
| ASTM E 473-85 | Standard definitions of terms relating to thermal analysis |
| ASTM E 472-86 | Standard practice for reporting thermoanalytical data |
| DIN 51005 | Thermische Analyse: Begriffe |

A.3. RELATIEVE DICHTHEID

1. METHODE

De beschreven methoden berusten op de testrichtlijn van de OESO (1). De fundamentele principes worden besproken in referentie (2).

1.1. INLEIDING

De hieronder beschreven methoden voor het bepalen van de relatieve dichtheid zijn van toepassing op vaste stoffen en op vloeistoffen, ongeacht de zuiverheid van deze stoffen. De verschillende methoden zijn vermeld in tabel 1.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

De relatieve dichtheid, D_4^{20} , van vaste stoffen of vloeistoffen is de verhouding tussen de massa van een volume te onderzoeken stof bij 20 °C en de massa van hetzelfde volume water bij 4 °C. De relatieve dichtheid heeft geen dimensie.

De dichtheid, ρ , van een stof is het quotiënt van de massa m en het volume v van deze stof.

De dichtheid, ρ , wordt uitgedrukt in kg/m^3 (SI-eenheden).

1.3. REFERENTIESTOFFEN (1) (3)

Het is niet altijd nodig om bij het onderzoek van een nieuwe stof referentiestoffen te gebruiken. Deze stoffen zijn in de eerste plaats bedoeld om zo nu en dan de werking van de methode te controleren en om vergelijkingen met resultaten van andere methodes mogelijk te maken.

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODEN

Er worden vier soorten methoden gebruikt.

1.4.1. **Methoden gebaseerd op de opwaartse kracht**

1.4.1.1. *Areometer* (hydrometer voor vloeistoffen)

Voldoende nauwkeurige en snelle dichtheidsbepalingen kunnen worden uitgevoerd met drijvende areometers; het gedeelte van de areometer dat in de vloeistof zakt, is bepalend voor de dichtheid van de vloeistof en kan van een schaalverdeling worden afgelezen.

1.4.1.2. *Hydrostatische balans* (voor vloeistoffen en vaste stoffen)

Het gewichtsverschil van een monster, gemeten in lucht en in een geschikte vloeistof (bij voorbeeld water), kan worden gebruikt om de dichtheid ervan te bepalen.

Voor vaste stoffen geldt de gemeten dichtheid slechts voor het bewuste monster. Voor het bepalen van de dichtheid van vloeistoffen wordt een voorwerp met volume v eerst in lucht en vervolgens in de testvloeistof gewogen.

1.4.1.3. *Methode met ondergedompeld voorwerp* (voor vloeistoffen) (4)

Bij deze methode wordt de dichtheid van een vloeistof bepaald aan de hand van het verschil tussen de resultaten van een weging van de vloeistof voor en na het onderdompelen van een voorwerp met bekend volume in de te onderzoeken vloeistof.

1.4.2. **Methoden met de pyknometer**

Voor vaste stoffen en vloeistoffen kunnen pyknometers van uiteenlopende vorm en met bekend volume worden gebruikt. De dichtheid wordt berekend uit het verschil in gewicht tussen de volle en de lege pyknometer en het bekende volume daarvan.

1.4.3. **Vergelijkingspyknometer met lucht** (voor vaste stoffen)

De dichtheid van een vaste stof in willekeurige vorm kan bij kamertemperatuur worden gemeten met behulp van een gasvergelijkingspyknometer. Het volume van een stof wordt in lucht of in een inert gas gemeten in een cilinder waarvan het variabele volume gekalibreerd is. Voor de berekening van de dichtheid wordt na meting van het volume een massameting verricht.

1.4.4. **Oscillerende dichtheidsmeter** (5) (6) (7)

De dichtheid van een vloeistof kan worden gemeten met behulp van een oscillerende dichtheidsmeter. Een mechanische oscillator in de vorm van een U-buis wordt in trilling gebracht bij de resonantiefrequentie van de oscillator die afhankelijk is van zijn massa. Bij het inbrengen van een monster verandert de resonantiefrequentie van de oscillator. Het apparaat moet worden geijkt met twee vloeistoffen van bekende dichtheid. Deze ijkstoffen moeten bij voorkeur zo worden gekozen dat de dichtheden ervan zich aan de uiteinden van het meetbereik bevinden.

1.5. **KWALITEITSCRITERIA**

De toepasbaarheid van de verschillende methoden voor bepaling van de relatieve dichtheid staat vermeld in de tabel.

1.6. **BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODEN**

Normen, die als voorbeeld kunnen worden geraadpleegd voor aanvullende technische gegevens, zijn bijgevoegd in het aanhangsel.

De proeven moeten worden uitgevoerd bij 20 °C en ten minste in tweevoud.

2. GEGEVENS

Zie normen.

3. RAPPORTAGE

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

- de gebruikte methode;
- een nauwkeurige specificatie van de te onderzoeken stof (beschrijving en verontreinigingen) en, indien van toepassing, voorafgaande zuivering.

De relatieve dichtheid D_4^{20} dient te worden gerapporteerd zoals gedefinieerd onder 1.2, alsmede de fysische toestand van de onderzochte stof.

Alle gegevens en opmerkingen die van belang zijn voor de interpretatie van de resultaten, met name gegevens met betrekking tot verontreinigingen en de fysische toestand van de onderzochte stof, dienen te worden gerapporteerd.

TABEL: TOEPASBAARHEID VAN DE METHODEN

Meetmethode	Dichtheid		Maximale dynamische viscositeit	Bestaande norm
	Vaste stof	Vloeistof		
1.4.1.1. Areometer		ja	5 Pa s	ISO 387, ISO 649-2, NF T 20-050
1.4.1.2. Hydrostatische balans a) vaste stof b) vloeistof	ja	ja	5 Pa S	ISO 1183 (A) ISO 901 en 758
1.4.1.3. Methode met ondergedompeld voorwerp		ja	20 Pa s	DIN 53217
1.4.2. Pyknometer a) vaste stof b) vloeistof	ja	ja	500 Pa s	ISO 3507 ISO 1183 (B), NF T 20-053 ISO 758
1.4.3. Vergelijkingspyknometer met lucht	ja			DIN 55990 deel 3, DIN 53243
1.4.4. Oscillerende dichtheidsmeter		ja	5 Pa s	

4. LITERATUUR

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 109, Decision of the Council C(81) 30 final.
- (2) R. Weissberger ed., Technique of organic chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Chapter IV, Interscience Publ., New York, 1959, vol. I, Part I.
- (3) IUPAC, Recommended reference materials for realisation of physico-chemical properties, Pure and applied chemistry, 1976, vol. 48, 508.
- (4) Wagenbreth, H., Die Tauchkugel zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten, Technisches Messen tm; 1979, Vol. 11, 427-430.
- (5) Leopold, H., Die digitale Messung von Flüssigkeiten, Elektronik, 1970, vol. 19, 297-302.
- (6) Baumgarten, D., Füllmengenkontrolle bei vorgepackten Erzeugnissen — Verfahren zur Dichtebestimmung bei flüssigen Produkten und ihre praktische Anwendung, Die Pharmazeutische Industrie, 1975, vol. 37, 717-726.
- (7) Riemann, J., Der Einsatz der digitalen Dichtemessung im Brauereilaboratorium, Brauwissenschaft, 1976, vol. 9, 253-255.

Aanhangsel

Voor aanvullende technische gegevens kunnen de volgende normen als voorbeeld worden geraadpleegd:

1. METHODEN GEBASEERD OP DE OPWAARTSE KRACHT

1.1. Areometer

DIN 12790, ISO 387	Areometer; algemene aanwijzingen
DIN 12791	Deel I: Dichtheidsareometers: constructie, instelling en gebruik Deel II: Dichtheidsareometers: genormaliseerde maten, benaming. Deel III: Gebruik en test
ISO 649-2	Laboratoriumglaswerk: Dichtheidsareometers voor algemeen gebruik
NF T 20-050	Chemische produkten voor industrieel gebruik — Bepaling van dichtheid van vloeistoffen — Areometermethode
DIN 12793	Laboratoriumglaswerk: areometers voor bepaling van het meetbereik

1.2. Hydrostatische balans

Voor vaste stoffen

ISO 1183	Methode A: Methoden voor het bepalen van de dichtheid en relatieve dichtheid van kunststoffen met uitzondering van schuimplastics
NF T 20-049	Chemische produkten voor industrieel gebruik — Bepaling van dichtheid van vaste stoffen uitgezonderd poeders en schuimprodukten — Hydrostatische balansmethode
ASTM D 792	Soortelijk gewicht en dichtheid van kunststoffen door verplaatsing.
DIN 53479	Proeven voor kunststoffen en elastomeren: bepaling van de dichtheid.

Voor vloeistoffen

ISO 901	ISO 758
DIN 51757	Proeven voor minerale oliën en verwante materialen: bepaling van de dichtheid
ASTM D 941-55, ASTM D 1296-67 en ASTM D 1481-62	
ASTM D 1298	Dichtheid, soortelijk gewicht of API-gewicht van ruwe aardolie en vloeibare aardolieprodukten met de areometermethode
BS 4714	Dichtheid, soortelijk gewicht of API-gewicht van ruwe aardolie en vloeibare aardolieprodukten met de areometermethode

1.3. Methode met ondergedompeld voorwerp

DIN 53217	Proeven voor verf, vernis en soortgelijke produkten; dichtheidsbepaling met de methode met ondergedompeld voorwerp
-----------	--

2. PYKNOMETERMETHODEN

2.1. Voor vloeistoffen

ISO 3507	Pyknometers
ISO 758	Vloeibare chemische produkten; bepaling van de dichtheid bij 20 °C
DIN 12797	Gay-Lussac pyknometer (voor niet-vluchtige vloeistoffen die niet al te visceus zijn)
DIN 12798	Lipkin pyknometer (voor vloeistoffen met een kinematische viscositeit van minder dan $100,10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bij 15 °C)

DIN 12800	Sprengel pyknometer (voor vloeistoffen zoals in DIN 12798)
DIN 12801	Reischauer pyknometer (voor vloeistoffen met een kinematische viscositeit van minder dan $100,10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bij 20 °C, vooral ook toepasbaar op koolwaterstoffen en oplossingen in water, alsmede op vloeistoffen met een hogere dampdruk, ongeveer 1 bar bij 90 °C)
DIN 12806	Hubbard pyknometer (voor alle soorten visceuze vloeistoffen met een niet al te hoge dampdruk, in het bijzonder voor verven, vernissen en bitumen)
DIN 12807	Bingham pyknometer (voor vloeistoffen zoals in DIN 12801)
DIN 12808	Jaulmes pyknometer (in het bijzonder voor mengsels van ethanol en water)
DIN 12809	Pyknometer met ingeslepen thermometer en capillaire zijbuis (voor vloeistoffen die niet al te visceus zijn)
DIN 53217	Proeven voor verven, vernissen en soortgelijke producten; bepaling van de dichtheid met behulp van een pyknometer
DIN 51757	Punt 7: Proeven voor minerale oliën en verwante materialen; bepaling van de dichtheid
ASTM D 297	Hoofdstuk 15: Rubberproducten — chemische analyse
ASTM D 2111	Methode C: Organische halogeenvbindingen
BS 4699	Methode voor het bepalen van soortelijk gewicht en dichtheid van aardolieproducten (met behulp van een bicapillaire pyknometer met schaalverdeling)
BS 5903	Methode voor het bepalen van de relatieve dichtheid en dichtheid van aardolieproducten met behulp van een pyknometer met capillaire stop
NF T 20-053	Chemische producten voor industrieel gebruik — Bepaling van dichtheid van vaste stoffen in poeders en vloeistoffen — Pyknometermethode

2.2. Voor vaste stoffen

ISO 1183	Methode B: Methode voor het bepalen van de dichtheid en relatieve dichtheid van kunststoffen, met uitzondering van schuimplastics
NF T 20-053	Chemische producten voor industrieel gebruik — Bepaling van dichtheid van vaste stoffen in poeder en vloeistoffen — Pyknometermethode
DIN 19683	Bepaling van de bodemdichtheid

3. VERGELIJKINGSPYKNOMETER MET LUCHT

DIN 55990	Deel 3: Prüfung von Anstrichstoffen und ähnlichen Beschichtungsstoffen; Pulverlack; Bestimmung der Dichte
DIN 53243	Anstrichstoffe; chlorhaltige Polymere; Prüfung

A.4. DAMSPANNING

1. METHODE

De meeste van de beschreven methoden berusten op de testrichtlijn van de OESO (1). De fundamentele principes worden besproken in referenties (2) en (3).

1.1. INLEIDING

Voor het uitvoeren van deze test is het nuttig om van tevoren te beschikken over gegevens inzake de structuur, de smelttemperatuur en de kooktemperatuur van de stof.

Er bestaat geen meetmethode die voor alle mogelijke waarden van de dampspanning van toepassing is. Er worden daarom verschillende methoden aanbevolen voor het meten van de dampspanning van $< 10^{-4}$ tot 10^5 Pa.

In de regel zal de dampspanning door verontreinigingen worden beïnvloed; de mate van beïnvloeding is sterk afhankelijk van de soort verontreiniging.

Indien er vluchtige verontreinigingen in het monster voorkomen, die het resultaat zouden kunnen beïnvloeden, kan het monster gezuiverd worden. Het kan tevens nuttig zijn om de dampdruk op te geven van technisch zuiver materiaal.

Bij sommige van de hier beschreven methoden gebruikt men apparaten met metalen onderdelen; bij het testen van corrosieve stoffen dient hiermee rekening gehouden te worden.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

De dampspanning van een stof wordt gedefinieerd als de druk van de damp van die stof bij verzadiging boven een vaste stof of vloeistof. Bij thermodynamisch evenwicht is de dampspanning van een zuivere stof alleen een functie van temperatuur.

De SI-eenheid van druk die moet worden gebruikt, is de pascal (Pa).

Enkele tot nu toe gebruikte eenheden en hun omrekeningsfactoren zijn:

$$1 \text{ torr (} \approx 1 \text{ mm Hg)} = 1,333 \times 10^2 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atmosfeer} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa.}$$

De SI-eenheid van temperatuur is de kelvin (K).

De universele molaire gasconstante R is $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

De temperatuurafhankelijkheid van de dampdruk wordt beschreven met de vergelijking van Clausius-Clapeyron:

$$\log p = \frac{\Delta H_v}{2,3 RT} + \text{constante}$$

waarin:

p = de dampspanning van de stof in pascal (Pa)

ΔH_v = de verdampingswarmte in J mol^{-1}

R = de universele molaire gasconstante in $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T = de thermodynamische temperatuur in K.

1.3. REFERENTIESTOFFEN

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

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODEN

Voor het bepalen van de dampspanning worden zeven methoden voorgesteld die in verschillende meetbereiken van de dampspanning kunnen worden toegepast. In elke methode wordt de dampspanning bepaald bij verschillende temperaturen. Binnen een beperkt temperatuurbereik is de logaritme van de dampspanning van een zuivere stof een lineaire functie van de reciproke waarde van de temperatuur.

1.4.1. Dynamische methode

In de dynamische methode wordt de kooktemperatuur bij een bepaalde druk gemeten.

Aanbevolen meetbereik:

van 10^3 Pa tot 10^5 Pa.

Deze methode wordt ook aanbevolen voor de bepaling van de normale kooktemperatuur en is voor dat doel bruikbaar tot 600 K.

1.4.2. Statische methode

In de statische methode wordt de dampspanning bij thermodynamisch evenwicht in een afgesloten systeem bepaald bij een bepaalde temperatuur. Deze methode is geschikt voor vaste stoffen en vloeistoffen bestaande uit een of meer componenten.

Aanbevolen meetbereik:

van 10 Pa tot 10^5 Pa.

Deze methode kan ook worden gebruikt in het bereik van 1 tot 10 Pa mits voorzichtigheid in acht wordt genomen.

1.4.3. Isoteniscoop

Deze genormaliseerde methode is ook een statische methode, maar is in het algemeen niet geschikt voor systemen met meerdere componenten. Meer gegevens zijn beschikbaar in ASTM-methode D-2879-86.

Aanbevolen meetbereik:

van 100 Pa tot 10^5 Pa.

1.4.4. Effusiemethode: Dampspanningsbalans

De hoeveelheid stof die een cel per tijdseenheid verlaat door een opening met bekende afmetingen, wordt bepaald onder vacuümomstandigheden, waarbij terugkeer van de stof naar de cel verwaarloosbaar is (bij voorbeeld door meting van de kracht welke door een dampstroom op een gevoelige balans wordt uitgeoefend of door meting van de afname van het gewicht).

Aanbevolen meetbereik:

van 10^{-3} Pa tot 1 Pa.

1.4.5. **Effusiemethode: Door middel van afname van gewicht of met dampval**

Deze methode berust op een bepaling van de massa van de te onderzoeken stof die per tijdseenheid in de vorm van damp door een gekalibreerde micro-opening uit een Knudsencel (4) stroomt, in ultra-vacuüm toestand. De hoeveelheid uitgestroomde dampmassa kan verkregen worden door bepaling van de afname van de massa van de cel, of door condensatie van de damp bij lage temperatuur en bepaling van de hoeveelheid verdampte stof met behulp van chromatografische analyse. De dampspanning wordt berekend door toepassing van de Hertz-Knudsen-vergelijking.

Aanbevolen meetbereik:
van 10^{-3} Pa tot 1 Pa.

1.4.6. **Gasverzadigingsmethode**

Een stroom inert dragergas wordt over de stof geleid, zodat het gas verzadigd wordt met de damp van de stof. De hoeveelheid stof die door een bekende hoeveelheid dragergas is getransporteerd, kan gemeten worden door de damp in een geschikte val op te vangen, of door een in serie gekoppelde analytische techniek. Deze hoeveelheid wordt vervolgens gebruikt om de dampspanning bij een gegeven temperatuur te berekenen.

Aanbevolen meetbereik:
van 10^{-4} Pa tot 1 Pa.

Deze methode kan ook worden gebruikt in het bereik van 1 tot 10 Pa mits voorzichtigheid in acht wordt genomen.

1.4.7. **Draaiende rotor**

In de draaiende rotor bestaat het eigenlijke meetelement uit een in een magnetisch veld zwevend klein stalen kogeltje dat met hoge snelheid ronddraait. De gasdruk wordt afgeleid uit de drukafhankelijke snelheidsvermindering van het stalen kogeltje.

Aanbevolen meetbereik:
van 10^{-4} Pa tot 0,5 Pa.

1.5. **KWALITEITSCRITERIA**

De verschillende methoden voor het bepalen van de dampspanning worden in de tabel vergeleken op toepasbaarheid, herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid, meetbereik en bestaande normalisatie.

TABEL: KWALITEITSCRITERIA

Meetmethode	Stoffen		Geschatte herhaalbaarheid (1)	Geschatte reproduceerbaarheid (1)	Aanbevolen bereik	Bestaande norm
	Vast	Vloeibaar				
1.4.1. Dynamische methode	Bij lage t° smeltend	Ja	Tot 25%	Tot 25%	10^3 Pa tot 2×10^3 Pa	—
			1-5%	1-5%	2×10^3 Pa tot 10^5 Pa	—
1.4.2. Statische methode	Ja	Ja	5-10%	5-10%	10 Pa tot 10^5 Pa (2)	NFT 20-048 (5)
1.4.3. Isoteniscoop	Ja	Ja	5-10%	5-10%	10^2 Pa tot 10^5 Pa	ASTM-D 2879-86
1.4.4. Effusiemethode: Dampspanningsbalans	Ja	Ja	5-20%	Tot 50%	10^{-3} Pa tot 1 Pa	NFT 20-047(6)
1.4.5. Effusiemethode: Gewichtsafname	Ja	Ja	10-30%	—	10^{-3} Pa tot 1 Pa	—
1.4.6. Gasverzadigingsmethode	Ja	Ja	10-30%	Tot 50%	10^{-4} Pa tot 1 Pa (2)	—
1.4.7. Draaiende-rotor-methode	Ja	Ja	10-20%	—	10^{-4} Pa tot 0,5 Pa	—

(1) Afhankelijk van de zuiverheidsgraad.

(2) Deze methode kan ook gebruikt worden in het bereik van 1 tot 10 Pa mits voorzichtigheid in acht wordt genomen.

1.6. BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODEN

1.6.1. Dynamische meting

1.6.1.1. Apparatuur

De meetapparatuur bestaat uit een kookvat met glazen of metalen koeler en voorzieningen voor het meten van temperatuur en het regelen en meten van druk. De meetapparatuur die in figuur 1 is afgebeeld, is van hittebestendig glas en bestaat uit vijf delen:

De grote, gedeeltelijk dubbelwandige buis bestaat uit een glazen slijpstuk, een koeler, een koelvat en een inlaatbuis.

De glazen cilinder met een Cottrell-pomp is gemonteerd in het kookgedeelte van de buis en heeft een ruw oppervlak van gebroken glas om „stoten” tijdens het kookproces te voorkomen.

De temperatuur wordt gemeten met behulp van een geschikte temperatuursensor (bij voorbeeld een weerstandsthermometer of een thermokoppel), doorgevoerd in het apparaat tot op de plaats van het meetpunt (nr. 5, figuur 1) via een goed passende opening (bij voorbeeld geslepen insteekverbinding).

De noodzakelijke aansluitingen met de apparatuur voor het regelen en meten van de druk worden gemaakt.

De bol, die als buffervolume werkt, is verbonden met de meetapparatuur door middel van een capillaire buis.

Het kookvat wordt verwarmd met een verwarmingselement (bij voorbeeld een verwarmingspatroon) dat onderin de glazen apparatuur is aangebracht. De gewenste verwarmingsstroom wordt ingesteld en geregeld door middel van een thermokoppel.

Het vereiste vacuüm tussen 10^2 Pa en ongeveer 10^5 Pa wordt aangelegd met een vacuümpomp.

Voor het regelen van druk (meetbereik van ongeveer 10^2 Pa tot 10^5 Pa) en ventilatie wordt een passende kraan voor lucht of stikstoftoevoer gebruikt.

Voor het meten van de druk wordt een manometer gebruikt.

1.6.1.2. Meetprocedure

De dampspanning wordt gemeten door de kooktemperatuur van het monster bij verschillende ingestelde waarden van de druk tussen ongeveer 10^3 Pa en 10^5 Pa te bepalen. Als de temperatuur bij constante druk constant blijft, betekent dit dat de kooktemperatuur is bereikt. Schuimende stoffen kunnen met deze methode niet worden onderzocht.

De te onderzoeken stof wordt in een schoon en droog monstervat gebracht. Indien vaste stoffen niet als poeder beschikbaar zijn, kunnen er problemen ontstaan; deze kunnen echter worden opgelost door de koelwatermantel te verwarmen. Na het vullen wordt de apparatuur bij de flens gasdicht afgesloten en worden de stof en de apparatuur ontgast. Vervolgens wordt de laagst gewenste druk ingesteld en wordt het verwarmingssysteem aangezet. Tegelijkertijd wordt de temperatuurvoeler verbonden met een recorder.

Het evenwicht is bereikt, wanneer bij een constante druk een constante kooktemperatuur kan worden afgelezen. Wees voorzichtig om „stoten” tijdens het koken te voorkomen. Voorts moet volledige condensatie plaatsvinden op de koeler. Bij het bepalen van de dampspanning van bij lage temperatuur smeltende stoffen moet men voorkomen dat de condensor verstopt raakt.

Nadat dit evenwichtspunt is geregistreerd, wordt een hogere druk ingesteld. Dit proces wordt herhaald totdat een druk van 10^5 Pa is bereikt (ongeveer 5 tot 10 meetpunten in totaal). Ter controle moeten de evenwichtspunten nogmaals worden bepaald bij afnemende druk.

1.6.2. Statische methode

1.6.2.1. Apparatuur

De apparatuur omvat een vat voor het monster en een verwarmings- en koelsysteem om de monstertemperatuur in te stellen en te meten. De apparatuur bevat bovendien instrumenten om de druk in te stellen en te meten. Figuren 2a en 2b illustreren de basisbeginselen die hier van toepassing zijn.

De monsterruimte (figuur 2a) is aan één zijde afgesloten door een geschikte hoogvacuümkraan. Aan de andere zijde is een U-vormige buis bevestigd die een geschikte manometervloeistof bevat. Eén uiteinde van de U-vormige buis vertakt naar de vacuümpomp, de stikstofcilinder of de ventilatiekraan, en een manometer.

Een drukventiel met drukaanwijzing kan gebruikt worden in plaats van een U-buis (figuur 2b).

Om de stof op een ingestelde temperatuur te brengen, wordt de monsterruimte met de kraan en de U-vormige buis of drukventiel in een bad gebracht, dat op een constante temperatuur van $\pm 0,2$ K gehouden wordt. De temperatuur wordt aan de buitenkant van de monsterruimte of in het vat zelf gemeten.

Een vacuümpomp met een tegenstroomkoelbuis wordt gebruikt om het apparaat vacuüm te zuigen.

Bij methode 2a wordt de dampspanning van de stof indirect gemeten met een nulaanwijzer. Deze methode berust op het feit dat de dichtheid van de vloeistof in de U-buis verandert als de temperatuur sterk wisselt.

Voor de nulpuntsinstelling kunnen in de U-vormige buis, afhankelijk van het drukbereik en het chemisch gedrag van de stof, verschillende vloeistoffen worden gebruikt: siliconenoliën, ftalaten. De teststof mag niet merkbaar oplossen in of reageren met de vloeistof in de U-buis.

Voor de manometer kan kwik worden gebruikt in het bereik van normale luchtdrukken tot 10^2 Pa; siliconenvloeistoffen en ftalaten zijn geschikt voor drukken van 10 tot 10^2 Pa. De verwarmbare membraan-capaciteitmanometers kunnen zelfs worden gebruikt bij drukken beneden 10^{-1} Pa. Er bestaan ook andere drukmeters die gebruikt kunnen worden tot 10^2 Pa.

1.6.2.2. Meetprocedure

Vóór de meting moeten alle onderdelen van de apparatuur in figuur 2 grondig gereinigd en gedroogd worden.

Vul voor methode 2a de U-buis met de gewenste vloeistof die moet zijn ontgast bij verhoogde temperatuur voordat tot aflezen wordt overgegaan.

De te onderzoeken stof wordt in het apparaat geplaatst waarna dit wordt gesloten en vervolgens de temperatuur voldoende wordt verlaagd voor ontgassing. De temperatuur moet laag genoeg zijn om te verzekeren dat alle lucht afgepompt is, maar mag — in geval van een meercomponentensysteem — de samenstelling van het materiaal niet veranderen. Indien gewenst kan een evenwichtstoestand sneller bereikt worden door te roeren.

Het monster kan onderkoeld worden met bij voorbeeld vloeibare stikstof (opgelet: vermijd condensatie van lucht of pompvloeistof) of een mengsel van ethanol en droog ijs. Voor metingen bij lage temperatuur gebruikt men een bad met regelbare temperatuur, dat is aangesloten op een ultrastaat.

Met de kraan boven de monsterruimte in geopende stand wordt vervolgens de ingesloten lucht gedurende een aantal minuten uit de apparatuur gepompt. Daarna wordt de kraan gesloten en de temperatuur van het monster op het laagst gewenste niveau gebracht. Zo nodig moet de ontgassing verschillende keren herhaald worden.

Als het monster verhit wordt, stijgt de dampspanning. Dit verandert het evenwicht van de vloeistof in de U-buis. Om hiervoor te compenseren, wordt stikstof of lucht via de kraan in het apparaat binnengelaten tot de vloeistof in de drukmeter weer bij nul staat. De hiervoor vereiste druk kan afgelezen worden bij kamertemperatuur op een precisie-manometer. Deze druk komt overeen met de dampspanning van de te onderzoeken stof bij die specifieke meettemperatuur.

Methode 2b is gelijkaardig, maar de dampspanning wordt direct afgelezen.

De temperatuurafhankelijkheid van de dampspanning wordt bepaald met voldoende kleine temperatuurintervallen (ongeveer 5 tot 10 meetpunten in totaal) tot aan het gewenste maximum. Ter controle moeten de metingen bij lage temperaturen herhaald worden.

Als de waarden die verkregen worden bij de herhaalde metingen niet overeenkomen met de curve verkregen bij stijgende temperatuur, kan dit te wijten zijn aan een van de volgende factoren:

1. Het monster bevat nog altijd lucht (bij voorbeeld stoffen met hoge viscositeit) of bij lage temperatuur kokende stoffen die vrijkomt/vrykomen bij verwarming en verwijderd kan/kunnen worden door afpompen na verdere onderkoeling.
2. De koeltemperatuur is niet laag genoeg. In dit geval wordt vloeibaar stikstof gebruikt als koelmiddel.

Als 1 of 2 van toepassing is dienen de metingen herhaald te worden.

3. De stof ondergaat een chemische reactie in het onderzochte temperatuurbereik (bij voorbeeld afbraak, polymerisatie).

1.6.3. Isoteniscoop

Zie referentie 7 voor een volledige beschrijving van deze methode. Het principe van het meetinstrument is afgebeeld in figuur 3. Evenals de statische methode, die is beschreven in 1.6.2, is de isoteniscoop geschikt voor onderzoek van vaste stoffen en vloeistoffen.

Voor vloeistoffen dient de stof zelf als vulvloeistof in de hulpmanometer. Een hoeveelheid vloeistof die voldoende is voor het vullen van de bol en de korte arm van het manometergedeelte, wordt in de isoteniscoop gebracht. De isoteniscoop wordt met het vacuümsysteem verbonden, leeggepompt en daarna gevuld met stikstof. Het leegmaken en doorspoelen van het systeem wordt tweemaal herhaald om de resterende zuurstof te verwijderen. De gevulde isoteniscoop wordt horizontaal gehouden zodat het monster zich in een dunne laag verspreidt over de bol en het manometergedeelte (U-deel). De druk in het systeem wordt gereduceerd tot 133 Pa en het monster wordt zachtjes verwarmd tot het juist kookt (verwijdering van opgeloste gefixeerde gassen). De isoteniscoop wordt dan zo gedraaid dat het monster terugloopt naar de bol en de korte arm van de manometer, zo dat beide volledig gevuld zijn met vloeistof. De druk wordt aangehouden zoals bij het ontgassen en de uitgetrokken punt van de monsterbol wordt verwarmd met een kleine vlam, totdat de damp die uit het monster vrijkomt voldoende expandeert om een deel van het monster uit het bovenste gedeelte van de bol en de manometerarm te verplaatsen naar het manometergedeelte van de isoteniscoop en zo een met damp gevulde, stikstofvrije ruimte te creëren.

Vervolgens wordt de isoteniscoop in een thermostatisch bad geplaatst, en de druk van de stikstof aangepast tot deze druk gelijk is aan de druk van het monster. Het drukevenwicht wordt aangeduid door het manometergedeelte van de isoteniscoop. Bij het evenwichtspunt is de dampspanning van de stikstof gelijk aan de dampspanning van de te onderzoeken stof.

Voor vaste stoffen worden de in 1.6.2.1 genoemde manometervloeistoffen gebruikt, afhankelijk van het druk- en temperatuurbereik. De ontgaste manometervloeistof wordt in de ronding van de lange arm van de isoteniscoop gebracht. Daarna wordt de te onderzoeken vaste stof in de bol gebracht en bij hogere temperatuur ontgast. Vervolgens wordt de isoteniscoop gekanteld zodat de manometervloeistof in de U-buis kan stromen. Het meten van de dampspanning als functie van de temperatuur vindt plaats volgens 1.6.2.

1.6.4. Effusiemethode: Dampspanningsbalans

1.6.4.1. Apparatuur

In de literatuur worden verschillende versies van het apparaat beschreven (1). Het hier beschreven apparaat illustreert de algemene basisprincipes (figuur 4). De belangrijkste onderdelen zijn afgebeeld in figuur 4; deze bestaan uit een hoogvacuüm roestvrijstalen of glazen houder, apparatuur om een vacuüm te creëren en te meten, alsmede ingebouwde onderdelen voor het meten van de dampspanning door middel van een balans. De volgende onderdelen zijn in het apparaat gemonteerd:

- Een verdampingsoven met een flens en een draaiende inlaat. De verdampingsoven is een cilindervormig vat, vervaardigd uit bij voorbeeld koper of een chemisch inerte, thermische goed geleidende legering. Een glazen vat omgeven door een koperen wand kan ook gebruikt worden. De oven heeft een diameter van ongeveer 3 tot 5 cm en is 2 tot 5 cm hoog. Er zijn één tot drie openingen van verschillende grootte voor de

dampstroom. De oven wordt verwarmd met behulp van of wel een verwarmingsplaat onder de oven, of wel een verwarmingsspiraal rond de buitenkant van de oven. Om te voorkomen dat de warmte zich verspreidt over de grondplaat wordt de verwarming verbonden met de grondplaat via een metalen stuk met lage thermische geleiding (nikkel-zilver- of chroom-nikkelstaal), bij voorbeeld een nikkel-zilverbuis verbonden met de draaibare inlaat in het geval van een oven met verschillende openingen. Deze opstelling heeft als voordeel dat er een koperen staaf ingebracht kan worden. Zo kan er van buitenuit gekoeld worden met behulp van een koelbad.

- Als het ovendeksel drie openingen van verschillende doorsnede heeft, welke 90° ten opzichte van elkaar zijn geplaatst, kunnen verschillende dampspanningen in het totale te meten bereik worden gemeten (opening tusschen ongeveer 0,30 en 4,50 mm doorsnede). Grote openingen dienen voor lage dampdrukken en vice versa. Door de oven te draaien kan de gewenste opening of een tussenstand voor de dampstroom (ovenopening — schild — balansschaal) worden ingesteld waardoor de molecuulstroom door de ovenopening op of naast de balansschaal wordt gericht. Om de temperatuur van de stof te meten, is een thermokoppel of weerstandsthermometer op een geschikte plaats gemonteerd.
- Boven het schild hangt de balansschaal van een zeer gevoelige microbalans (zie verder). De balansschaal heeft een diameter van ongeveer 30 mm. Verguld aluminium is een geschikt materiaal.
- De balansschaal wordt omgeven door een cilindervormige koelpot van messing of koper. Afhankelijk van het type heeft de balans een opening voor de balansarm en een schildopening voor de molecuulstroom, zodat totale condensatie van de damp op de balansschaal wordt verzekerd. De warmteafvoer naar buiten vindt plaats door een koperen staaf naar de koeling. Deze wordt door de grondplaat geleid en is daarvan thermisch geïsoleerd, bij voorbeeld met een chroom-nikkelstalen buis. De staaf wordt onder de grondplaat in een dewarvat met vloeibare stikstof gedompeld of men laat vloeibare stikstof door de staaf stromen. De koelpot wordt zo op een temperatuur van ongeveer -120 °C gehouden. De balansschaal wordt uitsluitend door straling gekoeld, voldoende voor het onderzochte drukbereik (koeling ongeveer een uur vóór het begin van de meting).
- De balans wordt boven de koelpot geplaatst. Geschikte balansen zijn bij voorbeeld een zeer gevoelige 2-armige elektronische microbalans (8) of een zeer gevoelig instrument met bewegende spiraal (zie OESO Test Guideline 104, uitgave 12.05.81).
- De grondplaat bevat bovendien elektrische aansluitingen voor thermokoppels (of weerstandsthermometers) en verwarmingsspiralen.
- In het vat wordt een vacuüm geproduceerd met behulp van een partiële vacuümpomp of een hoogvacuümpomp (vereist vacuüm van ongeveer 1 tot 2×10^{-3} Pa, verkregen na 2 uur pompen). De druk wordt geregeld met een geschikte ionisatiemanometer.

1.6.4.2. *Meetprocedure*

Het vat wordt gevuld met de te onderzoeken stof en het deksel wordt gesloten. Het schild en de koelpot worden boven de oven geschoven. Het apparaat wordt gesloten en de vacuümpompen worden ingeschakeld. De einddruk vóór het begin van de meting is ongeveer 10^{-4} Pa. Vanaf 10^{-2} Pa wordt de koelpot aangezet.

Wanneer het benodigde vacuüm is bereikt, kan de ijkserie bij de laagst gewenste temperatuur worden gestart. De overeenkomstige opening in het deksel wordt ingesteld, de damp stroomt door het schild recht boven de opening en raakt de gekoelde balansschaal. De balansschaal moet groot genoeg zijn om te verzekeren dat hij wordt geraakt door de volledige dampstroom die door de opening in het schild geleid wordt. De impuls van de dampstroom werkt als kracht op de balansschaal en de moleculen condenseren op het gekoelde oppervlak.

De impuls en gelijktijdige condensatie veroorzaken een signaal op de recorder. Dit signaal kan op twee manieren worden beoordeeld:

1. Voor het hier beschreven apparaat wordt de dampspanning direct bepaald uit de impuls op de schaal (hiervoor hoeft de molecuulmassa niet bekend te zijn (2)). Er dient wel rekening gehouden te worden met geometrische factoren zoals de ovenopening en de hoek van de molecuulstroom bij het verwerken van de metingen.
2. Tegelijkertijd kan de massa van het condensaat worden gemeten zodat de verdampingssnelheid hieruit kan worden berekend. De dampspanning kan ook worden berekend uit de verdampingssnelheid en de molecuulmassa door gebruik te maken van de vergelijking van Herz (2):

$$p = G \sqrt{\frac{2 \pi RT \times 10^3}{M}}$$

waarin:

G = verdampingssnelheid ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$)

M = molaire massa (g mol^{-1})

T = temperatuur (K)

R = universele molaire gasconstante ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

p = dampspanning (Pa).

Als het vereiste vacuüm is bereikt, wordt begonnen met de serie metingen bij de laagst gewenste meettemperatuur.

Voor verdere metingen wordt de temperatuur met kleine stappen verhoogd, totdat de hoogste gewenste temperatuur bereikt wordt. Vervolgens wordt het monster weer afgekoeld en eventueel wordt een tweede kromme van de dampspanning gemeten. Als de tweede reeks de resultaten van de eerste niet bevestigt, dan is het mogelijk dat de stof in het gemeten temperatuurbereik ontleedt.

1.6.5. Effusiemethode: Door middel van gewichtsafname

1.6.5.1. Apparatuur

Het uitstroombapparaat bestaat uit de volgende basisonderdelen:

- een tank die van een thermostaatregeling voorzien kan worden en waarin de effusiecellen zijn geplaatst; /
- een hoogvacuümpomp (bij voorbeeld een diffusiepompe of een turbomoleculaire pompe) met vacuümme-
ter;
- een val met gebruik van vloeibaar stikstof of droog ijs.

In figuur 5 wordt een elektrisch verwarmde aluminium vacuümtank met 4 roestvrijstalen uitstroombcellen als voorbeeld afgebeeld. De roestvrijstalen folie van ongeveer 0,3 mm dikte heeft een uitstroombopening van 0,2 tot 1,0 mm doorsnede en is verbonden met de uitstroombcel via een van schroefdraad voorzien deksel.

1.6.5.2. Meetprocedure

De ijk- en teststoffen worden in elke uitstroombcel gebracht, het metalen diafragma met de opening wordt vastgeschroefd met behulp van het deksel, elke cel wordt gewogen met een nauwkeurigheid van 0,1 mg. De cel wordt in het van een thermostaat voorziene apparaat geplaatst, dat vervolgens wordt afgepompt tot beneden een tiende van de te verwachten druk. Met vaste tussenpozen van 5 tot 30 uur wordt lucht in het apparaat gelaten en de afname van de massa van de uitstroombcel wordt bepaald door een nieuwe weging.

Om zeker te zijn dat de resultaten niet beïnvloed worden door vluchtige verontreinigingen, wordt de cel opnieuw gewogen met vaste tussenpozen om te controleren of de verdampingssnelheid constant blijft over ten minste twee zulke perioden.

De dampspanning p in de uitstroombcel wordt gegeven door:

$$p = \frac{m}{KA\tau} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

waarin:

p = dampspanning (Pa)

m = massa van de stof die de cel verlaat tijdens tijd t (kg)

τ = tijd (s)

A = oppervlakte van de opening (m^2)

K = correctiefactor

R = universele gasconstante ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T = temperatuur (K)

M = molecuulmassa (kg mol^{-1}).

De correctiefactor K is afhankelijk van de verhouding van de lengte tot de straal van de cilindrische opening:

verhouding:	0,1	0,2	0,6	1,0	2,0
K:	0,952	0,909	0,771	0,672	0,514

De bovenstaande vergelijking kan ook geschreven worden als:

$$p = E \frac{m}{t} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

waarin $E = \frac{1}{KA} \sqrt{2 \pi R}$ de uitstroomconstante is.

Deze effusieconstante E kan bepaald worden met behulp van ijkstoffen (2,9) via de volgende vergelijking:

$$E = \frac{p(r) t}{m} \sqrt{\frac{M(r)}{T}}$$

waarin:

$p(r)$ = dampspanning van de ijkstof (Pa)

$M(r)$ = molecuulmassa van de ijkstof (kg mol^{-1}).

1.6.6. Gasverzadigingsmethode

1.6.6.1. Apparatuur

De apparatuur voor deze test bestaat uit de onderdelen zoals afgebeeld in figuur 6a en zoals hieronder beschreven (1).

Inert gas:

Het dragergas mag niet chemisch met de te onderzoeken stof reageren. Stikstof voldoet meestal, maar in een enkel geval kan een ander gas nodig zijn (10). Het gebruikte gas moet droog en schoon zijn (zie figuur 6a, onderdeel 4: relatieve vochtigheidsmeter).

Regeling van de gasstroom:

Voor het instellen van een constante gasstroom door de verzadigingskolom is een gasregelingsysteem nodig.

Dampvallen:

De keuze van het type dampval hangt af van de eigenschappen van het monster en de gekozen analysemethode. De damp moet kwantitatief worden opgevangen in een vorm waarin vervolgens analyse mogelijk is. Voor sommige stoffen zullen dampvallen met een vloeistof zoals hexaan of ethyleenglycol geschikt zijn. Voor andere stoffen zijn vaste adsorbentia meer geschikt.

Als een alternatief voor dampvallen met daarop volgende analyse kunnen in serie gezette analytische technieken zoals chromatografie gebruikt worden om de hoeveelheid stof, die door een bekende hoeveelheid dragergas wordt verplaatst, te meten. Verder kan ook het massaverlies van het monster gemeten worden.

Warmtewisselaar:

Voor metingen bij verschillende temperaturen kan het noodzakelijk zijn om een warmtewisselaar in de opstelling aan te brengen.

Verzadigingskolom:

De te onderzoeken stof wordt, vanuit een oplossing, op een geschikte inerte drager gebracht. De aldus beladen drager wordt in een verzadigingskolom gebracht; de afmetingen van de kolom en de stroomsnelheid van het dragergas moeten een volledige verzadiging van het dragergas verzekeren. De verzadigingskolom moet zijn voorzien van een thermostaatregeling. Voor metingen boven kamertemperatuur moet het gedeelte tussen de verzadigingskolom en de dampvallen worden verwarmd om te voorkomen dat de te onderzoeken stof daar condenseert.

Om het verplaatsen van de stofmassa door diffusie te verminderen, kan een capillair achter de verzadigingskolom geplaatst worden (figuur 6b).

1.6.6.2. *Meetprocedure*

Bereiding van de verzadigingskolom:

Een oplossing van de te onderzoeken stof in een zeer vluchtig oplosmiddel wordt toegevoegd aan een geschikte hoeveelheid dragermateriaal. Er moet voldoende te onderzoeken stof worden toegevoegd om gedurende de gehele proef verzadiging te verzekeren. Het oplosmiddel wordt volledig afgedampt aan de lucht of in een roterende verdampner, waarna het grondig gemengde materiaal in de verzadigingskolom wordt gebracht. Nadat het monster op de gewenste temperatuur is gebracht, wordt droge stikstof door de apparatuur geleid.

Meting:

De dampvallen of in serie geplaatste detectors worden verbonden met de uitstrooingleiding van de kolom en de tijd wordt geregistreerd. De stroomsnelheid wordt aan het begin en op gezette tijden gedurende het experiment gecontroleerd met behulp van een bellenteller (of continu met een massastroommeter).

De druk bij de uitgang van de verzadigingskolom moet worden gemeten:

- (a) of wel door een manometer tussen de verzadigingskolom en de dampvallen te plaatsen (dit kan onbevredigend zijn vanwege de vergroting van de dode ruimte en het adsorberende oppervlak),
- (b) of wel door in een afzonderlijk experiment de drukvervalen over het gebruikte opvangsysteem te bepalen als functie van de stroomsnelheid (dit kan onbevredigend zijn bij gebruik van vloeistofvallen).

De tijd die nodig is om de voor de verschillende analysemethoden vereiste hoeveelheid stof op te vangen, wordt bepaald aan de hand van inleidende proeven of schattingen. Als alternatief voor het opvangen van de stof voor verdere analyse kan een in serie gekoppelde kwantitatieve analytische techniek gebruikt worden (bij voorbeeld chromatografie). Voordat de dampdruk bij een bepaalde temperatuur wordt berekend, moeten inleidende proeven worden uitgevoerd om de maximale stroomsnelheid te bepalen waarbij het dragergas volledig verzadigd zal worden met de damp van de te onderzoeken stof. Dit is het geval als het dragergas zo langzaam door de verzadiger wordt geleid, dat een nog geringere snelheid geen grotere berekende dampdruk geeft.

De te gebruiken analysemethode (bij voorbeeld gaschromatografie of gravimetrie) hangt af van de aard van de te onderzoeken stof.

De hoeveelheid stof, die door een bekend volume dragergas wordt getransporteerd, wordt bepaald.

1.6.6.3. *Berekening van de dampspanning*

De dampspanning wordt berekend uit de dampdichtheid, W/V , met behulp van de vergelijking:

$$p = \frac{W}{V} \times \frac{RT}{M}$$

waarin:

p = dampspanning (Pa)

W = massa van de verdampde teststof (kg)

V = volume verzadigd gas (m^3)

R = universele molaire gasconstante ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = temperatuur (K)

M = molaire massa van de teststof ($kg \text{ mol}^{-1}$).

De gemeten volumes moeten worden gecorrigeerd voor druk- en temperatuurverschillen tussen de stroomsnelheidsmeter en de verzadigingskolom die met een thermostaat op constante temperatuur gehouden wordt. Als de stroomsnelheidsmeter zich achter de dampval bevindt, kan het nodig zijn te corrigeren voor bestanddelen die uit de val verdampt zijn (1).

1.6.7. Draaiende rotor (8, 11, 13)

1.6.7.1. Apparatuur

De draaiende rotortechniek kan worden uitgevoerd met behulp van een draaiende-rotor-viscositeitsmeter zoals afgebeeld in figuur 8. Een schematische tekening van de experimentele opstelling wordt getoond in figuur 7.

De meetapparatuur bestaat meestal uit een meetkop met draaiende rotor, geplaatst in een van thermostaatregeling voorziene ruimte (geregeld op 0,1 °C). De monsterhouder wordt in een van een thermostaatregeling voorziene ruimte (geregeld op 0,01 °C) gebracht, en om condensatie te voorkomen, worden alle andere onderdelen van de opstelling op een hogere temperatuur gehouden. Een hoogvacuümpomp wordt aan het toestel verbonden door middel van hoogvacuümkransen.

De meetkop met draaiende rotor bestaat uit een stalen kogel (4 tot 5 mm doorsnede) in een buis. De kogel zweeft stabiel in een magnetisch veld, opgewekt met een combinatie van permanente magneten en controlespoelen.

De kogel wordt aan het draaien gebracht door rotatie van de velden. De rotatiesnelheid kan worden bepaald met meetspoelen, die de altijd aanwezige geringe zijdelingse magnetisatie van de kogel meten.

1.6.7.2. Meetprocedure

Als de kogel een bepaalde draaisnelheid $v(o)$ (gewoonlijk ongeveer 400 toeren per seconde) heeft bereikt, wordt de energietoevoer gestopt waardoor een vertraging van de draaisnelheid optreedt, die het gevolg is van de gaswrijving.

De afname van de rotatiesnelheid wordt gemeten als functie van de tijd. Als de wrijving door de magnetische ophanging verwaarloosd kan worden ten opzichte van de wrijving van het gas, wordt de gasdruk p gegeven door:

$$p = \frac{\pi \bar{c} r \rho}{\sigma 10 t} \times \ln \frac{v(t)}{v(o)}$$

waarin:

\bar{c} = gemiddelde snelheid van de gasmoleculen

r = straal van de kogel

ρ = soortelijke massa van de kogel

σ = coëfficiënt van de overdracht van het tangentieel moment ($\sigma = 1$ voor een ideaal boloppervlak van de kogel)

t = tijd

$v(t)$ = rotatiesnelheid na tijd t

$v(o)$ = beginrotatiesnelheid.

Deze vergelijking kan ook geschreven worden als:

$$p = \frac{\pi \bar{c} r \rho}{10 \sigma} \times \frac{t_n - t_{n-1}}{t_n \times t_{n-1}}$$

waarin t_n, t_{n-1} de tijd voorstelt die nodig is voor een gegeven aantal omwentelingen N . Deze tijdsintervallen t_n en t_{n-1} volgen elkaar op waarbij $t_n > t_{n-1}$.

De gemiddelde snelheid van het gasmolecuul \bar{c} wordt gegeven door:

$$\bar{c} = \left(\frac{8 RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

waarin:

T = temperatuur

R = universele molaire gasconstante

M = molaire massa.

2. GEGEVENS

In elk van de voorafgaande methoden moet de dampspanning ten minste bij twee temperaturen worden bepaald. Bepaling van de dampspanning bij drie of meer temperaturen in het bereik van 0 tot 50 °C verdient de voorkeur, aangezien men dan kan controleren of de dampspanningskromme lineair is.

3. RAPPORTAGE

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

- de gebruikte methode;
- de nauwkeurige specificatie van de te onderzoeken stof (beschrijving en verontreinigingen) en indien van toepassing, voorafgaande zuivering;
- ten minste twee waarden voor de dampspanning en de bijbehorende temperaturen, bij voorkeur in het bereik van 0 tot 50 °C;
- alle ruwe gegevens;
- grafiek van $\log p$ tegen $1/T$;
- geschatte waarde van de dampspanning bij 20 of 25 °C.

Indien een verandering (faseovergang, ontleding) in de onderzochte stof werd waargenomen, dient het testrapport in het bijzonder de volgende gegevens te bevatten:

- aard van de verandering;
- temperatuur waarbij de verandering optreedt bij atmosferische druk;
- dampspanning bij 10 °C respectievelijk 20 °C beneden de overgangstemperatuur en bij 10 °C respectievelijk 20 °C boven de overgangstemperatuur (tenzij het een overgang is van vaste fase naar gasfase).

Alle gegevens en opmerkingen die van belang zijn voor de interpretatie van de resultaten, met name gegevens met betrekking tot verontreinigingen en de fysische toestand van de onderzochte stof, dienen te worden gerapporteerd.

4. LITERATUUR

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 104. Decision of the Council C(81) 30 Final.
- (2) Ambrose, D., in B. Le Neindre, B. Vodar (Eds.): *Experimental Thermodynamics*, Butterworths, London, 1975, Vol. II.
- (3) R. Weissberger ed.: *Technique of Organic Chemistry. Physical Methods of Organic Chemistry*, 3rd ed. Chapter IX, Interscience Publ., New York, 1959, Vol. I, Part I.
- (4) Knudsen, M.: *Ann. Phys. Lpz.*, 1909, Vol. 29, 1979; 1911, Vol. 34, 593.
- (5) NF T 20-047 AFNOR (Sept. 85). Chemical products for industrial use — Determination of vapour pressure of solids and liquids within range from 10^{-1} to 10^5 PA⁵ — Static method.
- (6) NF T 20-048 AFNOR (Sept. 85). Chemical products for industrial use — Determination of vapour pressure of solids and liquids within range from 10^{-3} to 1 Pa — Vapour pressure balance method.
- (7) ASTM D 2879-86, Standard test method for vapour pressure/temperature relationship and initial decomposition temperature of liquids by isoteniscope.
- (8) G. Messer, P. Rüohl, G. Grosse and W. Jitschin. *J. Vac. Sci. Technol.*, (A), 1987, Vol. 5 (4), 2440.
- (9) Ambrose, D., Lawrenson, I. J., Sprake, C. H. S. *J. Chem. Thermodynamics* 1975, Vol. 7, 1173.
- (10) B. F. Rordorf. *Thermochimica Acta*, 1985, Vol. 85, 435.
- (11) G. Comsa, J. K. Fremerey and B. Lindenau. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1980, Vol. 17 (2), 642.
- (12) G. Reich. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, Vol. 20 (4), 1148.
- (13) J. K. Fremerey. *J. Vac. Sci. Technol.*, (A), 1985, Vol. 3 (3), 1715.

Aanhangsel 1

Schattingmethode

INLEIDING

De berekende waarden van de dampspanning kunnen als volgt worden gebruikt:

- om te bepalen welke van de experimentele methoden geschikt is;
- om een schatting of grenswaarde te verkrijgen, in geval de experimentele methode om technische redenen niet toegepast kan worden (ook als de dampspanning zeer laag is);
- om die gevallen op te kunnen sporen, waar de experimentele meting kan worden weggelaten omdat de dampspanning waarschijnlijk $< 10^{-5}$ Pa zal zijn bij omgevingstemperatuur.

SCHATTINGSMETHODE

De dampspanning van vloeistoffen en vaste stoffen kan geschat worden met behulp van de gewijzigde Correlatie van Watson (a). Het enige benodigde gegeven is de normale kooktemperatuur. De methode is toepasbaar in het drukbereik van 10^5 Pa tot 10^{-5} Pa.

Uitgebreide informatie over deze methode wordt gegeven in het „Handbook of Chemical Property Estimation Methods” (b).

BEREKENINGSPROCEDURE

Volgens (b) wordt de dampspanning als volgt berekend:

$$\ln P_{vp} \approx \frac{\Delta H_{vb}}{\Delta Z_b R T_b} \left[1 - \frac{(3 - 2 \frac{T}{T_b})^m}{\frac{T}{T_b}} - 2 m (3 - 2 \frac{T}{T_b})^{m-1} \ln \frac{T}{T_b} \right]$$

waarin:

T = de bewuste temperatuur

T_b = normale kooktemperatuur

P_{vp} = dampspanning bij temperatuur T

ΔH_{vb} = verdampingswarmte

ΔZ_b = samendrukbaarheidscoëfficiënt (geschat op 0,97)

m = empirische factor afhankelijk van de fysische toestand bij de bewuste temperatuur.

En verder

$$\frac{\Delta H_{vb}}{T_b} = K_F (8,75 + R \ln T_b)$$

waarin K_F een empirische factor is die verband houdt met de polariteit van de stof. De K_F -factoren voor verschillende samengestelde stoffen worden gegeven in referentie (b).

Zeer vaak zijn gegevens beschikbaar over de kooktemperatuur bij gereduceerde druk. In deze gevallen wordt, volgens (b), de dampspanning als volgt berekend:

$$\ln P_{vp} \approx \ln P_1 + \frac{\Delta H_{v1}}{\Delta Z_b R T_1} \left[1 - (3 - 2 \frac{T}{T_1})^m \frac{T_1}{T} - 2 m (3 - 2 \frac{T}{T_1})^{m-1} \ln \frac{T}{T_1} \right]$$

Hierbij is T_1 het kookpunt bij de gereduceerde druk P_1 .

RAPPORT

Indien de schattingsmethode wordt gebruikt, dient het rapport een uitgebreide beschrijving van de berekening te bevatten.

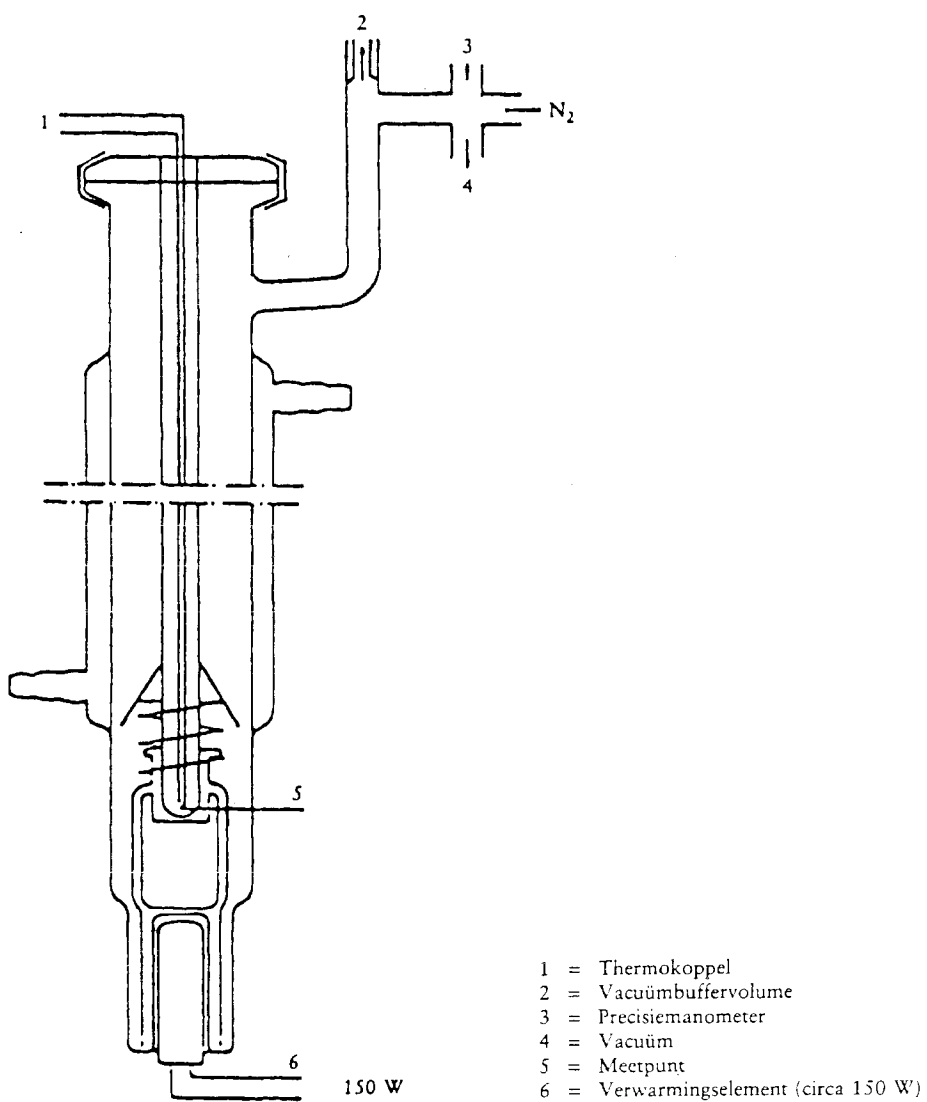
LITERATUUR

- (a) K. M. Watson, Ind. Eng. Chem., 1943, Vol. 35, 398.
- (b) W. J. Lyman, W. F. Reehl, D. H. Rosenblatt. Handbook of Chemical Property Estimation Methods, McGraw-Hill, 1982.

Aanhangsel 2

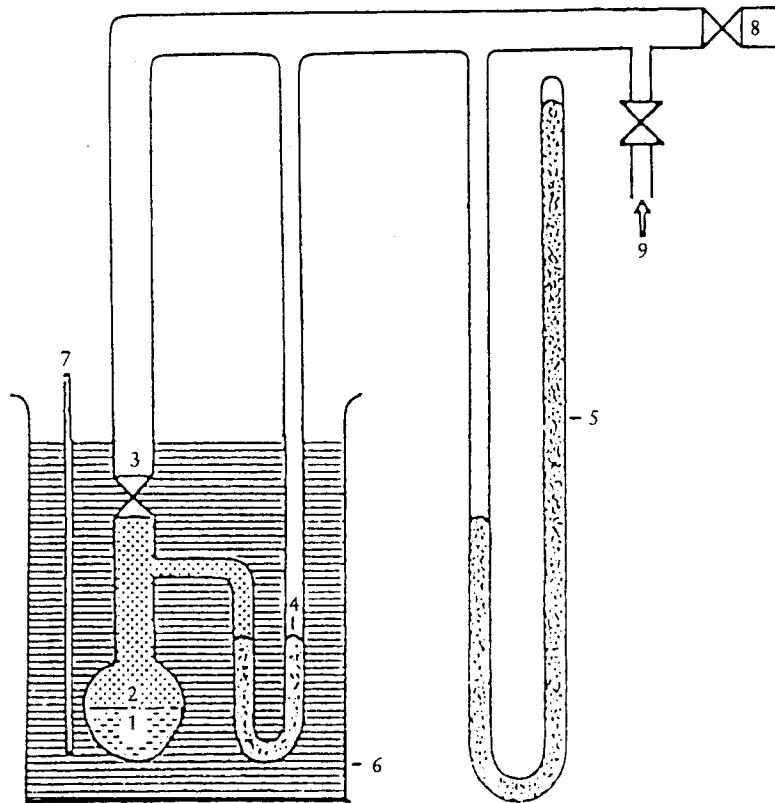
Figuur 1

Apparaat voor bepaling van de dampspanningskromme volgens de dynamische methode



Figuur 2a

Apparaat voor bepaling van de dampspanningskromme volgens de statische methode (gebruik makend van de U-buis manometer)

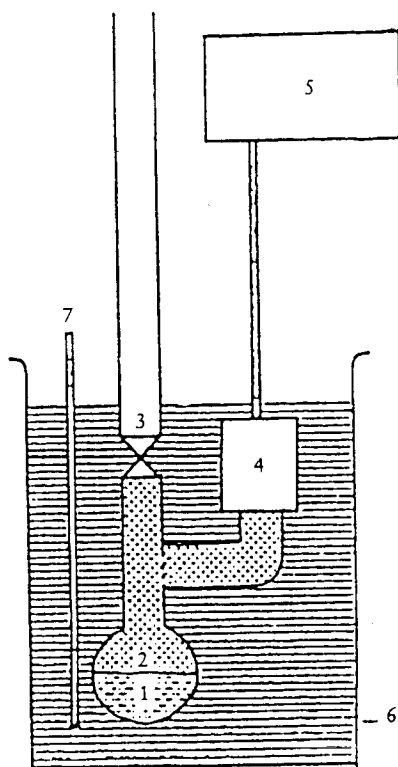


- 1 = Te onderzoeken stof
- 2 = Dampfase
- 3 = Hoogvacuümkraan
- 4 = U-buis (hulpmanometer)
- 5 = Manometer

- 6 = Temperatuurbad
- 7 = Temperatuurmeetapparaat
- 8 = Naar de vacuümpomp
- 9 = Ventilatie

Figuur 2b

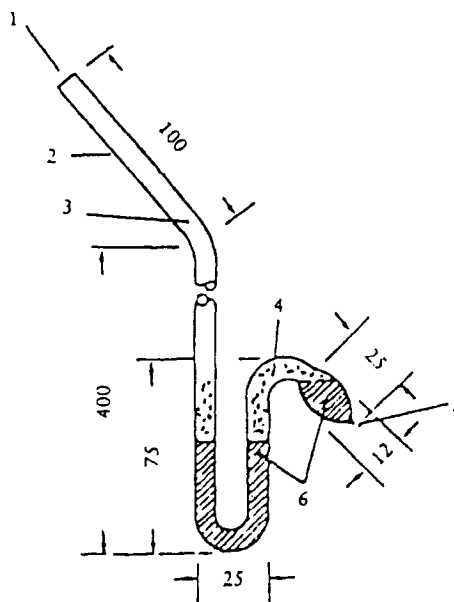
Apparaat voor bepaling van de dampspanningskromme volgens de statische methode (gebruik makend van een drukaanwijzing)



- 1 = Te onderzoeken stof
- 2 = Dampfase
- 3 = Hoogvacuümkraan
- 4 = Drukventiel

- 5 = Drukaanwijzer
- 6 = Temperatuurbad
- 7 = Temperatuur-meetapparaat

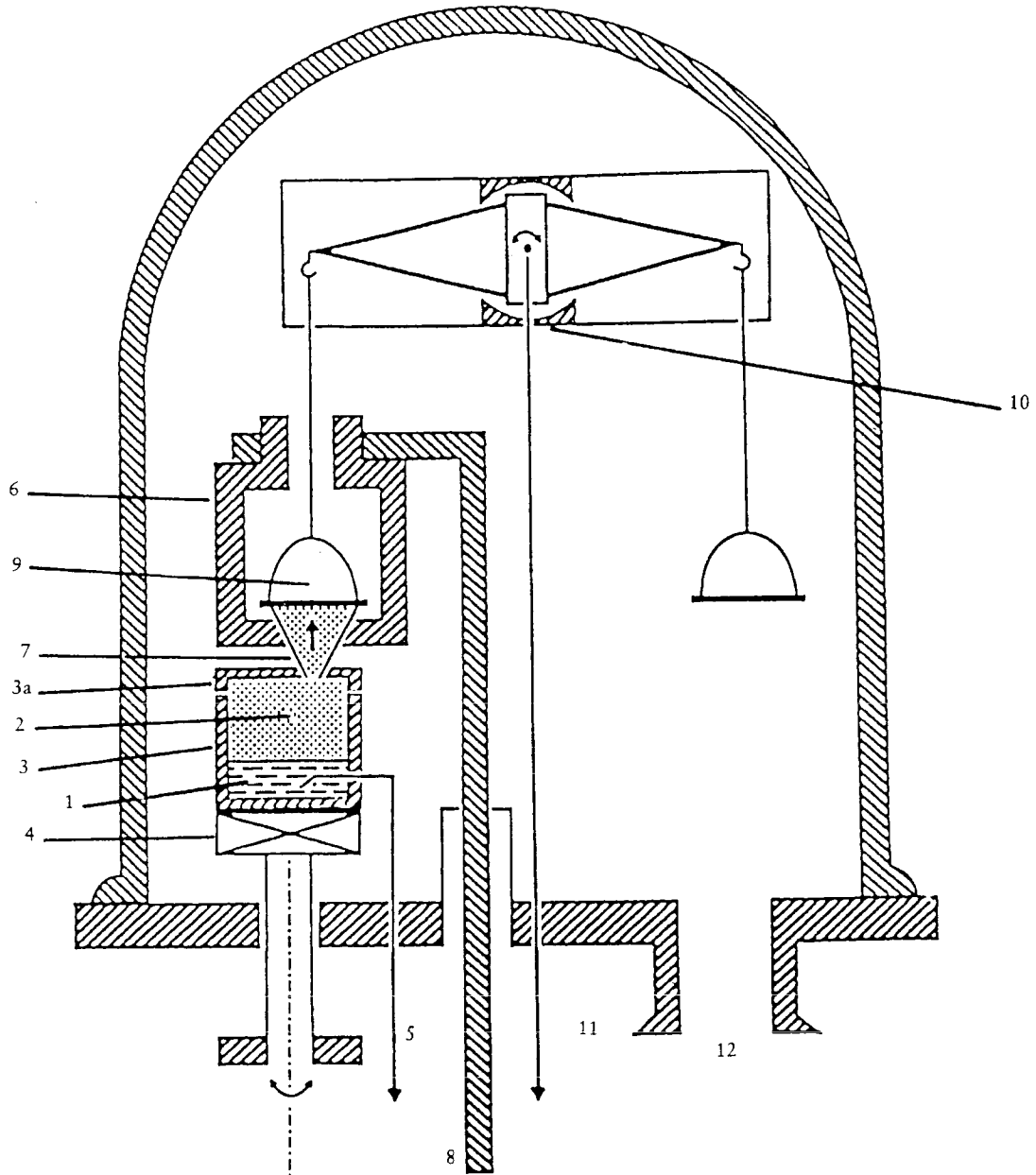
Figuur 3
Isoteniscoop (referentie 2)



- 1 = Naar meet- en regelsysteem voor druk
- 2 = 8 mm uitwendige buis
- 3 = Droge stikstof in druksysteem
- 4 = Damp van het monster
- 5 = Kleine punt
- 6 = Vloeibaar monster

Figuur 4

Apparaat voor bepaling van de dampspanningskromme met behulp van de dampspanningsbalansmethode

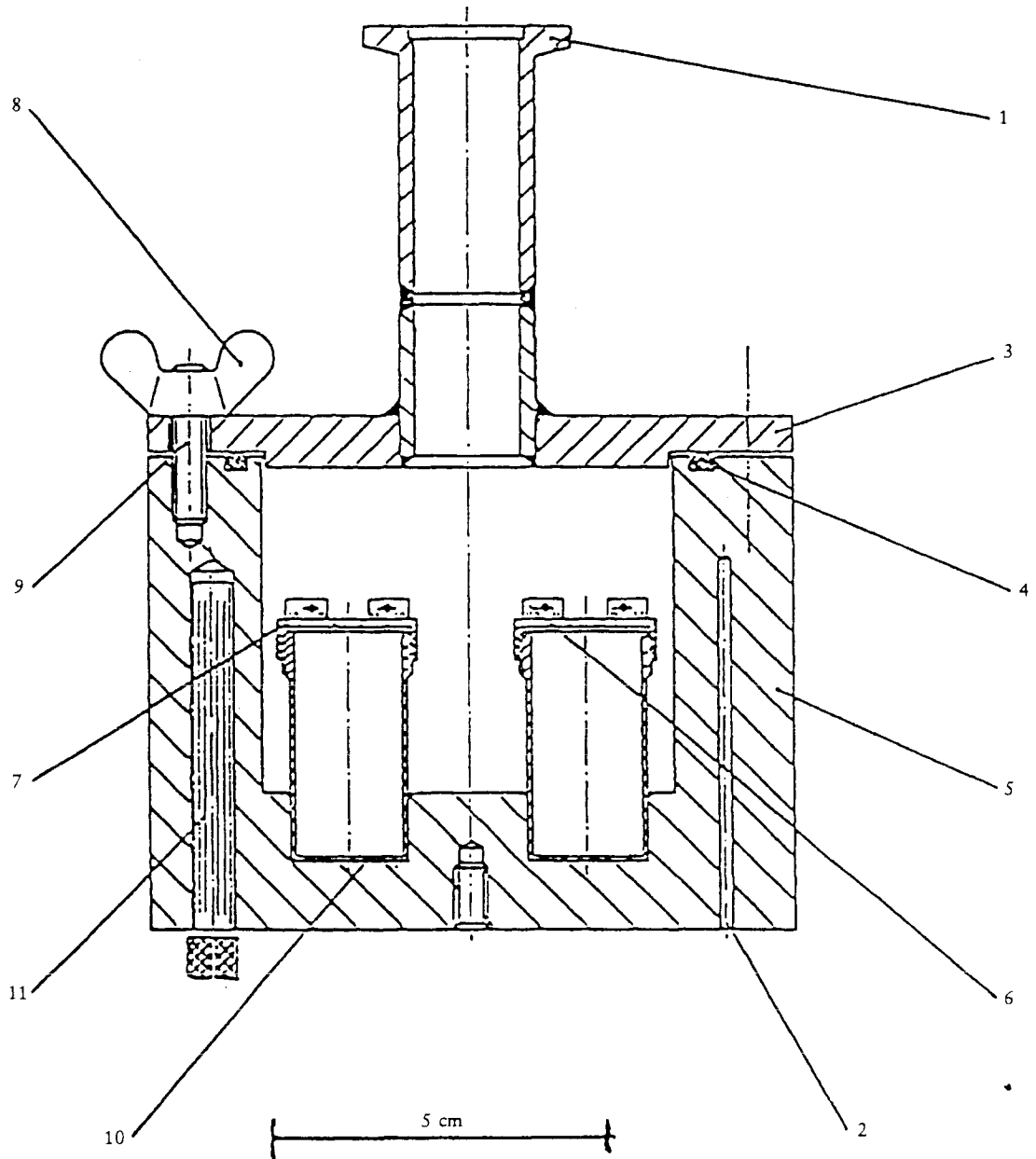


- 1 = Te onderzoeken stof
- 2 = Dampfase met dampstroom
- 3 = Verdampingsoven met draaibare openingen
- 3a = Ovendeksel met opening
- 4 = Ovenverwarming (koelpot)
- 5 = Meting van de temperatuur van het monster

- 6 = Koelsysteem
- 7 = Schild
- 8 = Koelstaaf voor koelsysteem
- 9 = Balansschaal
- 10 = Microbalans
- 11 = Naar de recorder
- 12 = Naar de hoogvacuumpomp

Figuur 5

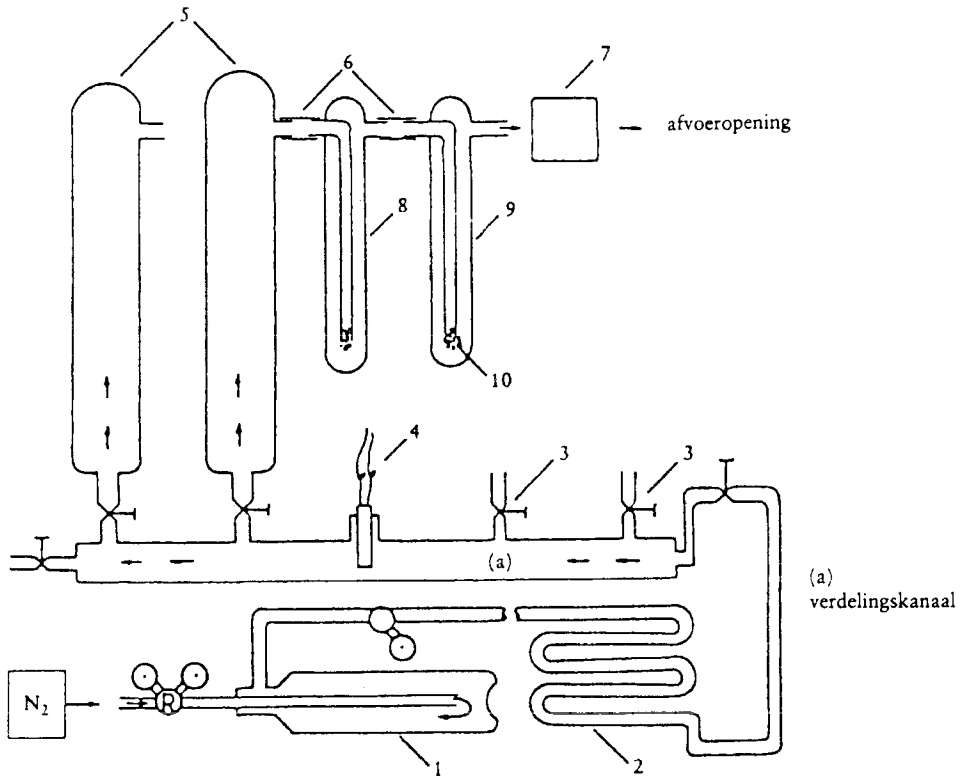
Voorbeeld van een apparaat voor verdamping bij lage druk met behulp van de uitstroommethode, met een uitstroomcelvolume van 8 cm³



- 1 = Verbinding naar vacuüm
- 2 = Uitsparingen voor platina weerstandsthermometer of temperatuurmeter en -regeing (2)
- 3 = Deksel voor vacuümvat
- 4 = O-ring
- 5 = Aluminium vacuümvat
- 6 = Onderdeel voor het plaatsen en verwijderen van de cellen
- 7 = Deksel met schroefdraad
- 8 = Vleugelmoeren (6)
- 9 = Bouten (6)
- 10 = Roestvrijstalen uitstroomsel
- 11 = Verwarmingspatronen (6)

Figuur 6a

Voorbeeld van een gasstroomstelsel voor bepaling van de dampspanning volgens de gasverzadigingsmethode

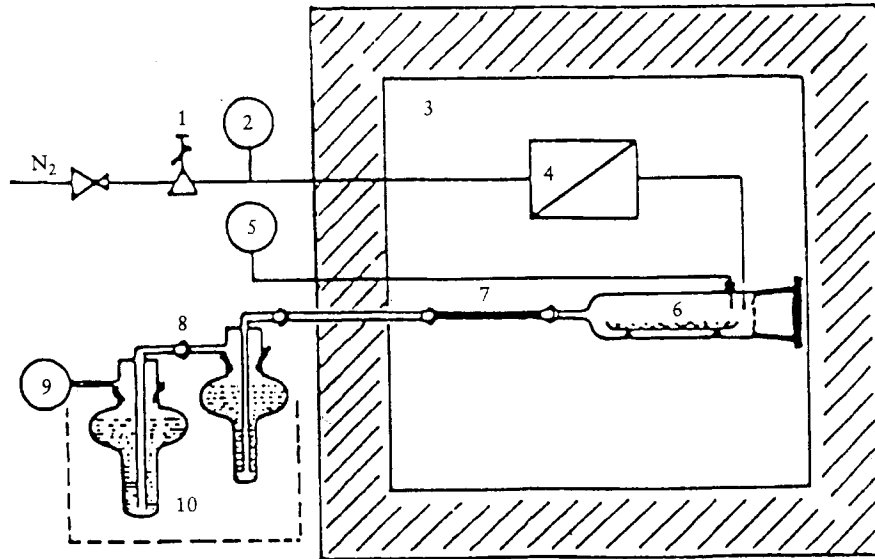


- 1 = Gasstroomregelaar
- 2 = Warmtewisselaars
- 3 = Naaldventielen
- 4 = Sensor (%) relatieve vochtigheid
- 5 = Verzadigingskolommen

- 6 = PTFE-verbindingstukken
- 7 = Gasstroommeter
- 8 = Dampval (absorptie)
- 9 = Olieval
- 10 = Bellenteller met glasfilter

Figuur 6b

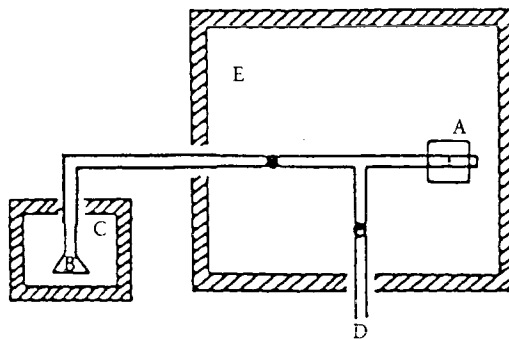
Een voorbeeld van een systeem voor de bepaling van de dampspanning met de gasverzadigingsmethode, met een capillair geplaatst achter de verzadigingskamer



- | | |
|--|--------------------------|
| 1 = Thermische massastroommeter | 6 = Gasverzadigingskamer |
| 2 = Manometer | 7 = Capillair |
| 3 = Thermostatisch geregelde ruimte | 8 = Absorptievaten |
| 4 = Thermostatische spiraal voor dragergas | 9 = Gasmeter |
| 5 = Thermometer (Pt 100) | 10 = Koudeval |

Figuur 7

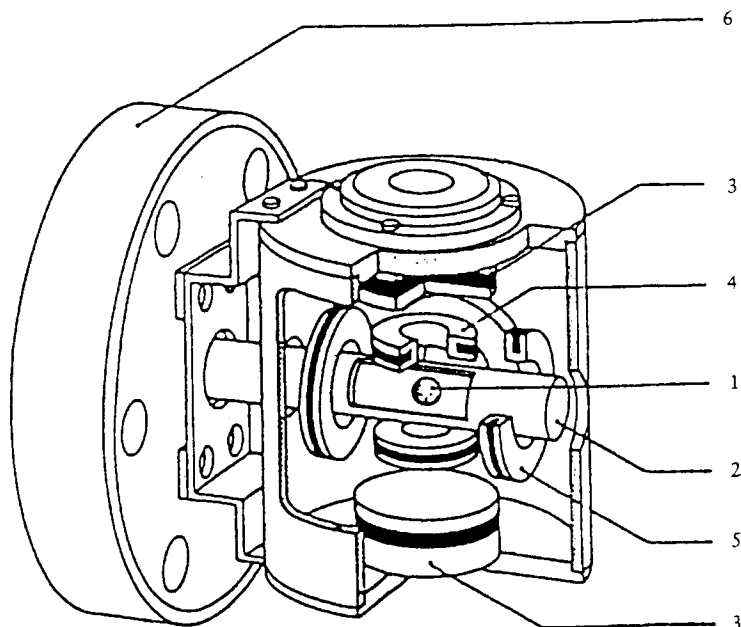
Voorbeeld van experimentele opstelling voor de draaiende-rotormethode



- Dampspanningsapparaat
- A. Draaiende-rotormmeetkop
 - B. Monstercel
 - C. Thermostaat
 - D. Vacuümleiding (turbopomp)
 - E. Luchtthermostaat

Figuur 8

Voorbeeld van een draaiende-rotormeetekop



- 1 = Kogel
- 2 = Vacuümbuis bevestigd aan 6
- 3 = Permanente magneten (2)
- 4 = Magneetspoelen (2) voor verticale stabilisatie
- 5 = Magneetspoelen voor aandrijving (4)
- 6 = Verbindingsflens

A. 5. OPPERVLAKTESPANNING

1. METHODE

De beschreven methoden berusten op de testrichtlijn van de OESO (1). De fundamentele principes worden besproken in referentie (2).

1.1. INLEIDING

De hier beschreven methoden zijn geschikt voor de bepaling van de oppervlaktespanning van waterige oplossingen.

Voor het uitvoeren van deze test is het nuttig om van tevoren te beschikken over gegevens inzake de oplosbaarheid in water, de structuur, de hydrolyseerbaarheid en de kritische concentraties voor de vorming van micellen.

De hieronder beschreven methoden zijn geschikt voor de meeste chemische stoffen, ongeacht de zuiverheid ervan.

Bepaling van de oppervlaktespanning met behulp van de ringspanningsmeter is alleen mogelijk voor waterige oplossingen met een dynamische viscositeit van minder dan ongeveer 200 mPa·s.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

De vrije-oppervlakte-enthalpie per oppervlakte-eenheid heet de oppervlaktespanning. De oppervlaktespanning wordt uitgedrukt in N/m (SI-eenheid) of in mN/m (SI-subeenheid).

1 N/m = 10³ dyne/cm

1 mN/m = 1 dyne/cm in het verouderde cgs-systeem.

1.3. REFERENTIESTOFFEN

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

Een aantal referentiestoffen met zeer uiteenlopende oppervlaktespanningen staan vermeld in referenties (1) en (3).

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODEN

De methoden berusten op de meting van de maximale kracht die verticaal moet worden uitgeoefend op een beugel of een ring die het oppervlak van de te onderzoeken vloeistof in een meetbak raakt, om deze beugel of ring van dit oppervlak te scheiden, of op een plaat waarvan een rand het oppervlak raakt, om de vloeistoflaag die zich heeft gevormd op te trekken.

Stoffen die oplosbaar zijn in water met een concentratie van ten minste 1 mg/l worden getest in waterige oplossingen bij één concentratie.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

Deze methoden zijn nauwkeuriger dan waarschijnlijk voor milieubeoordelingsdoeleinden noodzakelijk is.

1.6. BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODEN

De stof wordt opgelost in gedestilleerd water. De concentratie van deze oplossing moet 90 % van die van een verzadigde oplossing in water bedragen. Indien deze concentratie de 1 g/l overschrijdt, wordt een oplossing van 1 g/l gebruikt voor de bepaling. Stoffen met een oplosbaarheid in water van minder dan 1 mg/l hoeven niet te worden onderzocht.

1.6.1. Plaatmethode

Zie ISO 304 en NF T 73-060 („Surface Active Agents — Determination of Surface Tension by Drawing up Liquid Films”).

1.6.2. Beugelmethode

Zie ISO 304 en NF T 73-060 („Surface Active Agents — Determination of Surface Tension by Drawing up Liquid Films”).

1.6.3. Ringmethode

Zie ISO 304 en NF T 73-060 („Surface Active Agents — Determination of Surface Tension by Drawing up Liquid Films”).

1.6.4. Geharmoniseerde ringmethode (OESO)

1.6.4.1. Apparatuur

In de handel verkrijgbare spanningsmeters kunnen voor deze metingen worden gebruikt. Zij bestaan uit:

- draaitafeltje;
- systeem voor het meten van de kracht;

- meetlichaam (ring);
- meetvat.

1.6.4.1.1. Draaitafeltje

Het draaitafeltje wordt gebruikt als draagvlak voor het meetvat met temperatuurregeling, waarin de te onderzoeken stof zich bevindt. Te samen met het systeem voor het meten van de kracht is het draaitafeltje aan een rek gemonteerd.

1.6.4.1.2. Systeem voor het meten van de kracht

Het systeem voor het meten van de kracht (zie figuur) bevindt zich boven het draaitafeltje. De fout bij het meten van de kracht mag niet meer bedragen dan $\pm 10^{-6}$ N, hergeen overeenkomt met een foutgrens van $\pm 0,1$ mg in een massameting. De meetschaal van de in de handel verkrijgbare tensiometers is meestal geijkt in mN/m zodat de oppervlaktespanning met een nauwkeurigheid van 0,1 mN/m rechtstreeks in mN/m kan worden afgelezen.

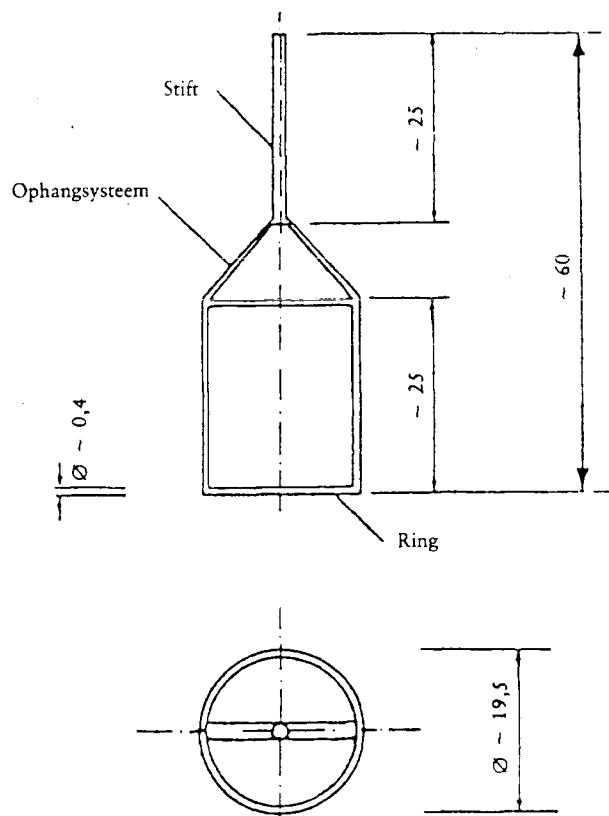
1.6.4.1.3. Meetlichaam (ring)

De ring bestaat meestal uit een draad van platina-iridium met een dikte van ongeveer 0,4 mm en een gemiddelde omtrek van 60 mm. De ring wordt horizontaal opgehangen aan een metalen stift en een ophangstelsel om de verbinding met het krachtmeetsysteem tot stand te brengen (zie figuur).

Figuur

Meetlichaam

(alle maten in mm)



1.6.4.1.4. Meetvat

Voor de te onderzoeken oplossing wordt een glazen meetvat met temperatuurregeling gebruikt. Het meetvat dient zo te zijn ontworpen dat tijdens de meting de temperatuur van de testvloeistof en de gasfase daarboven constant is en dat het monster niet kan verdampen. Ronde glazen bekertjes met een inwendige doorsnede van ten minste 45 mm zijn aanvaardbaar.

1.6.4.2. Voorbereiding van het apparaat

1.6.4.2.1. Schoonmaken

Glazen vaten dienen zorgvuldig te worden schoongemaakt. Zo nodig moeten zij worden gespoeld met heet chroomzuur en vervolgens met stroperig fosforzuur (83 tot 98 gewichtsprocent H_3PO_4), dan grondig gespoeld met leidingwater, uitgewassen met tweemaal gedestilleerd water tot een neutrale pH, en vervolgens gedroogd of omgespoeld met een gedeelte van de te onderzoeken vloeistof.

De ring wordt eerst zorgvuldig in water gespoeld ten einde water-oplosbare stoffen te verwijderen, daarna kort in chroomzuur gedompeld, in tweemaal gedestilleerd water gewassen tot een neutrale pH is bereikt en ten slotte kort verhit boven een methanolvlam.

NB:

Verontreinigende stoffen zoals siliconen die niet in chroomzuur of fosforzuur oplossen, dienen met een geschikt organisch oplosmiddel te worden verwijderd.

1.6.4.2.2. Ijking van het apparaat

Bij de validering van het apparaat wordt het nulpunt gecontroleerd en zodanig ingesteld dat met de uitslag van de wijzer een nauwkeurige bepaling in mN/m mogelijk is.

Opstellen:

Het apparaat wordt, bij voorbeeld met behulp van een waterpas aan de onderzijde van de tensiometer, horizontaal opgesteld; hiertoe wordt gebruik gemaakt van de schroeven aan de onderzijde van het apparaat.

Instelling van het nulpunt:

Na het aanbrengen van de ring aan het apparaat en alvorens deze in de vloeistof te dompelen wordt de wijzer van de tensiometer op nul gezet en wordt nagegaan of de ring evenwijdig aan het vloeistofoppervlak loopt. Hierbij kan het vloeistofoppervlak als spiegel worden gebruikt.

Ijking:

Het ijken kan op twee manieren geschieden:

- (a) Met behulp van een massa; hierbij worden ruiters met een bekende massa van 0,1 tot 1,0 g op de ring aangebracht; de ijfactor Φ_a , waarmee alle afgelezen waarden moeten worden vermenigvuldigd, wordt bepaald met behulp van de volgende vergelijking (1):

$$\Phi_a = \frac{\sigma_r}{\sigma_a} \quad (1)$$

waarin:

$$\sigma_r = \frac{mg}{2b} \quad (mN/m)$$

m = massa van de ruiter (g)

g = versnelling door de zwaartekracht ($981 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$ op zeeniveau)

b = gemiddelde omtrek van de ring (in cm)

σ_a = uitslag van de tensiometer na het plaatsen van de ruiter op de ring (mN/m).

- (b) Met behulp van water; hierbij wordt gebruik gemaakt van zuiver water met een oppervlaktespanning van bijvoorbeeld 72,3 mN/m bij 23 °C; deze procedure verloopt weliswaar vlotter dan die met de ruiters, maar houdt steeds het gevaar in dat de oppervlaktespanning van het water onjuist is door de aanwezigheid van sporen oppervlakreactieve stoffen.

De ijkfactor, Φ_b , waarmee alle meetresultaten moeten worden vermenigvuldigd, wordt bepaald met behulp van de volgende vergelijking (2):

$$\Phi_b = \frac{\sigma_o}{\sigma_g} \quad (2)$$

waarin:

σ_o = literatuurwaarde voor de oppervlaktespanning van water (mN/m),

σ_g = gemeten waarde voor de oppervlaktespanning van het water (mN/m),

beide bij dezelfde temperatuur.

1.6.4.3. *Bereiding van de monsters*

De te onderzoeken stoffen worden tot de gewenste concentraties in water opgelost; er mogen geen onoplosbare stoffen in het water voorkomen.

De oplossing moet op constante temperatuur worden gehouden ($\pm 0,5$ °C). Aangezien de oppervlaktespanning van een oplossing in het meetvat met de tijd verandert, moeten er op verschillende tijdstippen metingen worden verricht en moet van de resultaten een kromme worden uitgezet waaruit het verloop van de oppervlaktespanning als functie van de tijd blijkt. Zodra geen verdere wijzigingen meer worden waargenomen, is er een evenwichtstoestand bereikt.

Stof en gasvormige verontreinigingen beïnvloeden het resultaat van de meting. De meting dient derhalve te worden verricht onder een scherm.

1.6.5. **Testomstandigheden**

De metingen dienen plaats te vinden bij ongeveer 20 °C en de temperatuur dient op $\pm 0,5$ °C na constant te zijn.

1.6.6. **Uitvoering van de proef**

De te-meten oplossingen dienen in het zorgvuldig schoongemaakte meetvat te worden overgebracht waarbij schuimvorming wordt vermeden; vervolgens wordt het meetvat op de tafel van het testapparaat geplaatst. Het tafelblad met het meetvat wordt omhoog gebracht tot de ring is gedompeld onder het oppervlak van de te onderzoeken oplossing. Vervolgens laat men het tafelblad geleidelijk en regelmatig (met een snelheid van ongeveer 0,5 cm/min) zakken om de ring van het oppervlak vrij te maken, tot de maximale kracht is bereikt. De vloeistoflaag die aan de ring hangt, mag de ring niet loslaten. Na de meting wordt de ring weer onder het oppervlak gedompeld en wordt de meting herhaald tot een constante waarde voor de oppervlaktespanning is bereikt. Bij iedere bepaling dient de tijd, die verlopen is sinds het overbrengen van de vloeistof naar het meetvat, te worden genoteerd. De meter wordt afgelezen op het moment van de maximale kracht die vereist is om de ring van het oppervlak van de vloeistof los te trekken.

2. **GEGEVENS**

Ter berekening van de oppervlaktespanning wordt de van het apparaat afgelezen waarde in mN/m eerst vermenigvuldigd met de ijkfactor Φ_a of Φ_b (afhankelijk van de toegepaste ijkprocedure). Dit leidt tot een waarde die slechts bij benadering juist is en daarom nog verder moet worden gecorrigeerd.

Harkins en Jordan (4) hebben langs empirische weg correctiefactoren bepaald voor oppervlaktespanningen die met de ringmethode zijn gemeten; deze correctiefactoren zijn afhankelijk van de afmetingen van de ring, de dichtheid van de vloeistof en de oppervlaktespanning.

Het is tamelijk omslachtig om de correctiefactor voor iedere meting afzonderlijk met behulp van de tabellen van Harkins en Jordan te bepalen voor de berekening van de oppervlaktespanning; daarom kan voor waterige oplossingen gebruik worden gemaakt van een vereenvoudigde procedure waarbij de gecorrigeerde waarden voor de oppervlaktespanning rechtstreeks uit de volgende tabel worden afgelezen (tussenvallende waarden worden via interpolatie verkregen).

TABEL: CORRECTIE VAN DE GEMETEN OPPERVLAKTESPANNING

Uitsluitend voor waterige oplossingen, $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$

$R = 9,55 \text{ mm}$ (gemiddelde straal van de ring)

$r = 0,185 \text{ mm}$ (straal van de draad van de ring)

Gemeten waarde	Gecorrigeerde waarde (mN/m)	
	Ijking met massa (zie 1.6.4.2.2 (a))	Ijking met water (zie 1.6.4.2.2 (b))
20	16,9	18,1
22	18,7	20,1
24	20,6	22,1
26	22,4	24,1
28	24,3	26,1
30	26,2	28,1
32	28,1	30,1
34	29,9	32,1
36	31,8	34,1
38	33,7	36,1
40	35,6	38,2
42	37,6	40,3
44	39,5	42,3
46	41,4	44,4
48	43,4	46,5
50	45,3	48,6
52	47,3	50,7
54	49,3	52,8
56	51,2	54,9
58	53,2	57,0
60	55,2	59,1
62	57,2	61,3
64	59,2	63,4
66	61,2	65,5
68	63,2	67,7
70	65,2	69,9
72	67,2	72,0
74	69,2	—
76	71,2	—
78	73,2	—

Deze tabel werd opgesteld aan de hand van de correctie volgens Harkins en Jordan en overeenkomstig de DIN-normen (DIN 53914) voor water en waterige oplossingen (met een dichtheid van $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$) en voor in de handel verkrijgbare ringen met afmetingen $R = 9,55 \text{ mm}$ (gemiddelde straal van de ring) en $r = 0,185 \text{ mm}$ (straal van de draad van de ring). De tabel geeft de gecorrigeerde waarden voor oppervlaktespanningsmetingen die werden uitgevoerd na ijking met massa of met water.

Volgens een alternatieve methode zonder voorafgaande ijking kan de oppervlaktespanning als volgt worden berekend:

$$\sigma = \frac{f \times F}{4 \pi R}$$

waarin:

F = de kracht die op de dynamometer wordt afgelezen bij het breken van de film

R = de straal van de ring

f = de correctiefactor (1).

3. RAPPORTAGE

3.1. VERSLAG VAN DE PROEFENEMINGEN

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

- gebruikte testmethode;
- gebruikt type water of oplossing;
- nauwkeurige specificatie van de stoffen (beschrijving en verontreinigingen);
- meetresultaten: afgelezen oppervlaktespanning waarbij zowel de afzonderlijke resultaten als het rekenkundig gemiddelde daarvan moet worden vermeld, alsmede het gecorrigeerde gemiddelde (waarbij rekening is gehouden met de correctiefactor voor het apparaat en de correctietabel);
- concentratie van de oplossing;
- temperatuur bij de meting;
- ouderdom van de gebruikte oplossing, en met name de tijd tussen de bereiding en de meting van de oplossing;
- beschrijving van de tijdafhankelijkheid van de oppervlaktespanning, na het overbrengen van de oplossing in het meetvat;
- alle gegevens en opmerkingen die van belang zijn voor de interpretatie van de resultaten, en met name gegevens met betrekking tot verontreinigingen en de fysische toestand van de stof.

3.2. INTERPRETATIE VAN DE RESULTATEN

Met het oog op het feit dat gedistilleerd water een oppervlaktespanning heeft van 72,75 mN/m bij 20 °C, dienen stoffen met een oppervlaktespanning van minder dan 60 mN/m, zoals gemeten met deze methode, beschouwd te worden als oppervlakreactieve stoffen.

4. LITERATUUR

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 115 — Decision of the Council C(81) 30 Final.
- (2) R. Weissberger ed., *Technique of Organic Chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry*, 3rd ed., Interscience Publ. New York, 1959, Vol. I, Part I, Chapter XIV.
- (3) *Pure Appl. Chem.*, 1976, Vol. 48, 511.
- (4) Harkins, W. D., Jordan, H. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, Vol. 52, 1751.

A.6. OPLOSBAARHEID IN WATER

1. METHODE

De beschreven methoden berusten op de testrichtlijn van de OESO (1).

1.1. INLEIDING

Voor het uitvoeren van deze test is het nuttig om van tevoren te beschikken over gegevens inzake de structuurformule, de dampspanning, de dissociatieconstanten en de hydrolyse (als functie van de pH) van de stof.

Er bestaat niet één methode waarmee alle mogelijke waarden van de oplosbaarheid in water kunnen worden onderzocht.

De twee hieronder beschreven meetmethoden beslaan alle mogelijke waarden van de oplosbaarheid maar zijn niet van toepassing op vluchtige stoffen:

- de eerste methode wordt aangeduid als de „kolom-elutie”-methode en is van toepassing op chemisch zuivere stoffen met een geringe oplosbaarheid ($< 10^{-2}$ g/l), welke stabiel zijn in water;
- de tweede methode wordt aangeduid als de „methode met de kolf” en is van toepassing op chemisch zuivere stoffen met een hogere oplosbaarheid ($> 10^{-2}$ g/l), welke stabiel zijn in water;

De oplosbaarheid in water van de te onderzoeken stof kan aanzienlijk worden beïnvloed door de aanwezigheid van verontreinigingen.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

De oplosbaarheid van een stof in water wordt opgegeven als de massaconcentratie van de stof in een verzadigde oplossing in water bij een gegeven temperatuur. De oplosbaarheid in water wordt uitgedrukt in eenheden massa per volume oplossing. De SI-eenheid is kg/m³ (g/l kan ook worden gebruikt).

1.3. REFERENTIESTOFFEN

Het is niet altijd nodig om bij het onderzoek van een nieuwe stof referentiestoffen te gebruiken. Deze stoffen zijn in de eerste plaats bedoeld om zo nu en dan de werking van de methode te controleren en om vergelijkingen met resultaten van andere methodes mogelijk te maken.

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODEN

De hoeveelheid van het monster en de tijd die nodig zijn om de verzadigingswaarde van de massaconcentratie te bereiken, moeten bij benadering worden bepaald in een eenvoudige inleidende test.

1.4.1. Kolom-elutie-methode

Deze methode is gebaseerd op de elutie van de te onderzoeken stof met water uit een microkolom welke is gevuld met een inert dragermateriaal zoals glaspereels of zand, gedekt met een overmaat aan de te onderzoeken stof. De oplosbaarheid in water is bepaald zodra de massaconcentratie van het eluaat constant is. Dit blijkt uit een constante concentratiewaarde als functie van de tijd.

1.4.2. Methode met de kolf

Bij deze methode wordt de stof (vaste stoffen moeten worden fijngemaakt) opgelost in water bij een temperatuur die iets hoger is dan de testtemperatuur. Zodra verzadiging is bereikt wordt het mengsel afgekoeld en op de testtemperatuur gehouden, terwijl het zo lang wordt geroerd totdat er een evenwichtstoestand is bereikt. Als alternatief kan de meting rechtstreeks bij de testtemperatuur uitgevoerd worden, op voorwaarde dat men er, via geschikte monsternames, zeker van is dat het verzadigingsevenwicht bereikt is. Vervolgens wordt de massaconcentratie van de stof in de waterige oplossing, welke geen onopgeloste deeltjes mag bevatten, bepaald aan de hand van een geschikte analysemethode.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

1.5.1. Herhaalbaarheid

Voor de kolom-elutie-methode kan < 30 % haalbaar zijn; voor de methode met de kolf dient < 15 % in acht te worden genomen.

1.5.2. Gevoeligheid

Deze is afhankelijk van de analysemethode, maar het is mogelijk massaconcentraties te bepalen tot een waarde van 10^{-6} g/l.

1.6. BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODEN

1.6.1. Testomstandigheden

De test wordt bij voorkeur uitgevoerd bij $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Als wordt verwacht dat de oplosbaarheid temperatuurafhankelijk is ($> 3\%$ per $^{\circ}\text{C}$), dan wordt nog bij twee andere temperaturen gemeten, die tenminste $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ boven, respectievelijk $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ onder de eerste temperatuur liggen. In dit geval dient de temperatuurregeling op $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ nauwkeurig te zijn. De gekozen temperatuur moet in alle betrokken delen van de apparatuur constant worden gehouden.

1.6.2. Inleidende test

In een maatcilinder van 10 ml, voorzien van een glazen stop, wordt gedestilleerd water op kamertemperatuur toegevoegd aan ongeveer 0,1 g monster (vaste stoffen moeten worden fijngemaakt). Toenemende volumes gedestilleerd water worden stapsgewijze toegevoegd, volgens onderstaande tabel.

0,1 g opgeloste stof in „x” ml water	0,1	0,5	1	2	10	100	> 100
Oplosbaarheid bij benadering (g/l)	> 1 000	1 000-200	200-100	100-50	50-10	10-1	< 1

Nadat de aangegeven hoeveelheid water is toegevoegd, wordt het mengsel telkens gedurende tien minuten hard geschud en vervolgens visueel onderzocht op eventuele onopgeloste delen van het monster. Als het monster of delen ervan onopgelost zijn nadat nog 10 ml water is toegevoegd, dient het experiment te worden herhaald in een maatcilinder van 100 ml met grotere volumes water. De tijd die nodig is om een stof op te lossen kan bij lagere waarden van de oplosbaarheid aanzienlijk langer zijn (minimaal 24 uur dient in acht te worden genomen). De benaderde waarde van de oplosbaarheid is in de tabel vermeld onder de hoeveelheid water waarin het monster geheel wordt opgelost. Als de stof nog steeds onoplosbaar blijkt moet meer dan 24 uur gewacht worden (maximaal 96 uur), of dient verdere verdunning plaats te vinden om te bepalen of de kolom-elutie-methode dan wel de methode met de kolf moet worden gebruikt.

1.6.3. Kolom-elutie-methode

1.6.3.1. Dragermateriaal, oplosmiddel en eluens

Het dragermateriaal voor de kolom-elutie-methode moet inert zijn. Bruikbare materialen zijn bij voorbeeld glasporel en zand. Voor het aanbrengen van de te onderzoeken stof op het dragermateriaal dient gebruik te worden gemaakt van een geschikt vluchtig en analytisch zuiver oplosmiddel. Als eluens dient water, dat tweemaal gedestilleerd is in glas- of kwartsapparatuur, te worden gebruikt.

Opmerking:

Er mag geen gebruik worden gemaakt van water dat rechtstreeks uit een organische ionenwisselaar komt.

1.6.3.2. *Laden van het dragermateriaal*

Ongeveer 600 mg dragermateriaal wordt afgewogen en overgebracht in een rondbodempkolf van 50 ml.

Een afgewogen hoeveelheid van de te onderzoeken stof wordt opgelost in het gekozen oplosmiddel. De juiste hoeveelheid van deze oplossing wordt bij het dragermateriaal gevoegd. Het oplosmiddel moet, bij voorbeeld in een roterende verdampers, volledig worden verdampt. Bij onvolledige verwijdering van het oplosmiddel kan het dragermateriaal, ten gevolge van verdelingseffecten aan het oppervlak, later niet worden verzadigd met water.

Het laden van het dragermateriaal kan aanleiding geven tot problemen (onjuiste resultaten) als de te onderzoeken stof wordt afgezet als olie of in een andere kristalvorm. Dit probleem moet experimenteel worden onderzocht en de bijzonderheden moeten worden gerapporteerd.

Het beladen dragermateriaal wordt gedurende ongeveer twee uur bevochtigd in ongeveer 5 ml water, waarna de suspensie wordt aangebracht op de microkolom. Anderzijds kan men ook het droge, beladen dragermateriaal direct in de met water gevulde microkolom brengen, en daarna ongeveer twee uur wachten totdat een evenwichtstoestand is ontstaan.

Testprocedure:

De stof kan op twee verschillende manieren van het dragermateriaal worden geëluceerd:

- recirculatiepomp (zie figuur 1);
- voorraadfles (zie figuur 4).

1.6.3.3. *Kolom-elutie-methode met recirculatiepomp*

Apparatuur

Een schema van het systeem is afgebeeld in figuur 1. In figuur 2 is een geschikte microkolom afgebeeld: elke maat is echter aanvaardbaar mits deze voldoet aan de criteria voor reproduceerbaarheid en gevoeligheid. De kolom moet aan de bovenzijde zijn voorzien van een reservoir voor ten minste vijf kolomvolumina water, en moet minimaal vijf monsters kunnen bevatten. Eventueel kunnen de afmetingen worden verminderd indien extra oplosmiddel wordt gebruikt ter vervanging van de eerste vijf kolomvolumina welke met verontreinigingen worden afgevoerd.

De kolom moet worden aangesloten op een recirculatiepomp waarmee een debiet van ongeveer 25 ml/uur kan worden ingesteld. De pomp wordt aangesloten door middel van polytetrafluoreethyleen (PTFE) en/of glazen verbindingstukken. De kolom en de pomp moeten zo worden opgesteld dat het mogelijk is om monsters te nemen van de uitstromende vloeistof en om het reservoir in evenwicht te houden met de atmosferische druk. Het kolommateriaal wordt ondersteund door een kleine (5 mm) prop glaswol waarmee ook deeltjes worden weggefilterd. Als recirculatiepomp kan bij voorbeeld een peristaltische pomp of een membraanpomp worden gebruikt (er moet op worden toegezien dat aan de slangwand geen verontreiniging en/of adsorptie plaatsvindt).

Meetprocedure

De stroming door de kolom wordt op gang gebracht. Een debiet van ongeveer 25 ml/uur (dit komt overeen met ongeveer 10 kolomvolumina/uur voor de beschreven kolom) wordt aanbevolen. De eerste vijf kolomvolumina (minimaal) worden afgevoerd om wateroplosbare verontreinigingen te verwijderen. Vervolgens wordt de recirculatiepomp aan de onderzijde van de kolom aangesloten. De apparatuur blijft in werking totdat een evenwichtstoestand is bereikt; hiervoor geldt dat de concentraties in vijf opeenvolgende monsters niet meer dan $\pm 30\%$ mogen verschillen op aselecte wijze. Tussen de tijdstippen, waarop deze monsters worden genomen, moeten ten minste 10 kolomvolumina van het eluens passeren.

1.6.3.4. *Kolom-elutie-methode met voorraadfles*

Apparatuur (zie figuren 3 en 4)

Voorraadfles: voor aansluiting van de voorraadfles wordt gebruik gemaakt van een rond glazen slijpstuk en polytetrafluoreethyleenslangen. Een debiet van ongeveer 25 ml/uur wordt aanbevolen. Er wordt een aantal opeenvolgende monsters van het eluaat genomen voor analyse volgens de gekozen methode.

Meetprocedure

In het middengebied van het eluaat, wanneer de concentraties constant zijn ($\pm 30\%$) in tenminste vijf opeenvolgende fracties, worden deze fracties gebruikt om de oplosbaarheid in water te bepalen.

In beide gevallen (circulatiepomp of voorraadfles) moet een tweede reeks metingen worden verricht waarbij het debiet de helft is van de aanvankelijke waarde. Als de resultaten van beide series metingen overeenstemmen, worden de testresultaten geaccepteerd. Als de oplosbaarheid bij het laagste debiet hoger blijkt, dan moet het halveren van het debiet worden voortgezet, totdat twee opeenvolgende series metingen dezelfde oplosbaarheid geven.

In beide gevallen (circulatiepomp of voorraadfles) moeten de monsters aan de hand van het Tyndall-effect (verstrooiing van licht) worden gecontroleerd op aanwezigheid van deeltjes in colloïdale toestand. De aanwezigheid van dergelijke deeltjes maakt de resultaten ongeldig, zodat de test moet worden herhaald nadat de filterwerking van de kolom is verbeterd.

De pH van elk monster moet worden geregistreerd. Er moet een tweede serie metingen worden uitgevoerd bij dezelfde temperatuur.

1.6.4. Methode met de kolf

1.6.4.1. Apparatuur

Voor de methode met de kolf is het volgende materiaal nodig:

- gangbaar laboratoriumglaswerk en -apparatuur;
- een apparaat om de oplossingen in beweging te brengen bij constante temperatuur;
- zo nodig voor emulsies een centrifuge (bij voorkeur met thermostaat);
- apparatuur voor analytische bepaling.

1.6.4.2. Meetprocedure

Aan de hand van de inleidende test wordt bepaald hoeveel materiaal nodig is om de gewenste hoeveelheid water te verzadigen. De benodigde hoeveelheid water hangt af van de analysemethode en van de oplosbaarheid. In drie van een glazen stop voorziene glazen vaten (bij voorbeeld centrifugebuizen, kolven) wordt telkens ongeveer vijfmaal de aldus bepaalde hoeveelheid materiaal afgewogen. De gewenste hoeveelheid water wordt in elk vat gegoten, waarna de vaten goed worden afgesloten. De afgesloten vaten worden vervolgens bij een temperatuur van 30 °C in beweging gebracht. (Hiervoor wordt een schud- of roermachine gebruikt waarmee bij constante temperatuur kan worden gewerkt, bij voorbeeld een magneetroerder in een waterbak met thermostaatregeling.) Na één dag wordt één van de vaten verwijderd, waarna onder af en toe roeren 24 uur wordt gewacht totdat bij de testtemperatuur een nieuwe evenwichtstoestand is ontstaan. Vervolgens wordt de inhoud van het vat gecentrifugeerd bij de testtemperatuur, waarna de concentratie van de teststof in de heldere waterige oplossing analytisch wordt bepaald. De beide andere kolven ondergaan dezelfde behandeling nadat zij gedurende twee respectievelijk drie dagen bij 30 °C zijn geëquilibreerd. Als de waarden voor de concentratie in tenminste de laatste twee vaten voldoen aan de vereiste reproduceerbaarheid, worden de testresultaten geaccepteerd. Als de resultaten van de vaten 1, 2 en 3 toenemende waarden geven, moet de hele test worden herhaald, waarbij langer wordt gewacht tot een evenwichtstoestand is ontstaan.

De meetprocedure kan ook worden uitgevoerd zonder voorverwarming bij 30 °C. Om de snelheid te kunnen schatten waarmee het verzadigingsevenwicht zich instelt, worden monsters genomen totdat blijkt dat verder roeren geen invloed meer heeft op de concentratie van de testoplossing.

De pH van elk monster moet worden geregistreerd.

1.6.5. Analyse

Hiervoor dient bij voorkeur een methode te worden toegepast waarmee verschillende stoffen kunnen worden onderscheiden, aangezien kleine hoeveelheden opgeloste verontreinigingen kunnen leiden tot grote fouten in de gemeten oplosbaarheid. Voorbeelden van zulke methoden zijn: gas- of vloeistofchromatografie, titratie, fotometrie, voltametrie.

2. GEGEVENS

2.1. KOLOM-ELUTIE-METHODE

Voor elke serie metingen moeten het gemiddelde en de standaardafwijking worden berekend van tenminste vijf opeenvolgende monsters, die op het verzadigingsniveau zijn genomen. De resultaten moeten worden opgegeven in eenheden massa per volume oplossing.

De gemiddelden van twee metingen met verschillend debiet moeten worden vergeleken en moeten een herhaalbaarheid beter dan 30 % hebben.

2.2. METHODE MET DE KOLF

Voor de drie kolven moeten de afzonderlijke resultaten worden vermeld en het gemiddelde van de als constant beschouwde resultaten (herhaalbaarheid beter dan 15 %) moet worden bepaald en opgegeven in eenheden massa per volume oplossing. Hiervoor kan het nodig zijn massa-eenheden om te rekenen naar volume-eenheden, waarbij rekening wordt gehouden met de dichtheid indien de oplosbaarheid zeer hoog is (> 100 g/l).

3. RAPPORTAGE

3.1. KOLOM-ELUTIE-METHODE

Het rapport dient zo mogelijk de volgende gegevens te bevatten:

- de resultaten van de inleidende test;
- nauwkeurige specificatie van de te onderzoeken stof (beschrijving en verontreinigingen);
- de afzonderlijke concentraties, debieten en pH-waarden van elk monster;
- het gemiddelde en de standaardafwijking van ten minste vijf monsters uit elke serie die zijn genomen op het verzadigingsniveau;
- het gemiddelde van de twee opeenvolgende acceptabele series;
- de temperatuur van het water tijdens het verzadigingsproces;
- de toegepaste analysemethode;
- de aard van het toegepaste dragermateriaal;
- het laden van het dragermateriaal;
- het gebruikte oplosmiddel;
- elke gebleken chemische instabiliteit van de stof tijdens de test en de gebruikte methode;
- alle gegevens en opmerkingen, die van belang zijn voor de interpretatie van de resultaten, met name gegevens met betrekking tot verontreinigingen en de fysische toestand van de onderzochte stof.

3.2. METHODE MET DE KOLF

Het rapport dient zo mogelijk de volgende gegevens te bevatten:

- de resultaten van de inleidende test;
- nauwkeurige specificatie van de te onderzoeken stof (beschrijving en verontreinigingen);
- de afzonderlijke analyses en het gemiddelde, indien meer dan één waarde werd bepaald, voor iedere kolf;
- de pH van elk monster;

- het gemiddelde van de waarden voor de verschillende kolven die onderling overeenstemden;
- de testtemperatuur;
- de toegepaste analysemethode;
- elke gebleken chemische instabiliteit van de stof tijdens de test en de gebruikte methode;
- alle gegevens en opmerkingen, die van belang zijn voor de interpretatie van de resultaten, met name gegevens met betrekking tot verontreinigingen en de fysische toestand van de onderzochte stof.

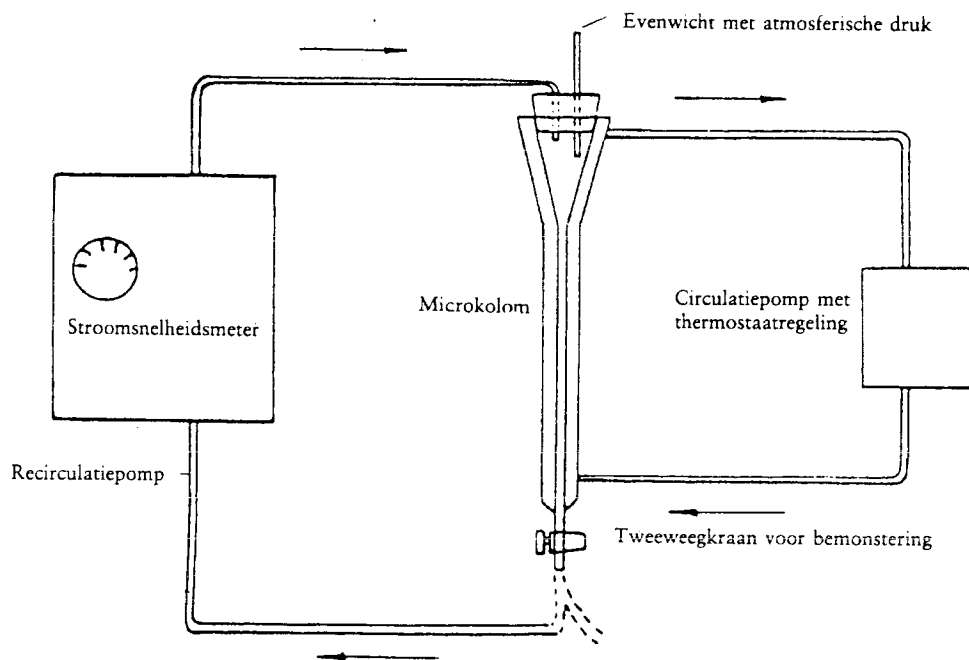
4. LITERATUUR

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 105 — Decision of the Council C(81) 30 Final.
- (2) NF T 20-045 (AFNOR) (Sept. 85). Chemical products for industrial use — Determination of water solubility of solids and liquids with low solubility — Column elution method.
- (3) NF T 20-046 (AFNOR) (Sept. 85). Chemical products for industrial use — Determination of water solubility of solids and liquids with high solubility — Flask method.

Aanhangsel

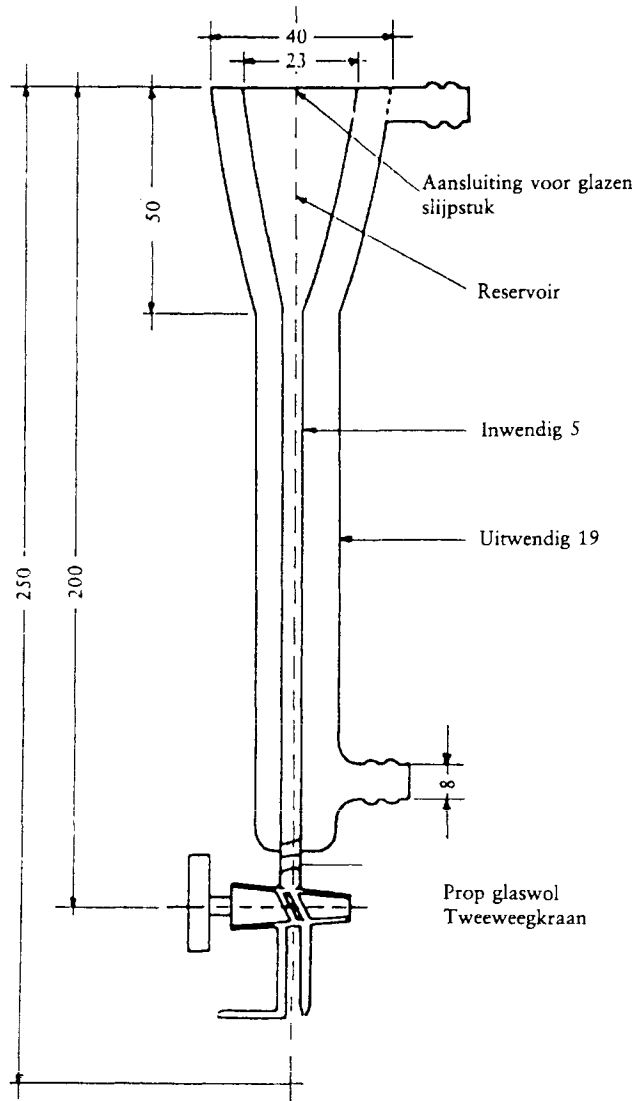
Figuur 1

Kolom-elutie-methode met recirculatiepomp



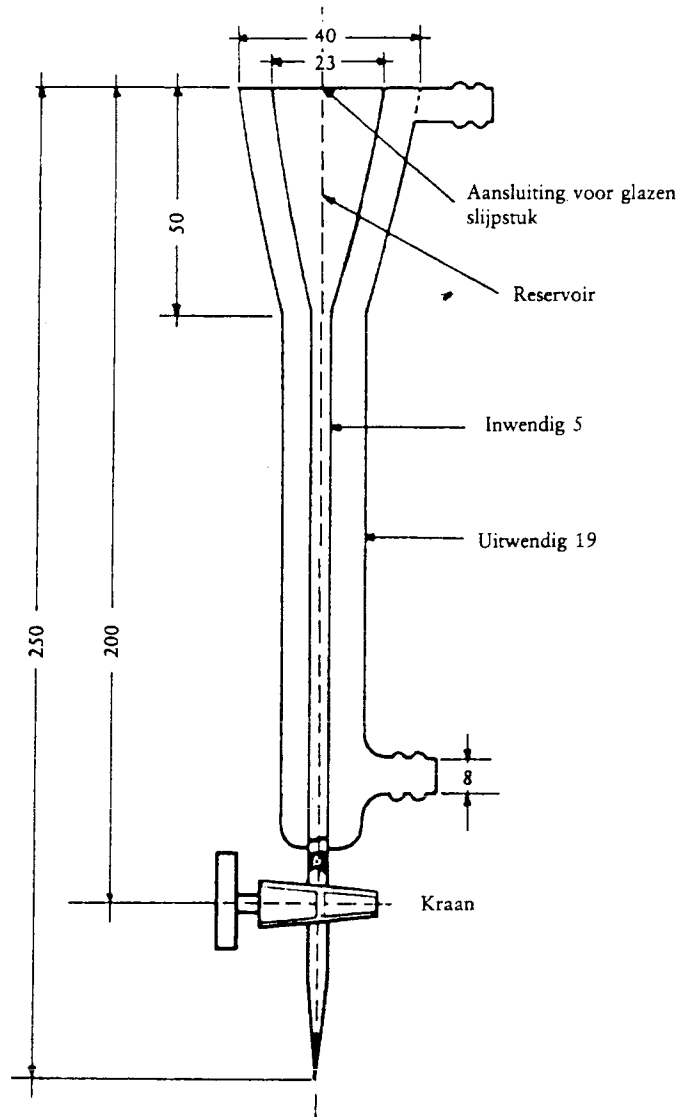
Figuur 2

Een voorbeeld van een microkolom
(alle afmetingen in mm)

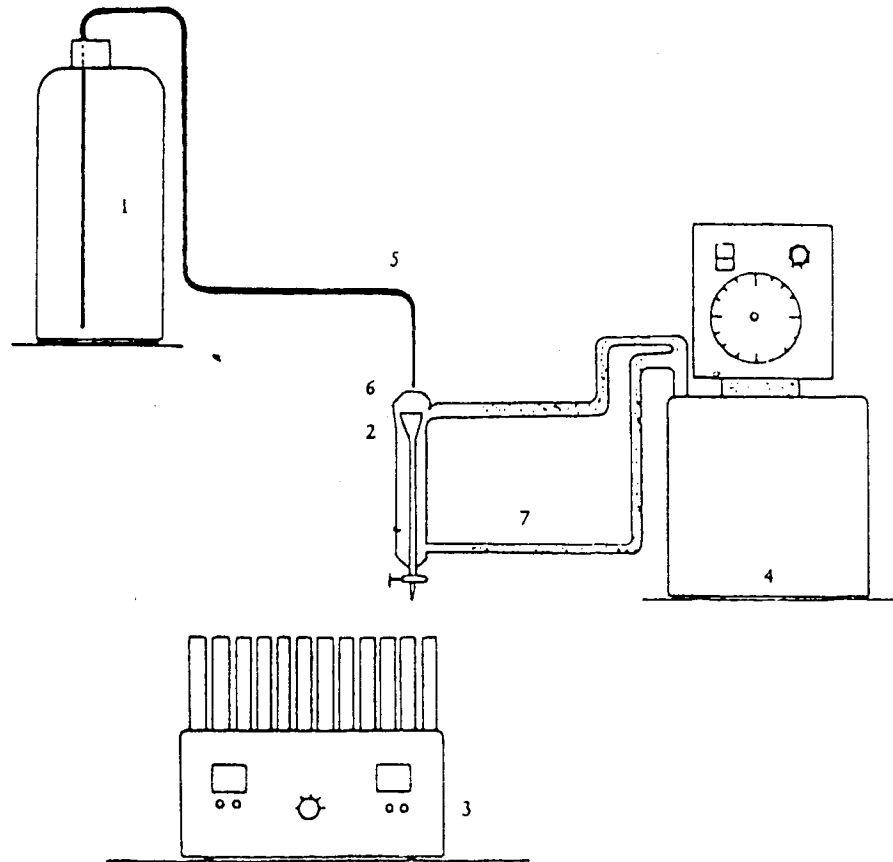


Figuur 3

Een voorbeeld van een microkolom
(alle afmetingen in mm)



Figuur 4
Kolom-elutie-methode met voorraadfles



- 1 = voorraadfles (bij voorbeeld een glazen fles van 2,5 liter)
- 2 = kolom (zie figuur 3)
- 3 = monsterverzamelaar
- 4 = thermostaat
- 5 = teflonslang
- 6 = glazen slijpstuk
- 7 = waterleiding (tussen thermostaat en kolom, inwendige diameter ongeveer 8 mm)

A.8. VERDELINGSCOËFFICIËNT

1. METHODE

De „schudfles“-methode berust op de testrichtlijn van de OESO (1).

1.1. INLEIDING

Voor het uitvoeren van deze test is het nuttig om van tevoren te beschikken over gegevens inzake de structuurformule, dissociatieconstante, oplosbaarheid in water, hydrolyse, oplosbaarheid in *n*-octanol en oppervlaktespanning van de stof.

Metingen van ioniseerbare stoffen dienen alleen te worden uitgevoerd met de niet-geïoniseerde vorm van de stof (vrij zuur of vrije base) verkregen met behulp van een geschikte buffer met een pH van minstens één pH-eenheid onder (vrij zuur) of boven (vrije base) de pK.

Deze testmethode omvat twee verschillende procedures: de schudflesmethode en de hogedrukvloeistofchromatografie (HPLC). De eerste methode is toepasbaar wanneer de $\log P_{ow}$ -waarde (zie verder voor definities) in het bereik van -2 tot 4 valt, de tweede methode in het bereik van 0 tot 6 . Alvorens een van beide experimentele procedures uit te voeren, dient eerst een voorlopige schatting van de verdelingscoëfficiënt te worden gemaakt.

De schudflesmethode is alleen van toepassing op chemisch zuivere stoffen die oplosbaar zijn in water en *n*-octanol. De methode is niet van toepassing op oppervlakteactieve stoffen (waarvoor een berekende waarde of een raming, gebaseerd op de individuele oplosbaarheid in *n*-octanol en water, moet worden gerapporteerd).

De HPLC-methode is niet toepasbaar op sterke zuren en basen, metaalcomplexen en oppervlakte-actieve stoffen die met het eluent kunnen reageren. Voor deze stoffen dient een berekende waarde of een raming, gebaseerd op de individuele oplosbaarheid in *n*-octanol en water, te worden gerapporteerd.

De HPLC-methode is minder gevoelig voor de aanwezigheid van verontreinigingen in de teststof dan de schudflesmethode. Desondanks kunnen verontreinigingen soms de interpretatie van de resultaten bemoeilijken omdat moeilijk kan worden bepaald welke piek bij welke stof hoort. Voor mengsels die een band zonder resolutie geven, moeten de boven- en ondergrens van $\log P$ worden gerapporteerd.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

De verdelingscoëfficiënt (P) is gedefinieerd als de verhouding van de concentraties in evenwichtstoestand (c_i) van een opgeloste stof in een twee-fasensysteem bestaande uit twee niet-mengbare oplosmiddelen. Voor *n*-octanol en water:

$$P_{ow} = \frac{c_{n\text{-octanol}}}{c_{\text{water}}}$$

De verdelingscoëfficiënt (P) is daarom het quotiënt van twee concentraties; gewoonlijk wordt deze waarde opgegeven als een logaritme met grondtal tien ($\log P$).

1.3. REFERENTIESTOFFEN

Schudflesmethode

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

HPLC-methode

Om de gemeten HPLC-gegevens van een stof te kunnen correleren met de P -waarde, moet een ijklijn worden gemaakt van $\log P$ tegen de chromatografische gegevens, met behulp van minstens 6 referentiepunten. De gebruiker dient de geschikte referentiestoffen te kiezen. Zo mogelijk dient de P_{ow} -waarde van minstens één referentiestof boven, en die van minstens één referentiestof onder de P_{ow} van de teststof te liggen. Voor \log

P-waarden kleiner dan 4 kan bij de ijking worden uitgegaan van met de schudflesmethode verkregen gegevens. Voor log P-waarden groter dan 4 kan de ijking worden uitgevoerd met behulp van gevalideerde waarden uit de literatuur, op voorwaarde dat deze overeenkomen met de berekende waarden. Voor een grotere nauwkeurigheid verdient het de voorkeur om referentiestoffen te kiezen die qua structuur verwant zijn aan de te onderzoeken stof.

Er zijn uitgebreide lijsten beschikbaar met log P_{ow} -waarden voor verschillende categorieën chemicaliën (2)(3). Als er geen gegevens over de verdelingscoëfficiënt van structureel verwante stoffen beschikbaar zijn, mag een meer algemene ijking worden toegepast met andere ijkstoffen.

In aanhangsel 2 wordt een lijst van aanbevolen ijkstoffen en hun P_{ow} -waarden gegeven.

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODE

1.4.1. Schudflesmethode

Om een verdelingscoëfficiënt te kunnen bepalen, moet een evenwichtstoestand zijn bereikt tussen alle componenten van het systeem; de concentraties van de opgeloste stoffen moeten vervolgens in beide fasen worden bepaald. Uit de literatuur blijkt dat er voor dit probleem, dat wil zeggen het grondig mengen van beide fasen gevolgd door fasescheiding ten einde de evenwichtsconcentraties van de te onderzoeken stof te bepalen, verschillende technische oplossingen bestaan.

1.4.2. HPLC-methode

HPLC wordt uitgevoerd met analytische kolommen, gepakt met een in de handel verkrijgbare vaste fase, bestaande uit chemisch aan silica gebonden lange koolwaterstofketens (bij voorbeeld C_8 , C_{18}). Chemische stoffen die in deze kolommen geïnjecteerd worden, bewegen met verschillende snelheden door deze kolommen, wat een gevolg is van het verschil in verdeling tussen de mobiele fase en de stationaire koolwaterstoffase. Mengsels van stoffen worden geëluëerd in volgorde van waterafstotendheid, wateroplosbare stoffen het eerst en olieoplosbare stoffen het laatst, afhankelijk van hun koolwaterstof/water-verdelingscoëfficiënt. Op deze wijze kan de verhouding tussen de retentietijd in de (omgekeerde fase) kolom en de *n*-octanol/water-verdelingscoëfficiënt worden bepaald. De verdelingscoëfficiënt wordt afgeleid uit de capaciteitsfactor *k*, met de volgende formule:

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

waarin t_R = retentietijd van de te onderzoeken stof, en t_0 = gemiddelde tijd die een molecuul van het oplosmiddel nodig heeft om de kolom te passeren (dode tijd).

Kwantitatieve analysemethoden zijn niet vereist, alleen de elutietijd moet worden bepaald.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

1.5.1. Herhaalbaarheid

Schudflesmethode

Om de nauwkeurigheid van de verdelingscoëfficiënt te garanderen moeten duplo-metingen worden verricht onder drie uiteenlopende testomstandigheden; hierbij kan zowel de hoeveelheid stof als de verhouding van de hoeveelheden oplosmiddel worden gevarieerd. De gevonden waarden van de verdelingscoëfficiënt moeten, uitgedrukt in gewone logaritmen, binnen een interval van $\pm 0,3$ log-eenheden vallen.

HPLC-methode

Om de betrouwbaarheid van de meting te vergroten moeten duplo-metingen worden verricht. De log P-waarden, afgeleid uit de individuele metingen, moeten binnen een bereik van $\pm 0,1$ log-eenheid liggen.

1.5.2. Gevoeligheid

Schudflesmethode

Het meetbereik van de methode wordt bepaald door de detectiegrens van de analysemethode. Deze moet voldoende laag zijn om log P_{ow} -waarden in het bereik van -2 tot 4 te kunnen bepalen (onder speciale voorwaarden kan dit bereik uitgebreid worden tot een log P_{ow} van 5), wanneer de concentratie van de opgeloste stof in geen van beide fasen hoger is dan $0,01$ mol per liter.

HPLC-methode

Met de HPLC-methode kunnen verdelingscoëfficiënten worden bepaald in het log P_{ow} -bereik van 0 tot 6 .

Normaal gezien kan de verdelingscoëfficiënt van een mengsel worden geschat tot op ± 1 log-eenheid van de schudfleswaarde. Voorbeelden van correlaties kunnen worden teruggevonden in de literatuur (4, 5, 6, 7, 8). Grotere nauwkeurigheid kan meestal worden bereikt met behulp van correlatiekrommen gebaseerd op referentiemengsels met verwante structuur (9).

1.5.3. Specificiteit

Schudflesmethode

De verdelingswet van Nernst geldt alleen voor verdunde oplossingen bij constante temperatuur, druk en pH. De wet geldt bovendien voor een zuivere stof die wordt verdeeld tussen twee zuivere oplosmiddelen. Indien in één of beide fasen tegelijkertijd verschillende opgeloste stoffen voorkomen, dan kan dit van invloed zijn op de resultaten.

Dissociatie of associatie van de opgeloste moleculen leidt tot afwijkingen van de verdelingswet van Nernst. Dergelijke afwijkingen blijken uit de concentratieafhankelijkheid van de verdelingscoëfficiënt.

Wegens het voorkomen van meervoudige evenwichtstoestanden mag deze test niet zonder correcties worden toegepast op ioniseerbare stoffen. Voor dergelijke stoffen dient het gebruik van bufferoplossingen in plaats van water te worden overwogen; de pH van de buffer dient tenminste 1 pH-eenheid te verschillen van de pK_a van de stof en men dient rekening te houden met het belang van deze pH met betrekking tot het milieu.

1.6. BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODE

1.6.1. Inleidende schatting van de verdelingscoëfficiënt

De verdelingscoëfficiënt wordt bij voorkeur geschat aan de hand van een berekeningsmethode (zie aanhangsel 1) of, indien van toepassing, op basis van de oplosbaarheidsverhouding van de te onderzoeken stof in de zuivere oplosmiddelen (10).

1.6.2. Schudfles-methode

1.6.2.1. Voorbereiding

n-Octanol: de verdelingscoëfficiënt moet worden bepaald met analytisch zuiver oplosmiddel.

Water: er moet gebruik worden gemaakt van gedestilleerd of dubbel gedestilleerd water uit apparatuur van glas of kwarts. Voor ioniseerbare verbindingen dienen zo nodig bufferoplossingen in plaats van water te worden gebruikt.

Opmerking:

Er mag geen gebruik worden gemaakt van water dat rechtstreeks uit een ionenwisselaar komt.

1.6.2.1.1. Voorverzadiging van de oplosmiddelen

Alvorens een verdelingscoëfficiënt te bepalen, worden de fasen van het oplosmiddelsysteem onderling verzadigd door uitschudden bij de temperatuur van het experiment. Hiertoe is het handig om gedurende 24 uur twee grote voorraadflessen met analytisch zeer zuiver *n*-octanol, respectievelijk water, waaraan voldoende water respectievelijk *n*-octanol is toegevoegd, mechanisch te schudden en daarna te laten staan totdat de fasen zich afscheiden en een verzadigingstoestand is ontstaan.

1.6.2.1.2. Voorbereiding van de test

Het twee-fasensysteem moet het testvat bijna vullen. Aldus wordt vervluchtiging van de vloeistof voorkomen. De volumeverhouding en de benodigde hoeveelheid van de te onderzoeken stof worden bepaald door:

- de inleidende bepaling van de verdelingscoëfficiënt (zie 1.6.1);
- de minimale hoeveelheid van de te onderzoeken stof vereist voor de analyse;
- de beperking van de maximale concentratie in beide fasen tot 0,01 mol/l.

Er worden drie tests uitgevoerd: in de eerste test wordt gewerkt met de berekende volumeverhouding *n*-octanol/water; in de tweede test wordt deze verhouding gedeeld door twee, in de derde test wordt deze verhouding vermenigvuldigd met twee (bij voorbeeld 1:1, 1:2, 2:1).

1.6.2.1.3. De te onderzoeken stof

Er wordt een voorraadoplossing bereid uit *n*-octanol voorverzadigd met water. De concentratie van deze voorraadoplossing moet nauwkeurig worden bepaald voor gebruik bij de bepaling van de verdelingscoëfficiënt. Deze oplossing moet onder stabiele omstandigheden bewaard worden.

1.6.2.2. Testomstandigheden

De testtemperatuur moet constant (± 1 °C) worden gehouden binnen een bereik van 20-25 °C.

1.6.2.3. Meetprocedure

1.6.2.3.1. Instelling van het verdelingsevenwicht

Voor de verschillende testomstandigheden moeten steeds twee testvaten worden gevuld met de vereiste, nauwkeurig bekende hoeveelheden van beide oplosmiddelen en de gewenste hoeveelheid voorraadoplossing.

Het volume van de *n*-octanol-fasen moet worden gemeten. De testvaten moeten in een schudmachine worden geplaatst of met de hand worden geschud. Aanbevolen wordt om, bij gebruik van een centrifugebuis, deze snel 180° te draaien om de transversale as, zodat de ingesloten lucht door de beide fasen omhoog beweegt. De ervaring heeft geleerd dat 50 van dergelijke bewegingen gewoonlijk voldoende zijn om het verdelingsevenwicht te bereiken. Om zeker te zijn wordt aangeraden om 100 bewegingen uit te voeren in 5 minuten.

1.6.2.3.2. Scheiding van de fasen

Indien noodzakelijk, moet het mengsel worden gecentrifugeerd om de fasen te scheiden. Dit moet worden gedaan in een laboratoriumcentrifuge bij kamertemperatuur; indien een centrifuge zonder temperatuurregeling wordt gebruikt, moeten de centrifugebuizen ten minste gedurende één uur op de testtemperatuur worden gehouden, zodat de evenwichtstoestand zich kan instellen voordat de analyse wordt uitgevoerd.

1.6.2.4. Analyse

Voor bepaling van de verdelingscoëfficiënt moet de concentratie van de te onderzoeken stof in beide fasen worden bepaald. Dit kan worden gedaan door onder de verschillende testomstandigheden uit alle buizen een monster van iedere fase te nemen en dit volgens de gekozen procedure te analyseren. De totale hoeveelheid van de te onderzoeken stof in beide fasen wordt berekend en vergeleken met de oorspronkelijke hoeveelheid toegevoegde stof.

Van de water-fase moet een monster worden genomen volgens een procedure waardoor zo min mogelijk sporen *n*-octanol worden meegenomen: voor de bemonstering van de water-fase kan een glazen injectiespuit met verwisselbare naald worden gebruikt. De injectiespuit moet van tevoren gedeeltelijk worden gevuld met lucht. De lucht moet zachtjes worden uitgedreven terwijl de naald door de *n*-octanol-fase wordt gestoken. De benodigde hoeveelheid van de water-fase wordt in de injectiespuit gezogen. De spuit wordt snel uit de oplossing gehaald, waarna de naald wordt losgemaakt. De inhoud van de injectiespuit kan nu worden gebruikt als monster van de water-fase. De concentratie in de twee afzonderlijke fasen dient bij voorkeur te worden bepaald met behulp van een analysemethode waarmee verschillende stoffen kunnen worden onderscheiden. Enkele voorbeelden van geschikte analysesmethoden zijn:

- fotometrische methoden;
- gaschromatografie;
- hogedruk-vloeistofchromatografie (HPLC).

1.6.3. HPLC-METHODE

1.6.3.1. Voorbereiding

Apparatuur

Benodigd is een vloeistofchromatograaf, uitgerust met een niet-pulserende pomp en een geschikte detectie-richting. Het gebruik van een injectieventiel met injectielussen wordt aangeraden. Aangezien de aanwezigheid van polaire groepen in de stationaire fase het juiste gedrag van de HPLC-kolom ernstig kan beïnvloeden, dient deze een zo klein mogelijk percentage polaire groepen te bevatten (11). Men kan gebruik maken van in de handel verkrijgbare, met microdeeltjes gevulde, omgekeerde fasepakkingen of van voorgepakte kolommen. Tussen het injectiesysteem en de analytische kolom kan een voorkolom worden geïnstalleerd.

Mobiele fase

Methanol en water, beide van HPLC-kwaliteit, worden gebruikt als elutiemiddel, dat voor gebruik wordt ontgast. Isokratische elutie dient te worden toegepast. Men moet methanol/water-verhoudingen met minimaal 25 % watergehalte gebruiken, normaliter neemt men een 3:1 (v/v) methanol/watermengsel om verbindingen met een log *P* van 6 binnen het uur te elueren, bij een stroomsnelheid van 1 ml/minuut. Voor verbindingen met een hoge log *P* kan het noodzakelijk zijn om de elutietijd te verkorten (evenals voor de referentiestoffen) door de polariteit van de mobiele fase of de kolomlengte te verminderen.

Stoffen met een zeer lage oplosbaarheid in *n*-octanol geven met de HPLC-methode veelal abnormaal lage log *P*_{ow}-waarden; de pieken van dergelijke stoffen vallen soms samen met het oplosmiddelfront. Dit is waarschijnlijk te wijten aan het feit dat het verdelingsproces te traag verloopt om het evenwicht te bereiken binnen de tijdsduur die normaal voor een HPLC-scheiding nodig is. Het kan dan nuttig zijn om de stroomsnelheid en/of de methanol/water-verhouding te verlagen ten einde een betrouwbare waarde te verkrijgen.

Test- en referentiestoffen moeten in voldoende concentratie oplosbaar zijn in de mobiele fase om detectie mogelijk te maken. Alleen in uitzonderingsgevallen mogen additieven in het methanol/water-mengsel worden gebruikt, daar toevoegingen de eigenschappen van de kolom veranderen. Voor chromatogrammen met additieven is het verplicht een aparte kolom van hetzelfde type te gebruiken. Als methanol/water niet voldoet, mogen andere organisch-oplosmiddel/water-mengsels worden gebruikt, bij voorbeeld ethanol/water of acetonitril/water.

De pH van het eluent is kritisch voor ioniseerbare stoffen. Hij moet in het juiste pH-bereik van de kolom liggen, gewoonlijk tussen 2 en 8. Bufferen wordt aangeraden. Voorzichtigheid dient in acht te worden genomen om neerslag van zout en achteruitgang van de kolom te voorkomen, hetgeen optreedt met sommige organische fase/buffer-mengsels. HPLC-metingen met stationaire fasen op basis van silica boven pH 8 worden afgeraden omdat het gebruik van een alkalische mobiele fase kan leiden tot een snelle achteruitgang van de kolomeigenschappen.

Opgeloste stoffen

De referentiestoffen dienen zo zuiver mogelijk te zijn. Verbindingen voor test- of ijkdoeleinden worden, indien mogelijk, opgelost in de mobiele fase.

Testomstandigheden

De temperatuur gedurende de metingen mag niet meer variëren dan ± 2 K.

1.6.3.2. *Meting*

Berekening van de dode tijd t_0

De dode tijd t_0 kan bepaald worden met of wel een homologe serie (bij voorbeeld n-alkylmethylketonen) of wel organische stoffen die niet worden tegengehouden (bij voorbeeld thiourea of formamide). Ter berekening van de dode tijd t_0 met een homologe serie moet een set van ten minste 7 stoffen uit dezelfde serie worden geïnjecteerd en moeten de respectieve retentietijden worden bepaald. De ruwe retentietijden $t_{r(n_c+1)}$ worden uitgezet als functie van $t_{r(n_c)}$, en het snijpunt a en de helling b van de regressievergelijking:

$$t_{r(n_c + 1)} = a + b t_{r(n_c)}$$

worden bepaald (n_c = aantal koolstofatomen). De dode tijd t_0 wordt dan gegeven door:

$$t_0 = a / (1 - b)$$

Ijklijn

De volgende stap bestaat uit het construeren van een correlatiekromme van log k-waarden tegen log P voor geschikte referentiestoffen. In de praktijk wordt een set van 5 tot 10 standaard-referentiestoffen, met een log P-waarde rond het te verwachten bereik, tegelijkertijd geïnjecteerd en worden de retentietijden bepaald, bij voorkeur met een recorder/integrator die is verbonden met het detectiesysteem. De corresponderende logaritmen van de capaciteitsfactoren, log k, worden berekend en uitgezet als functie van log P, bepaald met de schudflesmethode. De ijking wordt uitgevoerd met regelmatige tussenpozen, minstens eenmaal per dag, zodat rekening kan worden gehouden met mogelijke veranderingen in het gedrag van de kolom.

Bepaling van de capaciteitsfactor van de te onderzoeken stof

De teststof wordt in een zo klein mogelijke hoeveelheid van de mobiele fase geïnjecteerd. De retentietijd wordt bepaald (in duplo), om zo de capaciteitsfactor k te kunnen berekenen. Uit de correlatiegrafiek van de ijkingstoffen kan de verdelingscoëfficiënt van de teststof worden geïnterpoleerd. Voor zeer lage en zeer hoge verdelingscoëfficiënten is extrapolatie noodzakelijk. In deze gevallen dient men extra aandacht te besteden aan de betrouwbaarheids grenzen van de regressielijn.

2. GEGEVENS

Schudflesmethode

De betrouwbaarheid van de gevonden waarden voor P kan worden onderzocht door de gemiddelden van de duplo-bepalingen te vergelijken met het totale gemiddelde.

3. RAPPORTAGE

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

- nauwkeurige specificatie van de te onderzoeken stof (beschrijving en verontreinigingen);
- indien de methoden niet toepasbaar zijn (bij voorbeeld oppervlakteactieve stoffen), dient een berekende waarde of een schatting gebaseerd op de individuele oplosbaarheid in n-octanol en water te worden opgegeven;
- alle gegevens en opmerkingen die van belang zijn voor de interpretatie van de resultaten, met name gegevens met betrekking tot verontreinigingen en de fysische toestand van de onderzochte stof.

Voor de schudflesmethode

- het resultaat van de inleidende schatting, indien van toepassing;
- testtemperatuur;
- gegevens over de analytische procedures voor bepaling van de concentraties;
- tijd en snelheid van centrifugeren, indien van toepassing;
- de gemeten concentraties in beide fasen voor elke bepaling (dit betekent dat in totaal 12 concentraties worden vermeld);

- het gewicht van de onderzochte stof, het volume van elke fase in elk testvat en de berekende totale hoeveelheid van de onderzochte stof in elke fase bij evenwicht;
- de berekende waarden van de verdelingscoëfficiënt (P) en het gemiddelde voor iedere groep testomstandigheden, evenals het gemiddelde van alle metingen; indien er aanwijzingen zijn dat de verdelingscoëfficiënt afhankelijk is van de concentratie, dient dit te worden vermeld in het testrapport;
- de standaardafwijking van de afzonderlijke P -waarden ten opzichte van het gemiddelde;
- de logaritme (grondtal 10) van de P -waarde gemiddeld over alle metingen;
- de theoretisch berekende waarde van P_{ow} , wanneer deze is bepaald of wanneer de gemeten waarde groter is dan 10^4 ;
- pH van het gebruikte water en van de waterfase tijdens het experiment;
- indien bufferoplossingen worden gebruikt, de redenen voor het gebruik van bufferoplossingen in plaats van water, samenstelling, concentratie en pH van de bufferoplossingen, pH van de waterige fase vóór en na het experiment.

Voor de HPLC-methode

- het resultaat van de inleidende schatting, indien van toepassing;
- test- en referentiestoffen, en de zuiverheid;
- testtemperatuur;
- de pH waarbij de bepaling wordt uitgevoerd;
- details van de analytische en de voorkolom, de mobiele fase en de detectiemethode;
- retentiegegevens en log P -waarden uit de literatuur voor de bij de ijking gebruikte referentiestoffen;
- details van de gevonden regressielijn (log k tegen log P);
- gemiddelde retentiegegevens en de geïnterpoleerde log P -waarde voor de teststof;
- beschrijving van de apparatuur en de werkomstandigheden;
- elutieprofielen;
- de hoeveelheden test- en referentiestoffen die in de kolom zijn gebracht;
- dode tijd en hoe hij gemeten werd.

4. LITERATUUR

- (1) OECD, Paris, 1981, Test Guideline 107 — Decision of the Council C(81) 30 Final.
- (2) C. Hansch en A.J. Leo, Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, John Wiley, New York, 1979.
- (3) Log P and Parameter Database, A tool for the quantitative prediction of bioactivity (C. Hansch, chairman; A.J. Leo, dir.) — Available from Pomona College Medicinal Chemistry Project, 1982, Pomona College, Claremont, California 91711.
- (4) L. Renberg, G. Sundström en K. Sundh-Nygård, Chemosphere, 1980, vol. 80, 683.
- (5) H. Ellgehausen, C. D'Hondt en R. Fuerer, Pestic. Sci., 1981, vol. 12, 219.
- (6) B. McDuffie, Chemosphere, 1981, vol. 10, 73.
- (7) W.E. Hammers et al., J. Chromatogr., 1982, vol. 247, 1.
- (8) J.E. Haky en A.M. Young, J. Liq. Chromat., 1984, vol. 7, 675.
- (9) S. Fujisawa en E. Masuhara, J. Biomed. Mat. Res., 1981, vol. 15, 787.
- (10) O. Jubermann, Verteilen und Extrahieren, in Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl), Allgemeine Laboratoriumspraxis (edited by E. Müller), Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1958), Band I/1, 223-339.
- (11) R.F. Rekker en H.M. de Kort, Eur. J. Med. Chem., 1979, vol. 14, 479.
- (12) A. Leo, C. Hansch en D. Elkins, Partition coefficients and their uses. Chem. Rev., 1971, vol. 71, 525.

- (13) R.F. Rekker, *The Hydrophobic Fragmental Constant*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- (14) NF T 20-043 (AFNOR) (Sept.1985). Chemical products for industrial use — Determination of partition coefficient — Flask shaking method.
- (15) C.V. Eadsforth en P. Moser, *Chemosphere*, 1983, vol. 12, 1459.
- (16) A. Leo, C. Hansch en D. Elkins, *Chem. Rev.*, 1971, vol. 71, 525.
- (17) C. Hansch, A. Leo, S.H. Unger, K.H. Kim, D. Nikaitani en E.J. Lien, *J. Med. Chem.*, 1973, vol. 16, 1207.
- (18) W.B. Neely, D.R. Branson en G.E. Blau, *Environ. Sci. Technol.*, 1974, vol. 8, 1113.
- (19) D.S. Brown en E.W. Flagg, *J. Environ. Qual.*, 1981, vol. 10, 382.
- (20) J.K. Seydel en K.J. Schaper, *Chemische Struktur und biologische Aktivität von Wirkstoffen*, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1979.
- (21) R. Franke, *Theoretical Drug Design Methods*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- (22) Y.C. Martin, *Quantitative Drug Design*, Marcel Dekker, New York, Basel, 1978.
- (23) N.S. Nirrlees, S.J. Noulton, C.T. Murphy en P.J. Taylor, *J. Med. Chem.*, 1976, vol. 19, 615.

Aanhangsel 1

Berekenings-/Schattingsmethoden

INLEIDING

Een algemene inleiding tot berekeningsmethoden, gegevens en voorbeelden worden gegeven in het „Handbook of Chemical Property Estimation Methods” (a).

Berekende waarden voor P_{ow} kunnen worden gebruikt:

- om te beslissen welke van de experimentele methoden het meest geschikt is (schudflesbereik: $\log P_{ow}$: -2 tot 4, HPLC-bereik: $\log P_{ow}$: 0 tot 6);
- om de geschikte testvoorwaarden te kunnen kiezen (bij voorbeeld referentiestoffen voor de HPLC-methode, n-octanol/water-volume-verhoudingen voor de schudflesmethode);
- ter controle voor het laboratorium zelf van eventuele fouten in het experiment;
- om een P_{ow} -schatting te leveren in die gevallen waar de experimentele methoden om technische redenen niet kunnen worden toegepast.

SCHATTINGSMETHODE

Inleidende schatting van de verdelingscoëfficiënt

De waarde van de verdelingscoëfficiënt kan geschat worden met behulp van de oplosbaarheid van de teststof in zuivere oplosmiddelen.

Hiervoor geldt:

$$P_{\text{geschat}} = \frac{c_{\text{n-Octanol verzadigd}}}{c_{\text{water verzadigd}}}$$

BEREKENINGSMETHODEN

Principe van de berekeningsmethoden

Alle berekeningsmethoden zijn gebaseerd op de formele fragmentatie van het molecuul in geschikte substructuren, waarvoor betrouwbare $\log P_{ow}$ -fragmentconstanten bekend zijn. De $\log P_{ow}$ van het volledige molecuul wordt dan berekend als de som van de afzonderlijke waarden van de overeenkomstige fragmenten, plus de som van de correctietermen voor intramoleculaire wisselwerkingen.

Lijsten van fragmentconstanten en correctietermen zijn te vinden in de literatuur (b)(c)(d)(e). Sommige hiervan worden regelmatig bijgewerkt (b).

Kwaliteitscriteria

Over het algemeen vermindert de betrouwbaarheid van een berekeningsmethode met het toenemen van de complexiteit van de onderzochte stof. Voor eenvoudige moleculen met laag molecuulgewicht en slechts één of twee functionele groepen kan een afwijking van 0,1 tot 0,3 log P_{ow} -eenheden worden verwacht tussen de resultaten van de verschillende fragmentatiemethoden en de gemeten waarde. Voor meer complexe moleculen kan de fout groter zijn. Dit is afhankelijk van de betrouwbaarheid en beschikbaarheid van fragmentconstanten, alsmede van het vermogen om: intramoleculaire wisselwerkingen (bij voorbeeld waterstofbruggen) te herkennen en het juiste gebruik van de correctietermen (minder problematisch met de computersoftware CLOGP-3) (b). In geval van ioniserende verbindingen is het belangrijk de lading of de mate van ionisatie juist in te schatten.

Berekeningsprocedures

Hansch π -methode

De oorspronkelijke hydrofobesubstitutieconstante π , geïntroduceerd door Fujita et al. (f), wordt gedefinieerd als:

$$\pi_x = \log P_{ow}(\text{PhX}) - \log P_{ow}(\text{PhH})$$

waarin $P_{ow}(\text{PhX})$ de verdelingscoëfficiënt van een aromatisch derivaat is, en $P_{ow}(\text{PhH})$ die van de oorspronkelijke verbinding,

$$\begin{aligned} \text{(bij voorbeeld } \pi_{Cl} &= \log P_{ow}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) - \log P_{ow}(\text{C}_6\text{H}_6) \\ &= 2,84 - 2,13 = 0,71). \end{aligned}$$

Volgens zijn definitie is de Π -methode voornamelijk toepasbaar op aromatische substitutie. De Π -waarden van een groot aantal substitutiegroepen zijn in tabellen terug te vinden (b)(c)(d). Deze worden gebruikt voor de berekening van log P_{ow} van aromatische moleculen of substructuren.

Rekker-Methode

Volgens Rekker (g) wordt de log P_{ow} -waarde als volgt berekend:

$$\log P_{ow} = \sum_i a_i f_i + \sum_j \text{(wisselwerkingstermen)}$$

waarin f_i de moleculaire fragmentconstante voorstelt en a_i de frequentie van het voorkomen ervan in het onderzochte molecuul. De correctietermen kunnen worden uitgedrukt als een integraal veelvoud van één enkele constante c_m (de zogenaamde „magische” constante). De fragmentconstanten f_i en c_m werden bepaald uit een lijst van 1 054 experimentele P_{ow} waarden (825 stoffen) met behulp van meervoudige regressieanalyse (c)(h). De bepaling van de interactietermen wordt uitgevoerd volgens vaste regels beschreven in de literatuur (e)(h)(i).

Hansch-Leo-methode

Volgens Hansch en Leo (c) wordt de log P_{ow} -waarde berekend uit:

$$\log P_{ow} = \sum_i a_i f_i + \sum_j b_j F_j$$

waarin f_i de moleculaire fragmentconstante voorstelt, F_j de correctietermen en a_i en b_j het overeenkomstige aantal keren dat ze voorkomen. Afgeleid uit experimentele P_{ow} -waarden werd door „trial and error” een lijst gemaakt van atoom- en groeps-fragmentwaarden evenals een lijst van correctietermen F_j (de zogenaamde „factoren”). De correctietermen zijn geïnclassificeerd in verschillende categorieën (a)(c). Omdat het vrij ingewikkeld en tijdrovend is rekening te houden met alle regels en correctietermen, werden softwarepakketten ontwikkeld (b).

Gecombineerde methode

De berekening van $\log P_{ow}$ van complexe moleculen kan aanzienlijk verbeterd worden, indien het molecuul wordt opgesplitst in grotere substructuren waarvoor betrouwbare $\log P_{ow}$ -waarden beschikbaar zijn, hetzij uit tabellen (b)(c) of uit eigen metingen. Zulke fragmenten (bij voorbeeld heterocyclische structuren, antrachinon, azobenzeen) kunnen dan worden gecombineerd met de Π -waarden volgens Hansch of met de fragmentconstanten volgens Rekker of Leo.

Opmerkingen

- i) De berekeningsmethoden kunnen slechts worden toegepast op gedeeltelijk of volledig geïoniseerde stoffen wanneer de mogelijkheid bestaat om de nodige correctiefactoren in de berekening te verwerken.
- ii) Als het bestaan van intramoleculaire waterstofbruggen kan worden aangenomen, moeten de overeenkomstige correctietermen (ongeveer + 0,6 tot + 1,0 $\log P_{ow}$ -eenheden) bij het resultaat worden opgeteld (a). Aanwijzingen voor de aanwezigheid van waterstofbruggen kunnen worden verkregen uit ruimtelijke modellen of spectroscopische gegevens over het molecuul.
- iii) Als verschillende tautomere vormen mogelijk zijn, dient de meest waarschijnlijke vorm gebruikt te worden voor de berekening.
- iv) De herzieningen van lijsten met fragmentconstanten dienen zorgvuldig gevolgd te worden.

Rapport

Bij het gebruik van berekenings-/schattingmethoden dient het testrapport zo mogelijk de volgende gegevens te bevatten:

- beschrijving van de stof (mengsel, verontreinigingen, enz.);
- aanwijzingen over mogelijke intramoleculaire waterstofbruggen, dissociatie, lading en alle andere ongewone effecten (bij voorbeeld tautomerie);
- beschrijving van de berekeningsmethode;
- identificatie of leverancier van de database;
- bijzonderheden in de keuze van de fragmenten;
- uitgebreide documentatie van de berekening.

LITERATUUR

- (a) W.J. Lyman, W.F. Reehl en D.H. Rosenblatt (ed.), Handbook of Chemical Property Estimation Methods, McGraw-Hill, New York, 1983.
- (b) Pomona College, Medicinal Chemistry Project, Claremont, California 91711, USA, Log P Database and Med. Chem. Software (Program CLOGP-3).
- (c) C. Hansch en A.J. Leo, Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, John Wiley, New York, 1979.
- (d) A. Leo, C. Hansch en D. Elkins, Chem. Rev., 1971, vol. 71, 525.
- (e) R.F. Rekker en H.M. de Kort, Eur. J. Med. Chem. — Chim. Ther., 1979, vol. 14, 479.
- (f) T. Fujita, J. Iwasa en C. Hansch, J. Amer. Chem. Soc., 1964, vol. 86, 5175.
- (g) R.F. Rekker, The Hydrophobic Fragmental Constant, Pharmacochimistry Library, vol. 1, Elsevier, New York, 1977.
- (h) C.V. Eadsforth en P. Moser, Chemosphere, 1983, vol. 12, 1459.
- (i) R.A. Scherrer, ACS — American Chemical Society, Washington D.C., 1984, Symposium Series 255, 225.

Aanhangsel 2

Aanbevolen referentiestoffen voor de HPLC-methode

Nr.	Referentiestof	log P _{ow}	pKa
1	2-Butanon	0,3	
2	4-Acetylpyridine	0,5	
3	Aniline	0,9	
4	Acetanilide	1,0	
5	Benzylalcohol	1,1	
6	<i>p</i> -Methoxyfenol	1,3	pKa = 10,26
7	Fenoxiazijnzuur	1,4	pKa = 3,12
8	Fenol	1,5	pKa = 9,92
9	2,4-Dinitrofenol	1,5	pKa = 3,96
10	Benzonitril	1,6	
11	Fenylacetonitril	1,6	
12	4-Methylbenzylalcohol	1,6	
13	Acetofenon	1,7	
14	2-Nitrofenol	1,8	pKa = 7,17
15	3-Nitrobenzoëzuur	1,8	pKa = 3,47
16	4-Chlooraniline	1,8	pKa = 4,15
17	Nitrobenzeen	1,9	
18	Cinnamylalcohol	1,9	
19	Benzoëzuur	1,9	pKa = 4,19
20	<i>p</i> -Kresol	1,9	pKa = 10,17
21	Kaneelzuur	2,1	pKa = 3,89 cis 4,44 trans
22	Anisool	2,1	
23	Methylbenzoaat	2,1	
24	Benzeen	2,1	
25	3-Methylbenzoëzuur	2,4	pKa = 4,27
26	4-Chloorfenol	2,4	pKa = 9,1
27	Trichloorethyleen	2,4	
28	Atrazine	2,6	
29	Ethylbenzoaat	2,6	
30	2,6-Dichloorbenzonitril	2,6	
31	3-Chloorbenzoëzuur	2,7	pKa = 3,82
32	Tolueen	2,7	
33	1-Naftol	2,7	pKa = 9,34
34	2,3-Dichlooraniline	2,8	
35	Chloorbenzeen	2,8	
36	Allylfenylether	2,9	
37	Broombenzeen	3,0	
38	Ethylbenzeen	3,2	
39	Benzofenon	3,2	
40	<i>p</i> -Fenylfenol	3,2	pKa = 9,54
41	Thymol	3,3	
42	1,4-Dichloorbenzeen	3,4	
43	Difenylamine	3,4	pKa = 0,79
44	Naftaleen	3,6	
45	Fenylbenzoaat	3,6	
46	Isopropylbenzeen	3,7	
47	2,4,6-Trichloorfenol	3,7	pKa = 6
48	Bifenyl	4,0	
49	Benzylbenzoaat	4,0	
50	2,4-Dinitro-6-sec-butylfenol	4,1	
51	1,2,4-Trichloorbenzeen	4,2	
52	Dodecaanarbonzuur	4,2	
53	Difenylether	4,2	
54	<i>n</i> -Butylbenzeen	4,5	
55	Fenanthreen	4,5	
56	Fluorantheen	4,7	
57	Dibenzyl	4,8	
58	2,6-Difenylpyridine	4,9	
59	Trifenylamine	5,7	
60	DDT	6,2	

Andere referentiestoffen met lage log P_{ow}

1	Nicotinezuur	-0,07
---	--------------	-------

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 vlampuntbereiken 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.10. ONTVLAMBAARHEID (VASTE STOFFEN)

1. METHODE

1.1. INLEIDING

Alvorens de test uit te voeren is het nuttig te beschikken over oriënterende gegevens inzake potentieel explosieve eigenschappen van de stof.

Deze test dient alleen te worden toegepast op stoffen in poeder-, korrel- of pastavorm.

Aleen stoffen waarvan de brandsnelheid hoger is dan een bepaalde drempelwaarde, worden als licht ontvlambaar beschouwd. Daarom worden niet alle stoffen die kunnen worden ontstoken, maar alleen die stoffen die snel branden of waarvan het brandgedrag buitengewoon gevaarlijk is, inbegrepen.

Het is buitengewoon gevaarlijk indien een smeulproces zich voortplant door een metaalpoeder, vanwege de moeilijkheid om het vuur te doven. Daarom dienen metaalpoeders als licht ontvlambaar te worden beschouwd, als de smeulhaard zich binnen een zekere tijd door de gehele massa kan voortplanten.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

Brandtijd in seconden.

1.3. REFERENTIESTOFFEN

Niet gekozen.

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODE

Van de stof wordt een ononderbroken rups of poederlijn met een lengte van ongeveer 250 mm gevormd waarop een oriënterende proef wordt uitgevoerd om te bepalen of, na ontsteken van het monster met behulp van een gasvlam, de vlam of het smeulproces zich voortplant. Als het vlamfront/smeulproces zich binnen een bepaalde tijdsduur over 200 mm van de sliert voortplant, dient een volledig testprogramma te worden uitgevoerd om de brandsnelheid vast te stellen.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

Niet gegeven.

1.6. BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODE

1.6.1. Oriënterende proef

Van de stof wordt een ononderbroken rups of poederlijn van ongeveer 250 mm lengte, 20 mm breedte en 10 mm hoogte gevormd op een onbrandbare, niet-poreuze en slecht warmtegeleidende grondplaat.

Een hete vlam van een gasbrander (minimale diameter 5 mm) wordt gedurende maximaal 2 minuten bij één uiteinde van de rups gehouden totdat het poeder ontbrandt (5 minuten voor metaalpoeders of metaallegeringen). Men dient er op te letten of de ontbranding zich binnen 4 minuten (of 40 minuten bij metaalpoeders) voortplant over 200 mm van de poederrups. Indien de stof niet ontbrandt of indien de vlam of het smeulproces zich niet binnen 4 minuten (of 40 minuten bij metaalpoeders) voortplant over 200 mm poederrups dient de stof niet als licht ontvlambaar te worden beschouwd en heeft geen verder onderzoek te worden uitgevoerd. Als het brandproces zich in minder dan 4 minuten, of minder dan 40 minuten bij metaalpoeders, voortplant over 200 mm van de poederrups dient de procedure zoals hieronder beschreven (punt 1.6.2. en volgende) te worden uitgevoerd.

1.6.2. Brandsnelheidstest

1.6.2.1. Voorbereidingen

Poeder of korrelvormige stoffen worden ingebracht (niet aandrukken) in een mal met een lengte van 250 mm en een driehoekige doorsnede met een inwendige hoogte van 10 mm en een inwendige breedte van 20 mm. Om de zijkanten te begrenzen zijn aan beide kanten van de mal in de lengterichting twee metalen platen gemonteerd die 2 mm uitsteken boven de rand van de driehoekige doorsnede (zie figuur). Vervolgens laat men de mal driemaal van een hoogte van 2 cm op een massief oppervlak vallen. Indien nodig wordt de mal bijgevuld.

Vervolgens worden de zijplaten verwijderd en wordt de overtollige stof met een stevig blad weggeveegd. Een onbrandbare, niet-poreuze en slecht warmtegeleidende plaat wordt bovenop de mal gelegd, het apparaat wordt omgekeerd, waarna de mal wordt verwijderd.

Pastavormige stoffen worden op een onbrandbare, niet-poreuze en slecht warmtegeleidende plaat aangebracht in de vorm van een rups met een lengte van 250 mm en een doorsnede van ongeveer 1 cm².

1.6.2.2. Testomstandigheden

Bij een vochtgevoelige stof dient de test zo snel als mogelijk na het verwijderen van de verpakking te worden uitgevoerd.

1.6.2.3. Uitvoering van de test

De rups wordt in een zuurkast geplaatst in een richting loodrecht op de richting van de trek.

De luchtsnelheid moet voldoende zijn om te verhinderen dat verbrandingsgassen naar de laboratoriumruimte ontsnappen; de luchtsnelheid mag gedurende de test niet veranderd worden. De apparatuur moet worden omgeven door een tochtscherm.

Met de hete vlam van een gasbrander (minimale diameter 5 mm) wordt de rups aan één kant ontstoken. Nadat de rups over een lengte van 80 mm heeft gebrand, wordt de brandsnelheid over de volgende 100 mm gemeten. De test, waarbij steeds een schone koude plaat wordt gebruikt, wordt zesmaal uitgevoerd, tenzij eerder een positief resultaat wordt verkregen.

2. GEGEVENS

Voor de beoordeling zijn de brandduur in de oriënterende proef (1.6.1) en de kortste brandduur uit de hoogstens zes testen (1.6.2.3) van belang.

3. RAPPORTAGE

3.1. VERSLAG VAN DE PROEFNEMINGEN

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

- een nauwkeurige specificatie van de stof (beschrijving en verontreinigingen);
- een beschrijving van de fysische toestand en het vochtgehalte van de onderzochte stof;
- de resultaten van de oriënterende test en, indien uitgevoerd, de brandsnelheidstest;
- alle verdere opmerkingen die van belang zijn voor de interpretatie van de resultaten.

3.2. INTERPRETATIE VAN DE RESULTATEN

Poedervormige, korrelvormige of pastavormige stoffen worden als licht ontvlambaar beschouwd indien in één van de tests uitgevoerd volgens 1.6.2 de brandduur minder dan 45 seconden bedraagt. Poeders van metalen of metaallegeringen worden als licht ontvlambaar beschouwd, indien zij kunnen worden ontstoken en indien de vlam of reactiezone zich binnen 10 minuten over het gehele monster uitbreidt.

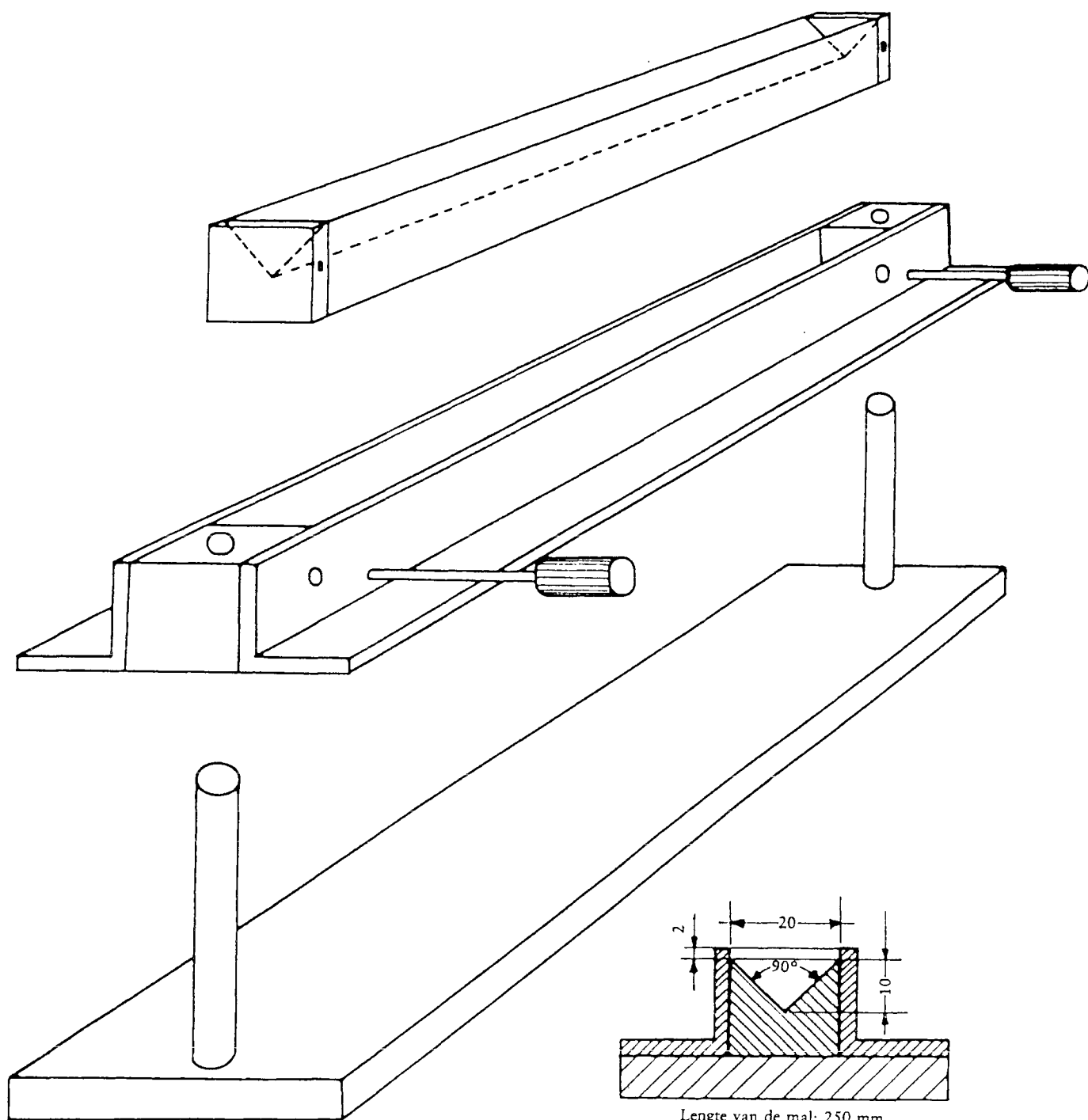
4. LITERATUUR

- (1) NF T 20-042 (SEPT 85). Chemical products for industrial use. Determination of the flammability of solids.

Aanhangsel

Figuur

Mal en toebehoren om een rups van de te onderzoeken stof te vormen (Afmetingen in mm)



Lengte van de mal: 250 mm
Materiaal: aluminium

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 ontstekingselektroden 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 stoichiometrische mengsel met lucht berekend kan worden, dienen alleen de mengsels in het bereik van 10 % beneden tot 10 % boven de stoichiometrische 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. Grever, 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.12. ONTVLAMBAARHEID (CONTACT MET WATER)

1. METHODE

1.1. INLEIDING

Deze testmethode kan worden gebruikt om vast te stellen of de reactie van een stof met water of vochtige lucht leidt tot het vrijkomen van een gevaarlijke hoeveelheid van één of meer eventueel licht ontvlambare gassen.

De testmethode kan zowel op vaste als op vloeibare stoffen worden toegepast. Deze methode is niet van toepassing op stoffen die in aanraking met lucht spontaan ontbranden.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

Licht ontvlambaar: Stoffen die bij aanraking met water of vochtige lucht licht ontvlambare gassen produceren met een minimum ontwikkelingshoeveelheid van 1 liter per kg stof per uur.

1.3. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODE

De stof wordt volgens de hieronder beschreven getrapte volgorde getest; als bij één van de stappen ontbranding optreedt, is verder onderzoek overbodig. Als bekend is dat de te onderzoeken stof niet heftig reageert met water kan worden verdergegaan met stap 4 (1.3.4).

1.3.1. Stap 1

De te onderzoeken stof wordt in een buis met gedistilleerd water op 20 °C gebracht en er wordt nagegaan of het vrijgekomen gas ontbrandt.

1.3.2. Stap 2

De te onderzoeken stof wordt gebracht op een filtreerpapier dat in een schotel met gedistilleerd water van 20 °C drijft, en er wordt nagegaan of het vrijkomende gas ontbrandt. Het filtreerpapier dient alleen om de stof op één plaats te houden, waardoor de kans op ontbranding toeneemt.

1.3.3. Stap 3

Van de te onderzoeken stof wordt een hoopje van ongeveer 2 cm hoog en 3 cm doorsnede gemaakt. Hierop worden een paar druppels water gebracht en er wordt nagegaan of het vrijkomende gas ontbrandt.

1.3.4. Stap 4

De te onderzoeken stof wordt met gedistilleerd water van 20 °C gemengd en de snelheid van gasontwikkeling wordt ieder uur gemeten gedurende een periode van 7 uur. Als de snelheid van de gasontwikkeling onregelmatig is of toeneemt tegen het eind van de periode van 7 uur, moet de duur van de meting tot maximaal 5 dagen worden verlengd. De test kan worden gestaakt zodra een snelheid hoger dan 1 liter/kg per uur wordt gemeten.

1.4. REFERENTIESTOF

Niet gegeven.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

Niet gegeven.

1.6. BESCHRIJVING VAN DE METHODEN

1.6.1. Stap 1

1.6.1.1. Testomstandigheden

De proef wordt uitgevoerd bij kamertemperatuur (ongeveer 20 °C).

1.6.1.2. Uitvoering van de test

Een kleine hoeveelheid (ongeveer 2 mm doorsnede) van de te onderzoeken stof wordt in een bak met gedistilleerd water gebracht. Genoteerd wordt (i) of er gas ontwijkt en (ii) of het gas spontaan ontbrandt. Indien ontbranding van het gas plaatsvindt, is verder onderzoek van de stof niet nodig, omdat de stof dan als gevaarlijk wordt beschouwd.

1.6.2. Stap 2

1.6.2.1. Apparatuur

Een filtreerpapier laat men plat op het oppervlak van een hoeveelheid gedistilleerd water drijven in een geschikt vat, bij voorbeeld een verdampingsschotel met een doorsnede van 100 mm.

1.6.2.2. Testomstandigheden

De proef wordt uitgevoerd bij kamertemperatuur (ongeveer 20 °C).

1.6.2.3. Uitvoering van de test

Een kleine hoeveelheid van de te onderzoeken stof (ongeveer 2 mm doorsnede) wordt midden op het filtreerpapier gebracht. Genoteerd wordt (i) of er gas ontwijkt en (ii) of het gas spontaan ontbrandt. Indien ontbranding van het gas plaatsvindt, is verder onderzoek van de stof niet nodig, omdat de stof dan als gevaarlijk wordt beschouwd.

1.6.3. Stap 3

1.6.3.1. Testomstandigheden

De proef wordt uitgevoerd bij kamertemperatuur (ongeveer 20 °C).

1.6.3.2. Uitvoering van de test

Van de te onderzoeken stof wordt een hoopje van ongeveer 2 cm hoogte en 3 cm doorsnede gemaakt met een kuiltje bovenin. In het kuiltje worden een paar druppels water gebracht en genoteerd wordt (i) of er gas ontwijkt en (ii) of het gas spontaan ontbrandt. Indien ontbranding van het gas plaatsvindt, is verder onderzoek van de stof niet nodig, omdat de stof dan als gevaarlijk wordt beschouwd.

1.6.4. Stap 4

1.6.4.1. Apparatuur

De apparatuur wordt opgesteld als in de figuur.

1.6.4.2. Testomstandigheden

Kijk of het vat van de te onderzoeken stof poeder bevat bestaande uit deeltjes van minder dan 500 µm diameter. Indien meer dan 1 gewichtsprocent van de stof poedervormig is of indien het monster brokkelig is, wordt de stof in zijn geheel vóór de test tot poeder gemalen; op deze manier wordt rekening gehouden met mogelijk verkleining van de deeltjesgrootte tijdens opslag en verwerking van de stof. In alle andere gevallen wordt de stof onderzocht zoals ze werd verkregen. De test moet worden uitgevoerd bij kamertemperatuur (ongeveer 20 °C) en atmosferische druk.

1.6.4.3. *Uitvoering van de test*

10 tot 20 ml water wordt in de druppeltrechter van het apparaat gebracht en 10 g van de te onderzoeken stof wordt afgewogen in de erlenmeyerkolf. Het volume van het vrijkomende gas kan op elke geschikte wijze worden gemeten. De kraan van de druppeltrechter wordt geopend zodat het water in de erlenmeyerkolf komt, en een chronometer gestart. De hoeveelheid vrijkomend gas wordt ieder uur gemeten gedurende een periode van 7 uur. Als tijdens deze periode het vrijkomen van gas onregelmatig verloopt, of als aan het eind van de periode de hoeveelheid vrijkomend gas toeneemt moeten de metingen voortgezet worden tot maximaal 5 dagen. Indien de gasontwikkelingssnelheid, tijdens de metingen, op welk ogenblik dan ook, meer dan 1 liter per kg stof en per uur bedraagt, kan het onderzoek gestaakt worden. De test moet in triplo worden uitgevoerd.

Indien de chemische identiteit van het gas niet bekend is, dient het te worden geanalyseerd. Indien het gas licht ontvlambare componenten bevat en niet bekend is of het totale mengsel licht ontvlambaar is, moet een mengsel van dezelfde samenstelling worden bereid en getest volgens methode A.11.

2. **GEGEVENS**

De onderzochte stof wordt als gevaarlijk beschouwd indien:

- spontane ontbranding plaatsvindt bij één van de stappen tijdens de testprocedure;
- een ontvlambaar gas vrijkomt met een grotere snelheid groter dan 1 liter per kg van de te onderzoeken stof per uur.

3. **RAPPORTAGE**

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

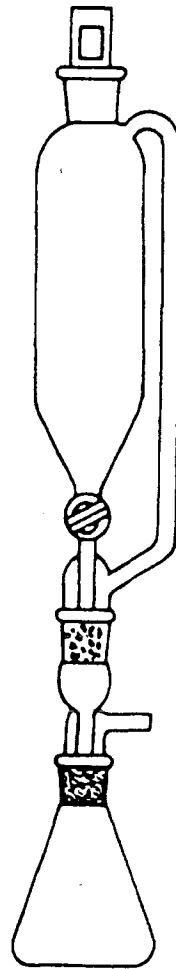
- een nauwkeurige specificatie van de stof (beschrijving en verontreinigingen);
- gegevens over eventuele voorbehandeling van de onderzochte stof;
- de resultaten van de tests (stappen 1, 2, 3 en 4);
- de chemische identiteit van het vrijgekomen gas;
- de snelheid waarmee het gas vrijkomt als stap 4 (1.6.4) wordt uitgevoerd;
- alle verdere opmerkingen die van belang zijn voor interpretatie van de resultaten.

4. **LITERATUUR**

- (1) Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, tests and criteria, 1990, United Nations, New York.
- (2) NF T 20-040 (SEPT 85). Chemical products for industrial use. Determination of the flammability of gases formed by the hydrolysis of solid and liquid products.

Aanhangsel

Figuur
Apparatuur



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 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.14. EXPLOSIEGEVAAR

1. METHODE

1.1. INLEIDING

De methode omvat een testschema om vast te stellen of een pasta explosiegevaar oplevert wanneer de stof aan een vlam (thermische gevoeligheid) of aan een schok of wrijving (mechanische gevoeligheid) wordt blootgesteld, alsmede of een vloeistof explosiegevaar oplevert wanneer de stof aan een vlam of aan een schok wordt blootgesteld.

De methode bestaat uit drie delen:

- a) een test voor de thermische gevoeligheid (1);
- b) een test voor de mechanische gevoeligheid bij schokken (1);
- c) een test voor de mechanische gevoeligheid bij wrijving (1).

De methode levert gegevens op waarmee de kans op ontstaan van een explosie door bepaalde veel voorkomende stimuli kan worden beoordeeld. De methode is niet bedoeld om vast te stellen of een stof onder om het even welke omstandigheden kan exploderen.

De methode is geschikt om te bepalen of een stof explosiegevaar oplevert (thermische en mechanische gevoeligheid) onder omstandigheden zoals beschreven in de richtlijn. De methode is gebaseerd op een aantal soorten apparaten die internationaal op grote schaal worden gebruikt (1) en die doorgaans zinvolle resultaten geven. Erkend wordt dat de methode geen definitief uitsluitsel geeft. Andere apparatuur dan beschreven, mag worden gebruikt op voorwaarde dat deze internationaal erkend is en dat de resultaten afdoende getoetst kunnen worden aan de resultaten met de beschreven apparatuur.

De proeven hoeven niet te worden uitgevoerd indien uit de beschikbare thermodynamische gegevens (vormingswarmte, ontledingswarmte) en/of afwezigheid van bepaalde reactieve groepen (2) in de structuurformule met afdoende zekerheid kan worden vastgesteld dat de stof niet snel kan ontleden onder productie van gassen of warmte (dat wil zeggen: het materiaal vertegenwoordigt geen enkel explosiegevaar). Een test op mechanische gevoeligheid voor wrijving is niet vereist voor vloeistoffen.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

Als explosief worden gedefinieerd: stoffen die door de werking van een vlam kunnen ontploffen of die gevoelig zijn voor schokken en wrijving in de beschreven apparatuur (of die mechanisch gevoeliger zijn dan 1,3-dinitrobenzeen in andere apparatuur).

1.3. REFERENTIESTOFFEN

Technisch, kristallijn 1,3-dinitrobenzeen gezeefd door 0,5 mm maaswijdte, voor de wrijvings- en schokmethode.

Perhydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX, hexogeen, cycloniet — CAS 121-82-4), geherkristalliseerd uit waterig cyclohexanon, nat gezeefd door een 250 µm zeef en op een 150 µm zeef en gedroogd bij 103 ± 2 °C (gedurende 4 uur) voor de tweede reeks wrijvings- en schoktests.

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODE

Tot vaststelling van veilige omstandigheden voor het uitvoeren van de drie gevoeligheidstests zijn oriënterende proeven noodzakelijk.

1.4.1. Oriënterende proef (3)

Om veiligheidsredenen worden voor het uitvoeren van de gevoeligheidsbeproevingen zeer kleine monsters (ongeveer 10 mg) van de stof zonder afsluiting verwarmd in een gasvlam, blootgesteld aan schokken in een geschikt apparaat, en aan wrijving door middel van een hamer tegen een aambeeld of door middel van elk ander wrijvingstoestel. Het doel is vast te stellen of de stof zo gevoelig en explosiegevaarlijk is dat de voorgeschreven gevoeligheidstests, vooral die van thermische gevoeligheid, moeten worden uitgevoerd met speciale voorzorgen om aldus te voorkomen dat de onderzoeker gewond kan raken.

1.4.2. Thermische gevoeligheid

Bij deze methode wordt de stof verwarmd in een stalen buis, afgesloten door afsluitplaten met openingen van verschillende doorsnede, om vast te stellen of de stof bij thermische belasting en goed gedefinieerde opsluiting kan ontploffen.

1.4.3. Mechanische gevoeligheid (schok)

Bij deze methode wordt de stof aan een schok, veroorzaakt door een bepaalde massa vallend vanaf een bepaalde hoogte, onderworpen.

1.4.4. Mechanische gevoeligheid (wrijving)

Bij deze methode wordt de vaste stof of pasta onder bepaalde omstandigheden van belasting en relatieve beweging onderworpen aan wrijving tussen standaardoppervlakken.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

Niet gegeven.

1.6. BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODEN

1.6.1. Thermische gevoeligheid (werking van een vlam)

1.6.1.1. Apparatuur

Het apparaat bestaat uit een stalen buis, bestemd voor éénmalig gebruik, voorzien van een herbruikbare afsluitinrichting (figuur 1), die in een verwarmings- en beschermingsstoestel wordt geplaatst. Elke buis is diep getrokken uit plaatstaal (zie aanhangsel) en heeft een inwendige doorsnede van 24 mm, een lengte van 75 mm en een wanddikte van 0,5 mm. Aan het open einde is de buis van een flens voorzien om afsluiting met de afsluitinrichting mogelijk te maken. De afsluitinrichting bestaat uit een drukbestendige ronde afsluitplaat met een gat in het midden, die met behulp van een tweedelige schroefverbinding (moer en kraag met schroefdraad) stevig op de buis wordt bevestigd. De moer en de kraag zijn gemaakt van chroommangaanstaal (zie aanhangsel) dat tot 800 °C vonkvrij is. De afsluitplaten zijn 6 mm dik en gemaakt van hittebestendig staal (zie aanhangsel), en zijn verkrijgbaar in een reeks verschillende opningsmaten.

1.6.1.2. Testomstandigheden

Normaal wordt de stof getest zoals hij verkregen werd, alhoewel het in sommige gevallen noodzakelijk kan zijn om de stof te testen na verpulvering, bij voorbeeld indien hij geperst, gegoten of op andere wijze verdicht is.

Voor vaste stoffen wordt de hoeveelheid voor elke test te gebruiken materiaal bepaald met behulp van een twee-staps vulprocedure. Een gewogen buis wordt gevuld met 9 cm³ van de stof, waarna deze wordt aangedrukt met een kracht van 80 N verdeeld over de hele doorsnede van de buis. Om veiligheidsredenen of in

gevallen waar de fysische vorm van het monster kan veranderen onder druk, mogen andere vulmethoden worden gebruikt; aandrukken is bij voorbeeld niet geschikt als de stof zeer wrijvingsgevoelig is. Als de stof samendrukbaar is wordt meer materiaal bijgevoegd en aangepast met 80 N totdat de buis gevuld is tot op 55 mm van de bovenkant. De massa van de stof die gebruikt wordt om de buis te vullen tot op het niveau van 55 mm wordt bepaald, vervolgens worden nog twee porties met deze massa, en elk aangedrukt met een kracht van 80 N, ingebracht. Daarna wordt het materiaal of wel bijgevoeld of wel verwijderd en aangedrukt totdat de buis gevuld is tot op een hoogte van 15 mm van de bovenkant. Een tweede stap in de vulprocedure wordt uitgevoerd met een aangedrukte massa die een derde bedraagt van de totale hoeveelheid die in de eerste poging werd bepaald. Er worden nog twee van deze hoeveelheden toegevoegd en elk onder 80 N aangedrukt, waarna het niveau van de stof wordt aangepast tot op 15 mm van de bovenkant door materiaal naar behoefte toe te voegen of weg te halen. Voor elke beproeving wordt nu de hoeveelheid vaste stof gebruikt, die in de tweede vulprocedure is vastgesteld, waarbij het vullen wordt uitgevoerd met drie gelijke porties die achtereenvolgens worden samengeperst tot 9 cm³ met de daartoe benodigde kracht (het samenpersen kan worden vereenvoudigd met behulp van tussenringen).

Vloeistoffen en gels worden in de buis gebracht tot op een hoogte van 60 mm, waarbij zorg dient te worden gedragen dat bij het vullen met gel geen luchtbellens ontstaan. De buis wordt in de kraag geschoven, de juiste afsluitplaat wordt opgelegd en de moer wordt op de kraag geschroefd na het aanbrengen van een beetje smeermiddel op basis van molybdeendisulfide. Het is van essentieel belang te controleren dat er geen materiaal achterblijft tussen de moer, de plaat, en de schroefdraad.

De verwarming geschiedt met behulp van propaan uit een industriële cilinder voorzien van een drukregelaar (60 tot 70 mbar), dat via een meter door een verdeelstuk evenredig verdeeld wordt over vier branders (hetgeen visueel te controleren is aan de vlammen uit de branders). De branders worden rond de beproevingsruimte geplaatst zoals aangegeven in figuur 1. De vier branders hebben een gezamenlijk verbruik van ongeveer 3,2 liter propaan per minuut. Andere stookgassen of branders mogen gebruikt worden, maar de opwarmingsnelheid moet verlopen zoals in figuur 3 aangegeven. Voor alle apparatuur dient de opwarmingsnelheid periodiek gecontroleerd te worden met behulp van met dibutylftalaat gevulde buizen zoals in figuur 3 is aangeduid.

1.6.1.3. *Uitvoering van de proeven*

Elke test wordt uitgevoerd totdat ofwel de buis gefragmenteerd is of de buis gedurende vijf minuten is verhit. Als de test resulteert in fragmentatie van de buis in drie of meer stukken, die soms nog aan elkaar zijn verbonden door smalle metaalstrookjes zoals geïllustreerd in figuur 2, wordt het resultaat beoordeeld als een opgetreden explosie. Een testresultaat, waarbij minder of geen fragmenten ontstaan, wordt beschouwd als niet explosief.

Een reeks van drie proeven met een afsluitplaat met een opening van 6,0 mm doorsnede wordt uitgevoerd en, als geen explosies optreden, een tweede reeks van drie proeven met een afsluitplaat met een opening van 2,0 mm. Indien een explosie plaatsvindt in een van de twee proefreeksen, kunnen verdere tests achterwege blijven.

1.6.1.4. *Beoordeling*

Het testresultaat wordt als positief beschouwd als er een explosie plaatsvindt in een van bovenstaande testreeksen.

1.6.2. **Mechanische gevoeligheid (schok)**

1.6.2.1. *Apparatuur (figuur 4)*

De belangrijkste onderdelen van een doorsnee valhamerapparaat zijn een gietstalen blok met voet, aambeeld, kolom, geleiders, valgewichten, een ontkoppelinrichting en een monsterhouder. Op het stalen blok van 230 mm lengte × 250 mm breedte × 200 mm hoogte met een gegoten voet van 450 mm lengte × 450 mm breedte × 60 mm hoogte, zit het stalen aambeeld van 100 mm doorsnede × 70 mm hoogte vastgeschroefd. Aan de achterkant van het stalen blok is de houder geschroefd waarin de kolom, bestaande uit een naadloze getrokken stalen buis, is bevestigd. Vier schroeven verankeren het apparaat aan een massief betonnen blok van 60 × 60 × 60 cm in een zodanige positie dat de geleiderbalken volkomen verticaal staan en het valgewicht vrij kan vallen. Gewichten van 5 en 10 kg massief staal kunnen worden gebruikt. Het slagoppervlak van de gewichten bestaat uit getemperd staal, HRC 60 tot 63, met een minimumdoorsnede van 25 mm.

Het te onderzoeken monster wordt gevat in een schokbeproevingvat dat bestaat uit twee massieve, in het verlengde boven elkaar liggende stalen cilinders omhuld door een holle stalen geleidecilinder. De massief stalen cilinders hebben een doorsnede van 10 (-0,003; -0,005) mm en een hoogte van 10 mm, gepolijste oppervlakken, afgeronde zijvlakken (rondingsstraal 0,5 mm) en een hardheid van HRC 58 tot 65. De holle cilinder heeft een uitwendige diameter van 16 mm, een gepolijste binnenkant met een doorsnede van 10 (+0,005; +0,010) mm en een hoogte van 13 mm. Het beproevingsvat wordt vastgezet op een stalen russenaambeeld (26 mm doorsnede en 26 mm hoogte) en wordt gecentreerd door een ring met perforaties via welke de explosiegassen kunnen worden afgevoerd.

1.6.2.2. *Testomstandigheden*

Het monstervolume dient 40 mm³ te bedragen of overeen te komen met het vulvolume in een alternatief apparaat. Vaste stoffen dienen in droge toestand te worden onderzocht en worden als volgt voorbereid:

- a) poedervormige stoffen worden gezeefd (maaswijdte 0,5 mm); alles wat de zeef doorlaat, wordt voor de test gebruikt;
- b) samengeperste, gegoten of op andere wijze verdichte stoffen worden in stukken gebroken en gezeefd; de zeeffractie van 0,5 tot 1 mm doorsnede wordt gebruikt voor de test en dient representatief te zijn voor de oorspronkelijke stof.

Stoffen die normaal gezien geleverd worden als pasta's zouden, in de mate van het mogelijke, moeten worden getest in droge staat of, in ieder geval, na het zoveel mogelijk verwijderd hebben van vloeistof. Vloeistoffen worden onderzocht met een spleet van 1 mm tussen de bovenste en de onderste stalen cilinder.

1.6.2.3. *Uitvoering van de proeven*

Een reeks van zes proeven wordt uitgevoerd waarbij men het gewicht van 10 kg van een hoogte van 0,40 m (40 J) laat vallen. Indien een explosie wordt verkregen in de reeks met 40 J moet een extra reeks van zes proeven worden uitgevoerd waarbij men 5 kg van 0,15 m (7,5 J) laat vallen. In andere apparaten wordt het monster vergeleken met de gekozen referentiestof via een vastgestelde procedure (bij voorbeeld op-en-neer techniek, enz.).

1.6.2.4. *Beoordeling*

Het testresultaat wordt als positief beschouwd als ten minste éénmaal in een van de proeven een explosie (ontbranden en/of een knal staan hiermee gelijk) plaatsvindt met het beschreven slagapparaat of als het monster in een alternatieve slagproef gevoeliger is dan 1,3-dinitrobenzeen of RDX.

1.6.3. **Mechanische gevoeligheid (wrijving)**

1.6.3.1. *Apparatuur (figuur 5)*

Het wrijvingsapparaat bestaat uit een gietstalen grondplaat waarop het eigenlijke wrijvingsstoestel gemonteerd is. Het wrijvingsstoestel bestaat uit een vaste porseleinen pen en een bewegende porseleinen plaat. De porseleinen plaat zit vast in een slede welke tussen twee geleiders beweegt. De slede wordt via een aandrijfstaaf, een excentrische nok en een geschikt drijfwerk op zodanige wijze met een elektromotor verbonden, dat de porseleinen plaat slechts éénmaal onder de porseleinen pen heen en weer wordt bewogen over een afstand van 10 mm. De porseleinen pen kan belast worden met bij voorbeeld 120 of 360 newton.

De vlakke porseleinen platen worden van wit technisch porselein (oppervlakteruwheid tussen 9 en 32 µm) gemaakt en zijn 25 mm lang, 25 mm breed en 5 mm hoog. De cilindrische porseleinen pen wordt eveneens van wit technisch porselein gemaakt, is 15 mm lang, heeft een doorsnede van 10 mm en bolvormige uiteinden met een rondingsstraal van 10 mm, en geruwd oppervlak.

1.6.3.2. *Testomstandigheden*

Het monstervolume dient 10 mm³ te bedragen of overeen te komen met het vulvolume in een alternatief apparaat.

Vaste stoffen dienen in droge toestand te worden onderzocht en worden als volgt voorbereid:

- a) poedervormige stoffen worden gezeefd (maaswijdte 0,5 mm); alles wat de zeef doorlaat, wordt voor de test gebruikt;
- b) samengeperste, gegoten of op andere wijze verdichte stoffen worden in stukken gebroken en gezeefd; de zeeffractie kleiner dan 0,5 mm wordt gebruikt voor de test.

Stoffen die gewoonlijk als pasta's geleverd zouden worden, moeten, in de mate van het mogelijke, in droge staat worden getest. Wanneer de stoffen niet in droge staat kunnen worden bereid, wordt de pasta (na het zoveel mogelijk verwijderen van vloeistof) getest als een 0,5 mm dikke, 2 mm brede en 10 mm lange plak, bereid met behulp van een mal.

1.6.3.3. *Uitvoering van de proeven*

De porseleinen pen wordt op het te onderzoeken monster geplaatst en de belasting wordt aangebracht. Tijdens de test moeten de groeven van de porseleinen plaat loodrecht op de bewegingsrichting liggen. Er moet goed op worden gelet dat de pen op het monster rust, dat voldoende van de te onderzoeken stof onder de pen ligt en dat de plaat op de juiste wijze onder de pen doorbeweegt. Voor pasta's wordt een 0,5 mm dikke mal met een gleuf van 2 bij 10 mm gebruikt om de pasta op de plaat aan te brengen. De porseleinen plaat moet in 0,44 seconden onder de porseleinen pen heen en weer bewegen over een afstand van 10 mm. De pen en elk gedeelte van het oppervlak mogen slechts voor één test worden gebruikt; de twee uiteinden van de pen kunnen dus dienen voor twee proeven en de twee oppervlakken van de plaat elk voor drie proeven.

Een reeks van zes proeven wordt uitgevoerd met 360 N belasting. Als een positief resultaat wordt verkregen tijdens deze zes proeven, moet een tweede reeks van zes proeven worden uitgevoerd met 120 N belasting.

Bij gebruik van andere apparatuur wordt het monster vergeleken met de gekozen referentiestof via een vastgestelde procedure (bij voorbeeld op-en-neer-techniek, enz.)

1.6.3.4. *Beoordeling*

Het testresultaat wordt als positief beschouwd als ten minste in één van de proeven een explosie (knetteren en/of een knal of ontbranden staan hiermee gelijk) plaatsvindt met het beschreven wrijvingsapparaat of als aan gelijkwaardige eisen voldaan wordt in andere wrijvingsapparatuur.

2. GEGEVENS

In beginsel wordt in de zin van deze richtlijn aan een stof of preparaat explosiegevaar toegeschreven indien een positief resultaat wordt verkregen in de thermische-, schok- of wrijvingsgevoeligheidstest.

3. RAPPORTAGE

3.1. TESTRAPPORT

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

- de identiteit, samenstelling, zuiverheid, vochtgehalte, enz. van de onderzochte stof;
- de fysische vorm van het monster, en of het al dan niet werd verpulverd, gebroken en/of gezeefd;
- waarnemingen tijdens de thermische-gevoeligheidstests (bij voorbeeld de monstermassa, aantal fragmenten, enz.);
- waarnemingen tijdens de mechanische-gevoeligheidstests (bij voorbeeld de vorming van grote hoeveelheden rook of complete ontleding zonder knal, vlammen, vonken, knallen, knetteren, enz.);
- de resultaten van elke soort test;
- indien afwijkende apparatuur is gebruikt, moet dit op wetenschappelijke gronden worden gerechtvaardigd; bovendien moet de correlatie tussen meetresultaten met de afwijkende apparatuur en de hierboven beschreven apparatuur bewezen worden;
- eventueel nuttige opmerkingen, zoals verwijzing naar proeven met soortgelijke produkten, die van belang kunnen zijn voor een correcte interpretatie van de resultaten;
- alle aanvullende opmerkingen die van belang kunnen zijn voor een goede interpretatie van de resultaten.

3.2. INTERPRETATIE EN BEOORDELING VAN DE RESULTATEN

In het testrapport moet worden vermeld welke resultaten als onjuist, afwijkend of niet-representatief worden beschouwd. Indien een van de resultaten moet worden verworpen, dient een toelichting en de resultaten van alle alternatieve of aanvullende proeven te worden gegeven. Indien een afwijkend resultaat niet kan worden verklaard, moet het worden aanvaard en gebruikt om de stof overeenkomstig in te delen.

LITERATUUR

- (1) Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Tests and criteria, 1990, United Nations, New York
- (2) Bretherick, L., Handbook of Reactive Chemical Hazards, 4th edition, Butterworths, London, ISBN 0-750-60103-5, 1990
- (3) Koenen, H., Ide, K.H., en Swart, K.H., Explosivstoffe, 1961, vol. 3, 6-13 en 30-42
- (4) NF T 20-038 (Sept. 85). Chemical products for industrial use — Determination of explosive risk

Aanhangsel

Voorbeeld van materiaalspecificatie voor thermische-gevoeligheidstest (zie DIN 1623)

- (1) Buis: Materiaalspecificatie nr. 1.0336.505 g
- (2) Afsluitplaat: Materiaalspecificatie nr. 1.4873
- (3) Getapte kraag en moer: Materiaalspecificatie nr. 1.3817

Figuur 1

Apparatuur voor de thermische gevoeligheidstest

Alle afmetingen in mm

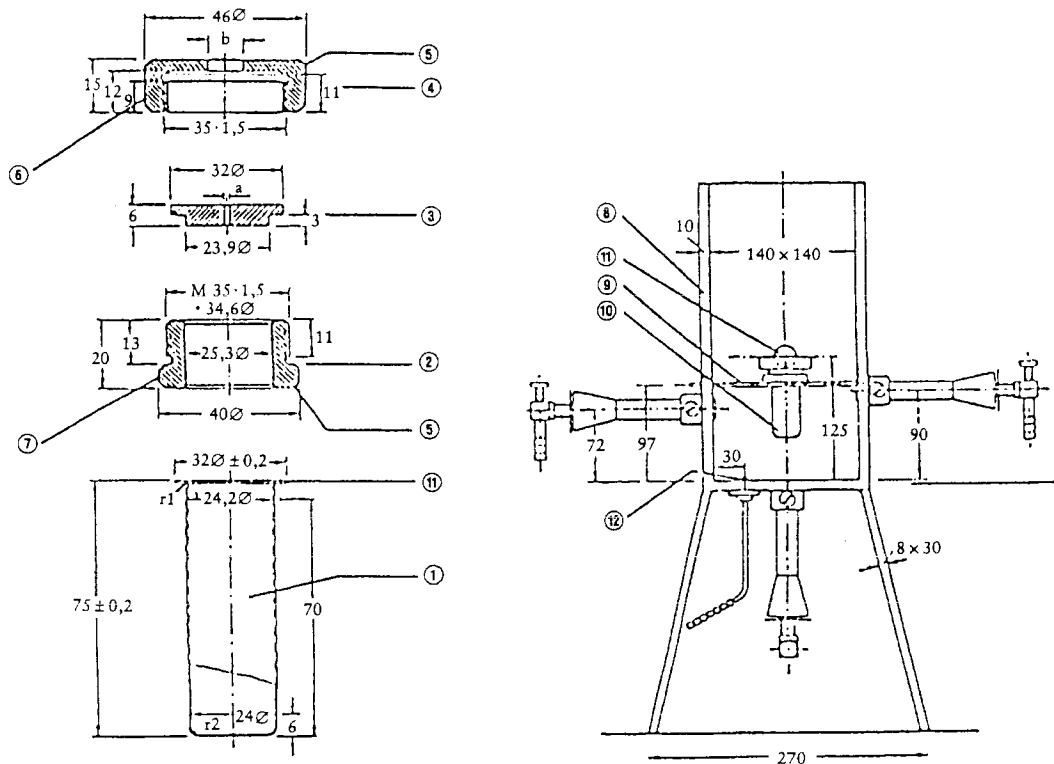


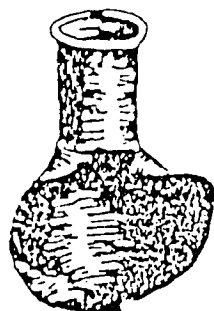
Fig. 1a Stalen buis en toebehoren

- (1) buis
- (1a) buitenflens
- (2) kraag met schroefdraad
lage-wrijvingsdraad
- (3) afsluitplaat
(a = 2,0 of 6,0 mm)
- (4) moer (b = 10 mm)
- (5) afgeschuind vlak
- (6) 2 vlakken voor sleutel maat 41

Fig. 1b Verwarmings- en beschermingstoestel

- (7) 2 vlakken voor sleutel maat 36
- (8) scherfvrije doos
- (9) 2 steunstaafjes voor buis
- (10) gemonteerde buis
- (11) positie van de achterste brander;
de andere branders zijn zichtbaar
- (12) spaarbrander

Figuur 2
Thermische-gevoeligheidstest
Voorbeelden van fragmentatie



Geen explosie



Geen explosie



Explosie



Explosie



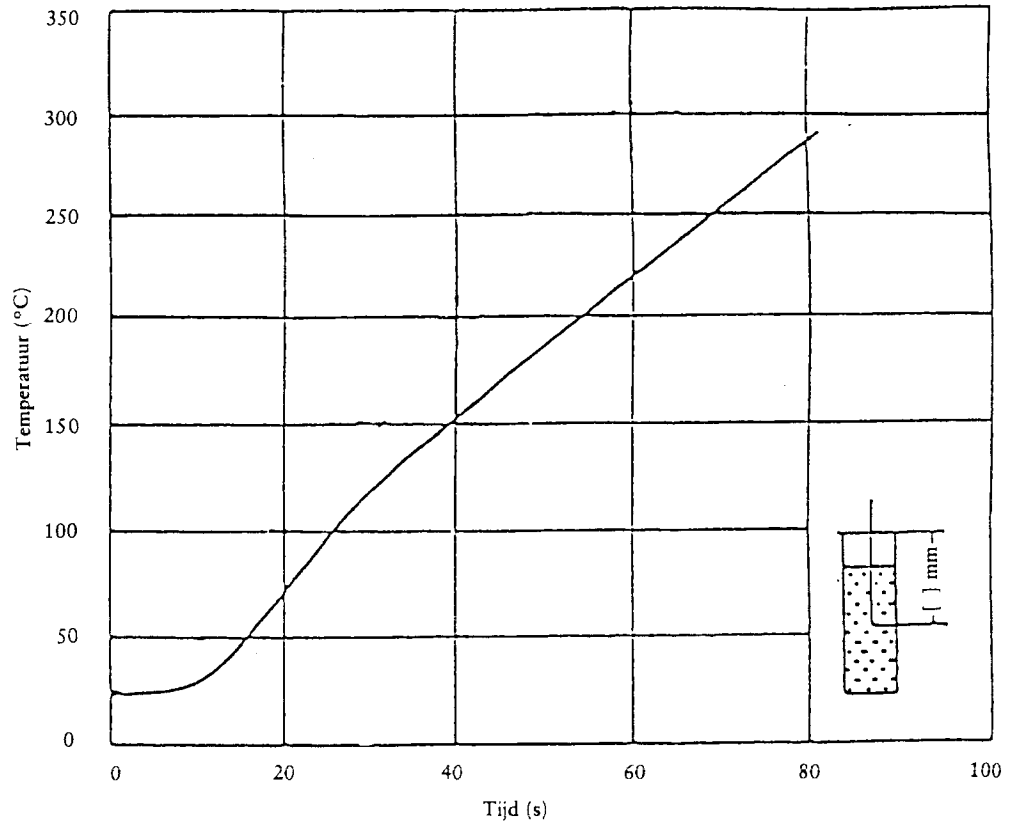
Explosie



Explosie

Figuur 3

Ijking voor opwarmnelheid in de thermische gevoeligheidstest



Temperatuur/tijd-curve verkregen door verhitting van dibutylfthalaat (27 cm^3) in een gesloten (1,5 mm afsluitplaat) buis met behulp van een propaandebit van circa 3,2 liter/ minuut. De temperatuur wordt gemeten met een chromel/alumel thermokoppel, roestvrijstalen omhulsel van 1 mm doorsnede, in het midden van de buis geplaatst op 43 mm onder de rand. De opwarmnelheid in het bereik van 135 °C tot 285 °C moet tussen 185 en 215 K/minuut liggen.

Figuur 4
Schokgevoeligheidstest
(Afmetingen in mm)

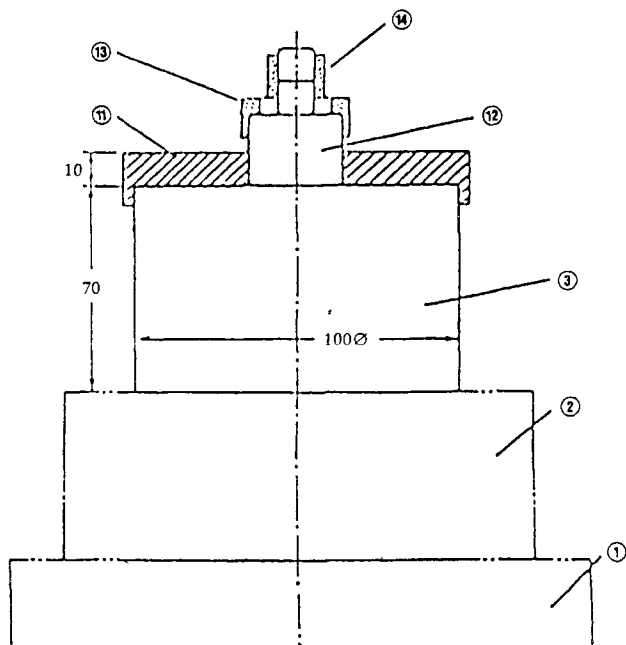
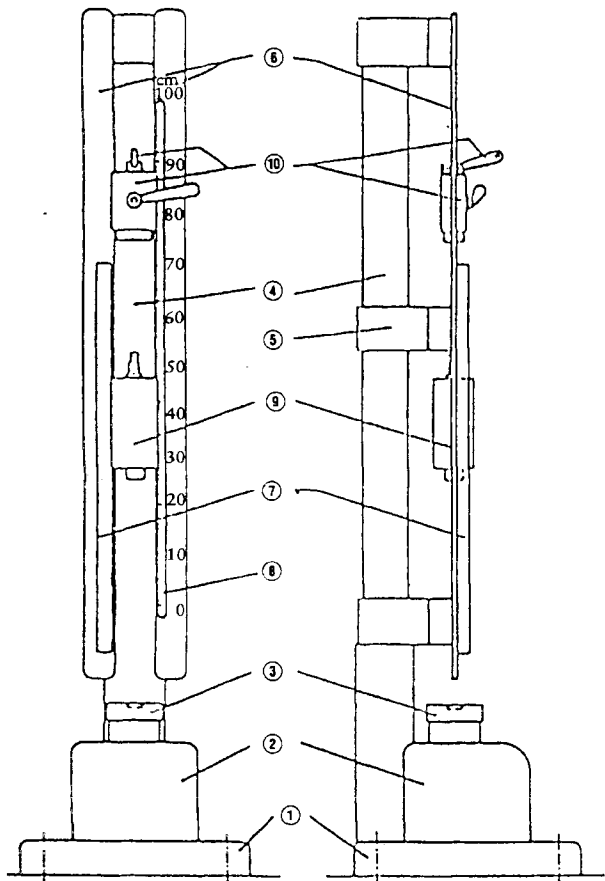


Fig. 4a Valhamer, vooren zij aanzicht, overzicht

- (1) voetstuk, 450 × 450 × 60
- (2) stalen blok, 230 × 250 × 200
- (3) aambeild, 100 doorsnede × 70
- (4) kolom,
- (5) middelste ophangsteun
- (6) 2 geleiders
- (7) getand rek
- (8) meetschaal

Fig. 4b Valhamer, onderste deel

- (9) valhamer
- (10) ontkoppelinrichting
- (11) centreerplaat
- (12) tussen-aambeild (verwisselbaar),
26 doorsnede × 26
- (13) centreerring met openingen
- (14) schoktoestel

Figuur 4

Vervolg

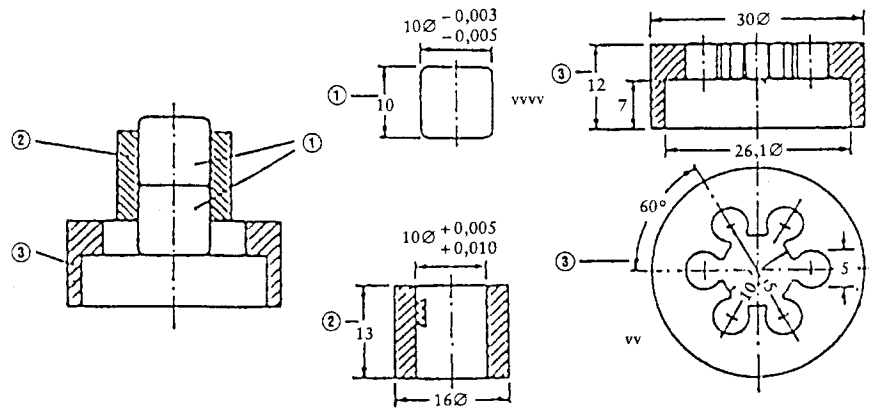


Fig. 4c Schoktoestel voor stoffen in poeder- of pasta-achtige vorm

- (1) stalen cilinders
- (2) geleidingsring voor stalen cilinders
- (3) centreerring met openingen
 - (a) verticale snede
 - (b) bovenaanzicht
- (4) rubber ring
- (5) vloeistof (40 mm³)
- (6) vloeistofloze ruimte

Fig. 4d Schoktoestel voor vloeistoffen

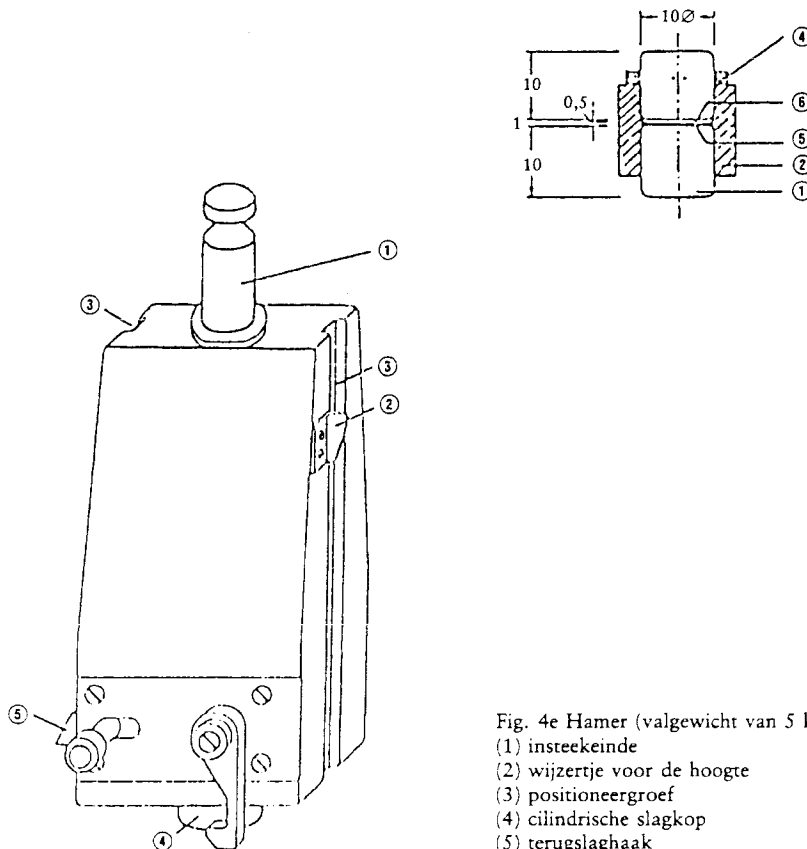


Fig. 4e Hamer (valgewicht van 5 kg)

- (1) insteekende
- (2) wijzertje voor de hoogte
- (3) positioneergroef
- (4) cilindrische slagkop
- (5) terugslaghaak

Figuur 5
Wrijvingsgevoeligheidstest

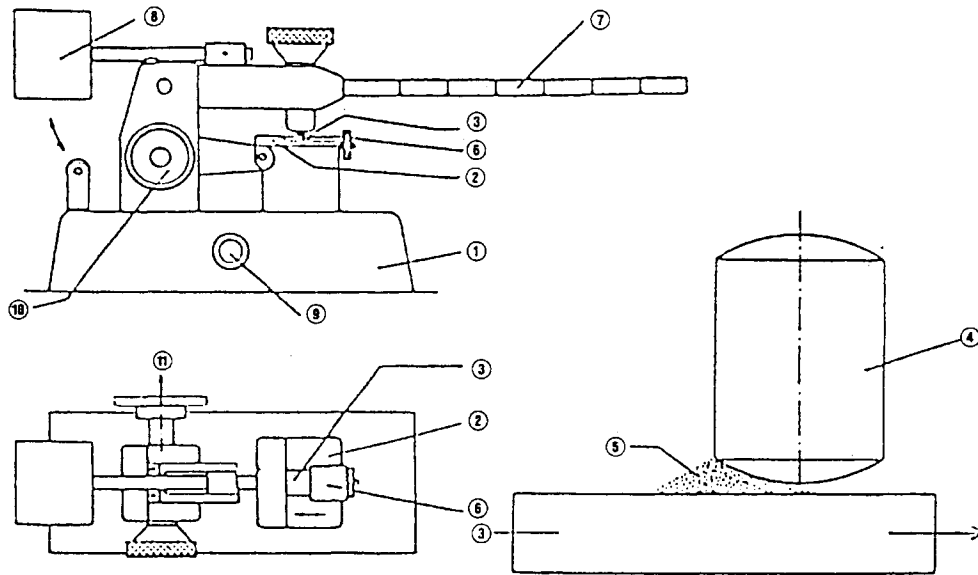


Fig. 5a Wrijvingstoestel;
verticaal- en bovenaanzicht

- (1) stalen voetstuk
- (2) beweegbare slede
- (3) porseleinen plaat, $25 \times 25 \times 5$ mm,
vast op slede
- (4) vaste porseleinen pen,
10 doorsnede \times 15 mm
- (5) monster tijdens de proef,
ongeveer 10 mm^3
- (6) penhouder

Fig. 5b Beginpositie van de pen
op het monster

- (6) penhouder
- (7) belastingarm
- (8) tegengewicht
- (9) schakelaar
- (10) wiel om slede naar
startpositie te bewegen
- (11) overbrenging naar
elektromotor

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.16. RELATIEVE ZELFONTBRANDINGSTEMPERATUUR VAN VASTE STOFFEN

1. **METHODE**

1.1. **INLEIDING**

Explosiegevaarlijke stoffen en stoffen die in contact met lucht bij kamertemperatuur spontaan ontbranden, moeten niet aan deze test worden onderworpen.

Deze test geeft oriënterende informatie over de zelfontbrandbaarheid van vaste stoffen bij verhoogde temperatuur.

Indien de warmte, die vrijkomt bij reactie van de stof met zuurstof of bij exotherme ontleding, niet snel genoeg aan de omgeving wordt afgegeven, vindt zelfopwarming en uiteindelijk zelfontbranding plaats. Zelfontbranding kan dus slechts optreden als de snelheid van de warmteproductie groter is dan die van het warmteverlies.

De testprocedure is bruikbaar als een oriënterende proef voor vaste stoffen. Omdat de ontsteking en verbranding van vaste stoffen ingewikkelde processen zijn, mag de volgens deze testmethode bepaalde zelfontbrandingstemperatuur alleen voor vergelijkingsdoeleinden worden gebruikt.

1.2. **DEFINITIES EN EENHEDEN**

De zelfontbrandingstemperatuur, die met deze methode verkregen wordt, is de laagste omgevingstemperatuur in °C waarbij een bepaald volume van een stof onder welbepaalde omstandigheden ontbrandt.

1.3. **REFERENTIESTOFFEN**

Niet gegeven.

1.4. **PRINCIPE VAN DE TESTMETHODE**

Een bepaald volume van de te onderzoeken stof wordt bij kamertemperatuur in een oven geplaatst; het temperatuurverloop in het midden van het monster wordt als functie van de tijd geregistreerd, terwijl de temperatuur van de oven met een snelheid van 0,5 °C/minuut wordt opgevoerd tot 400 °C of tot de smelttemperatuur indien deze lager is. Voor het doel van deze test wordt de temperatuur van de oven, waarbij de temperatuur van het monster door zelfopwarming 400 °C bereikt, de zelfontbrandingstemperatuur genoemd.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

Niet gegeven.

1.6. BESCHRIJVING VAN DE TESTMETHODE

1.6.1. Apparatuur

1.6.1.1. Oven

Een laboratoriumoven van ongeveer 2 liter, waarvan het temperatuurverloop lineair geregeld kan worden, en voorzien van natuurlijke luchtcirculatie en explosieontlasting. Ten einde eventueel explosiegevaar te vermijden, moet voorkomen worden dat ontledingsgassen in contact kunnen komen met de elektrische verwarmingselementen.

1.6.1.2. Gazen kubus

Een stuk roestvrij staalgaas met openingen van 0,045 mm moet worden uitgeknipt volgens het patroon van figuur 1. Het gaas wordt gevouwen en met draad vastgemaakt in de vorm van een kubus met open bovenkant.

1.6.1.3. Thermokoppels

Geschikte thermokoppels.

1.6.1.4. Recorder

Tweekanaalsrecorder, gecalibreerd van 0 tot 600 °C of hiermee overeenkomstige spanning.

1.6.2. Testomstandigheden

De stoffen worden getest zoals ontvangen.

1.6.3. Uitvoering van de test

De kubus wordt gevuld met de te onderzoeken stof waarbij onder zachtjes tikken zoveel stof toegevoegd wordt dat de kubus volledig gevuld is. Vervolgens wordt de kubus bij kamertemperatuur midden in de oven gehangen. Het ene thermokoppel wordt in het middelpunt van de kubus gebracht en het tweede tussen de kubus en de ovenwand om de oventemperatuur te registreren.

De temperaturen van de oven en van het monster worden continu geregistreerd terwijl de temperatuur van de oven met een snelheid van 0,5 °C/min wordt opgevoerd tot 400 °C of tot de smeltemperatuur indien deze lager is dan 400 °C.

Wanneer de stof reageert, zal het thermokoppel in het monster een scherpe temperatuurstijging boven de oventemperatuur te zien geven.

2. GEGEVENS

De oventemperatuur, waarbij de temperatuur van het monster door zelfopwarming 400 °C bereikt, is van belang voor de beoordeling (zie figuur 2).

3. RAPPORTAGE

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

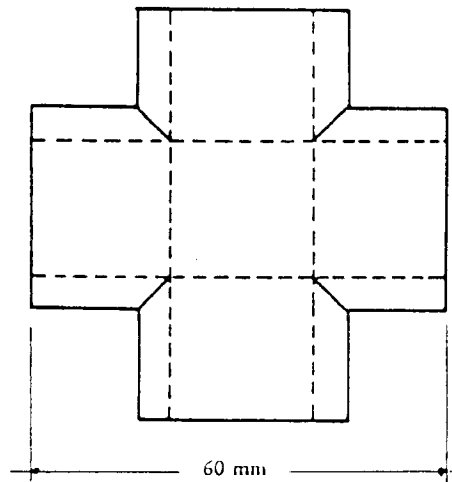
- een beschrijving van de onderzochte stof;
- de meetresultaten inclusief de temperatuur/tijd-grafiek;
- alle verdere opmerkingen die van belang zijn voor interpretatie van de resultaten.

4. LITERATUUR

- (1) NF T 20-036 (SEPT 85). Chemical products for industrial use. Determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids.

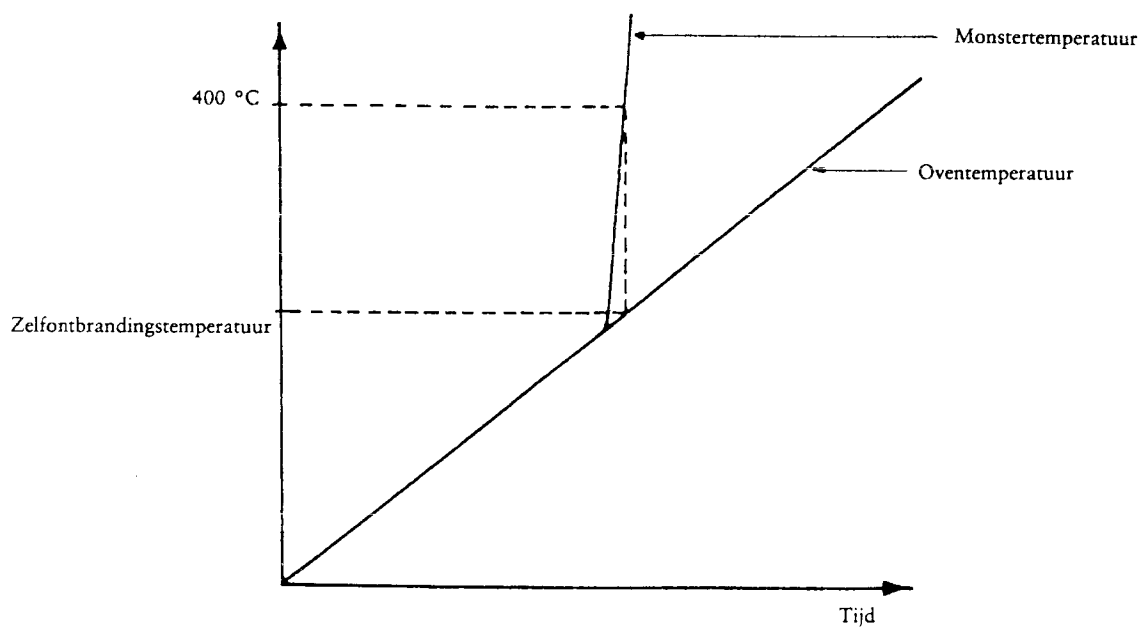
Figuur 1

Patroon van de testkubus met ribben van 20 mm



Figuur 2

Karakteristieke temperatuur/tijd-kurve



A.17. OXIDERENDE EIGENSCHAPPEN (VASTE STOFFEN)

1. METHODE

1.1. INLEIDING

Het is nuttig om, voordat deze test wordt uitgevoerd, te beschikken over gegevens over de mogelijke explosieve eigenschappen van de te onderzoeken stof.

Deze test is niet toepasbaar op vloeistoffen en gassen, explosieve of licht ontvlambare vaste stoffen of organische peroxiden.

Deze test hoeft niet uitgevoerd te worden als op grond van de structuurformule met afdoende zekerheid kan worden vastgesteld dat de stof niet exotherm kan reageren met een brandbare stof.

Ten einde vast te stellen of voor deze test speciale voorzorgsmaatregelen nodig zijn, moet een oriënterende proef worden uitgevoerd.

1.2. DEFINITIES EN EENHEDEN

Brandduur: de tijd in seconden die de reactiezone nodig heeft om zich langs een rups stof te verplaatsen, volgens de werkwijze van 1.6.

Brandsnelheid: de bijbehorende snelheid in mm/s.

Maximale brandsnelheid: de hoogste waarde van de brandsnelheden van mengsels die 10 tot 90 gewichtsprocent oxiderende stof bevatten.

1.3. REFERENTIESTOF

Als referentiestof voor de test en de oriënterende proef wordt bariumnitraat (analytisch zuiver) gebruikt.

Het referentiemengsel is het volgens 1.6 bereide mengsel van bariumnitraat en poedervormige cellulose, dat de grootst mogelijke brandsnelheid heeft (doorgaans een mengsel met 60 gewichtsprocent bariumnitraat).

1.4. PRINCIPE VAN DE TESTMETHODE

Met het oog op de veiligheid wordt een oriënterende proef uitgevoerd. Verdere onderzoeken zijn onnodig wanneer uit de oriënterende proef overduidelijk blijkt dat de te onderzoeken stof oxiderende eigenschappen heeft. In andere gevallen wordt de stof aan het volledige onderzoek onderworpen.

In het volledige onderzoek wordt de te onderzoeken stof in verschillende verhoudingen gemengd met een bepaalde brandbare stof. Van ieder mengsel wordt een rups gevormd en deze wordt aan één uiteinde aangestoken. De maximale brandsnelheid wordt bepaald en vergeleken met de maximale brandsnelheid van het referentiemengsel.

1.5. KWALITEITSCRITERIA

Indien nodig kunnen de stoffen op willekeurige wijze worden gemalen en gemengd, mits de maximale brandsnelheden uit de zes verschillende bepalingen niet meer dan 10 % verschillen van hun rekenkundige gemiddelde.

1.6. BESCHRIJVING VAN DE METHODE

1.6.1. Voorbereiding

1.6.1.1. Teststof

De deeltjesgrootte van het te onderzoeken monster wordt als volgt tot minder dan 0,125 mm verkleind: de stof wordt gezeefd en de overblijvende fractie gemalen; deze handelingen worden herhaald totdat de gehele portie door de zeef is gegaan.

Iedere methode voor malen en zeven kan worden gebruikt, zolang aan de kwaliteitscriteria is voldaan.

Vóór het bereiden van het mengsel wordt de stof eerst tot constant gewicht gedroogd bij 105 °C. Indien de ontledingstemperatuur van de te onderzoeken stof beneden 105 °C ligt, wordt de stof bij een lagere temperatuur gedroogd.

1.6.1.2. Brandbare stof

Poedervormige cellulose wordt gebruikt als brandbare stof. De cellulose moet het soort zijn dat wordt gebruikt bij dunne-laagchromatografie of kolomchromatografie. Een type waarbij meer dan 85 % van de vezels een lengte hebben tussen 0,020 en 0,075 mm is geschikt gebleken. Het cellulosepoeder wordt gezeefd door een zeef met openingen van 0,125 mm. Eén en dezelfde voorbereikte batch cellulose wordt gebruikt gedurende de hele proef.

Vóór het bereiden van het mengsel wordt de poedervormige cellulose bij 105 °C tot constant gewicht gedroogd.

Indien in de oriënterende proef houtmeel wordt gebruikt, wordt het houtmeel van naaldhout gebruikt dat door een zeef met openingen van 1,6 mm valt; het gezeefde houtmeel wordt grondig gemengd en vervolgens vier uur bij 105 °C gedroogd in een laag van maximaal 25 mm dikte. Na afkoelen wordt het houtmeel in een luchtdicht vat dat zover mogelijk gevuld is, bewaard tot het ogenblik waarop het wordt gebruikt, zo mogelijk binnen 24 uur na het drogen.

1.6.1.3. Ontstekingsbron

Als ontstekingsbron dient de hete vlam van een gasbrander (minimale diameter 5 mm). Indien een andere ontstekingsbron wordt gebruikt (bij voorbeeld bij proeven in een inerte atmosfeer), moeten beschrijving, redenen en geschiktheid worden gerapporteerd.

1.6.2. Uitvoering van de test

Opmerking:

In verband met mogelijk explosiegevaar moeten mengsels van oxiderende stoffen en cellulose of houtmeel met de nodige voorzichtigheid worden behandeld.

1.6.2.1. Oriënterende proef

Twee gewichtsdelen gedroogde stof worden grondig gemengd met één gewichtsdeel cellulose of houtmeel. Van het mengsel wordt, bij voorbeeld met behulp van een glazen trechter waarvan de steel is dichtgestopt, zonder aandrukken een kegelvormig hoopje gemaakt met een basisdiameter van 3,5 cm en een hoogte van 2,5 cm.

Het hoopje wordt op een koude, onbrandbare, niet poreuze en slecht warmtegeleidende grondplaat geplaatst. De oriënterende proef moet worden uitgevoerd in een zuurkast zoals beschreven in 1.6.2.2.

De ontstekingsbron wordt in contact gebracht met het hoopje stof. De heftigheid en de duur van de reactie worden geobserveerd en geregistreerd.

De stof kan worden aangemerkt als oxiderend als de reactie heftig verloopt.

Zodra het resultaat aanleiding geeft tot enige twijfel, dient de hieronder beschreven volledige test te worden uitgevoerd.

1.6.2.2. *Volledig onderzoek*

Er worden mengsels van de oxiderende stof en de brandbare stof gemaakt, waarbij het gehalte oxiderende stof in stappen van 10 gewichtsprocenten oploopt van 10 tot 90 gewichtsprocenten. In grensgevallen moeten russenliggende mengverhoudingen worden bereid, zodat de maximale brandsnelheid nauwkeuriger kan worden bepaald.

Er wordt een rupsstof gevormd met behulp van een mal. Deze mal is van metaal, heeft een lengte van 250 mm en een driehoekige doorsnede met een hoogte van 10 mm en een basis van 20 mm. Aan weerszijden van de mal worden in de lengterichting twee metalen platen aangebracht die 2 mm boven de driehoekige doorsnede uitsteken (zie figuur). De mal wordt zonder aandrukken gevuld met een kleine overmaat van het mengsel. Na de mal eenmaal van een hoogte van 2 cm op een vast oppervlak te hebben laten vallen, wordt de overmaat mengsel met een schuingehouden blad wéggeveegd. De zijstroken worden verwijderd en het overblijvende poeder wordt met een rol glad gestreken. Ten slotte wordt bovenop de mal een vuurvaste, niet poreuze en slecht warmtegeleidende plaat gelegd, het geheel wordt omgekeerd en de mal verwijderd.

De rups wordt in de zuurkast geplaatst in een richting loodrecht op de richting van de trek.

De luchtsnelheid moet voldoende zijn om te verhinderen dat verbrandingsgassen naar de laboratoriumruimte ontsnappen; de luchtsnelheid mag gedurende de test niet veranderd worden. De apparatuur moet worden omgeven door een tochtscherm.

In verband met de hygroscopische eigenschappen van cellulose en sommige te onderzoeken stoffen moet de test zo snel mogelijk worden uitgevoerd.

Eén uiteinde van de rups wordt aangestoken door aanraking met de vlam.

De brandduur wordt gemeten over een lengte van 200 mm, nadat de reactiezone reeds een beginafstand van 30 mm heeft afgelegd.

De test wordt uitgevoerd met de referentiestof en vervolgens ten minste éénmaal met elk mengsel uit de reeks van de te onderzoeken stof en cellulose.

Indien een maximale brandsnelheid wordt waargenomen die aanzienlijk hoger is dan de maximale brandsnelheid van het referentiemengsel, kan de test worden gestaakt; zo niet, dan moet de test vijfmaal worden herhaald met de drie mengsels die de hoogste brandsnelheid opleverden.

Indien men vermoedt dat het resultaat vals positief is, moet de test herhaald worden met een inerte stof met een zelfde deeltjesgrootte, zoals kiezelgoer, in plaats van cellulose. Ook kan het mengsel te onderzoeken stof/cellulose, dat de grootste verbrandingssnelheid heeft, opnieuw getest worden in een inerte atmosfeer (< 2 % v/v zuurstofgehalte).

2. GEGEVENS

Om veiligheidsredenen moet de hoogste brandsnelheid — en niet de gemiddelde waarde — worden beschouwd als kenmerk voor de oxiderende eigenschappen van de stof.

De hoogste waarde van de brandsnelheid binnen een serie van zes metingen voor één bepaald mengsel geldt voor de beoordeling.

Maak een grafiek waarin de hoogste waarde van de brandsnelheid van ieder mengsel wordt uitgezet tegen de concentratie van de oxiderende stof in ieder mengsel; bepaal uit deze grafiek de maximale brandsnelheid.

De zes waarden van de brandsnelheid, in een serie van zes metingen op het mengsel met de hoogste brandsnelheid, mogen niet meer dan 10 % afwijken van hun rekenkundig gemiddelde; anders moeten de gebruikte methoden voor malen en mengen verbeterd worden.

Vergelijk de verkregen maximale brandsnelheid met de maximale brandsnelheid van het referentiemengsel (zie 1.3).

Als tests worden uitgevoerd in een inerte atmosfeer, moet de maximale reactiesnelheid worden vergeleken met die van het referentiemengsel in een inerte atmosfeer.

3. RAPPORTAGE

3.1. VERSLAG VAN DE PROEFNEMINGEN

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

- beschrijving, samenstelling, zuiverheid, vochtgehalte, enz. van de onderzochte stof;
- eventuele voorbehandeling van de onderzochte stof (bij voorbeeld malen, drogen, enz.)
- de in de onderzoeken gebruikte ontstekingsbron;
- de resultaten van de metingen;
- de wijze van reactie (bij voorbeeld een „flash verbranding” aan het oppervlak of een verbranding door de gehele massa, eventuele informatie met betrekking tot de verbrandingsprodukten, enz.);
- alle verdere opmerkingen die van belang zijn voor de interpretatie van de resultaten, inclusief een beschrijving van de heftigheid (vlammen, vonken, rook, smeulen, en dergelijke) en een schatting van de brandduur van de oriënterende proef, zowel voor de teststof als voor de referentiestof;
- de resultaten van proeven met een inerte stof, indien van toepassing;
- de resultaten van proeven in een inerte atmosfeer, indien van toepassing.

3.2. INTERPRETATIE VAN DE RESULTATEN

Een stof wordt aangemerkt als een oxiderende stof wanneer:

- (a) er in de oriënterende proef een heftige reactie optreedt;
- (b) in de volledige test de maximale brandsnelheid van de onderzochte mengsels groter is dan of gelijk is aan de maximale brandsnelheid van het referentiemengsel van cellulose en bariumnitraat.

Om vals positieve resultaten te vermijden, dient bij het verwerken van de resultaten ook rekening gehouden te worden met de resultaten verkregen bij het testen van stof gemengd met inert materiaal en/of in een inerte atmosfeer.

4. LITERATUUR

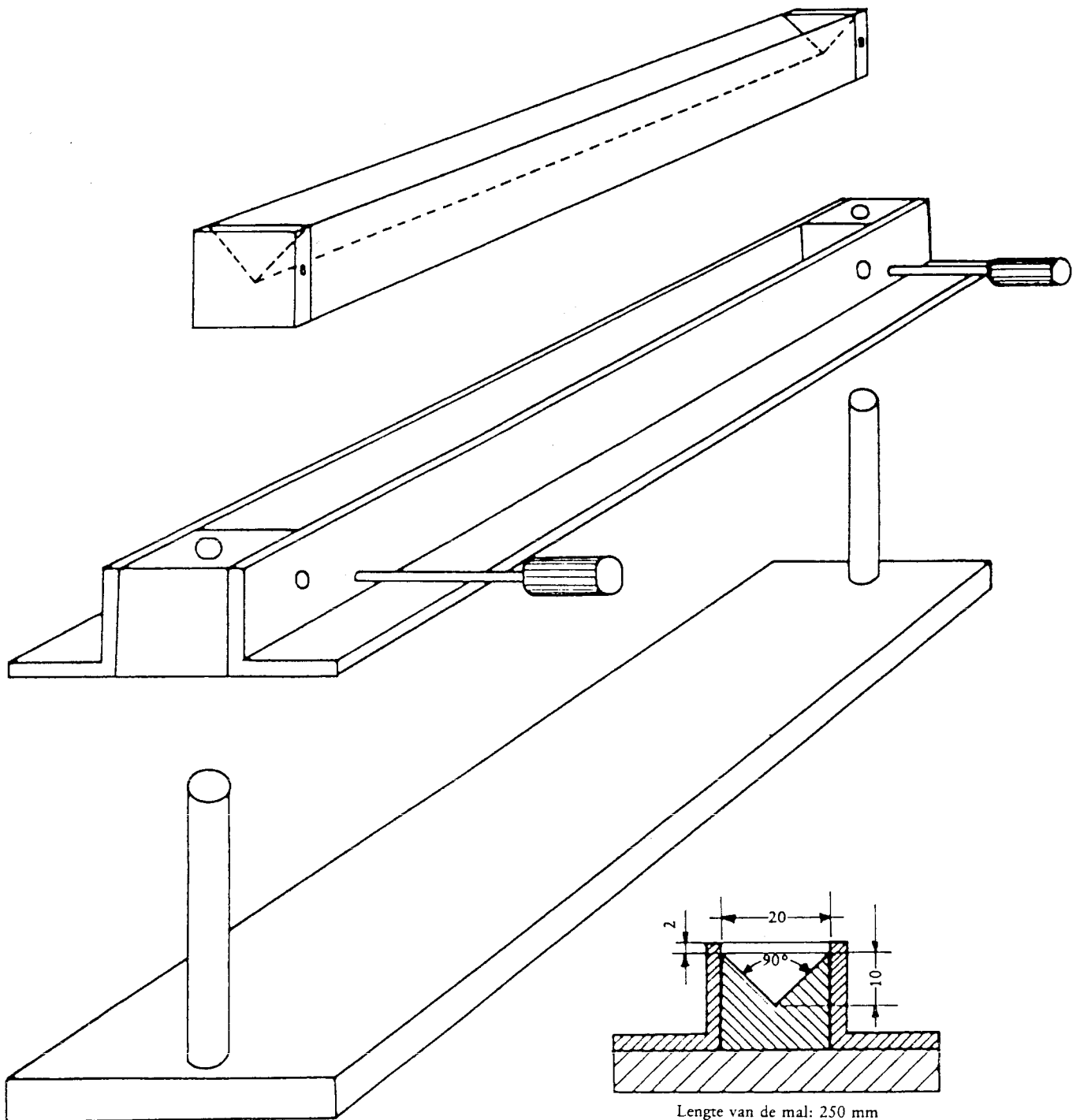
- (1) NF T 20-035 (Sept. 85). Chemical products for industrial use. Determination of the oxidizing properties of solids.

Aanhangsel

Figuur

Mal en toebehoren voor de bereiding van de rups

(Afmetingen in mm)



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 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 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:

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

waarbij

H_i = de hoogte van het detectorsignaal vanaf de basislijn bij het retentievolumen V_i

M_i = het molecuulgewicht van de polymeerfractie bij het retentievolumen 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 standards 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_p 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:

$$\begin{array}{ll} M_p < 2\,000 & M_w/M_n < 1,20 \\ 2\,000 \leq M_p \leq 10^6 & M_w/M_n < 1,05 \\ M_p > 10^6 & M_w/M_n < 1,20 \end{array}$$

(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 elutievlloeistof. 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 × 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 2µm.

Indien de oplossing onopgeloste deeltjes bevat, moet dit in het eindverslag worden vermeld aangezien deze door hoogmoleculaire bestanddelen kunnen ontstaan. Er moet aan 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 vervanderingen in de waargenomen molecuulgewichtsverdeling leiden. Het oplosmiddeltoevoersysteem moet voorzover 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 elutievloeistof 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:

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

waarbij:

- 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:

$$\frac{V_{eM_1} - V_{e(10M_1)}}{\text{oppervlak doorsnede van de kolom}} \geq 6,0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \right]$$

waarbij:

V_{eM_1} = het elutievolume voor polystyreen met molecuulgewicht M_1 ;

$V_{e(10M_1)}$ = het elutievolume voor polystyreen met een tien keer zo hoog molecuulgewicht.

De resolutie van het systeem wordt meestal als volgt gedefinieerd:

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

waarbij:

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

W_1 , W_2 = die 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 lichtverstrooiings- en viscositeitsdetectoren. Meestal wordt voor de detectie differentieële 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 viscositeitsdetectoren.

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_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 gemiddelde en het gewichtsgemiddelde molecuulgewicht worden 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

- Elutievlouistofreservoir, inert gas, ontgassing van de elutievlouistof, samenstelling van de elutievlouistof, 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 bepalingsmethode;
 - 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 aantalgemiddelde 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:

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 1 000 dalton.

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

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

waarbij:

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 standards 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 hydrodynamische 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 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:

$$\begin{array}{ll} M_p < 2\,000 & M_w/M_n < 1,20 \\ 2\,000 \leq M_p \leq 10^6 & M_w/M_n < 1,05 \\ M_p > 10^6 & M_w/M_n < 1,20 \end{array}$$

(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 elutievlloeistof. 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 × 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 poriëgrootte 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 $M < 1\ 000$ worden gecorrigeerd voor de bijdrage van niet polymeerspecifieke 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 voorzover 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 elutievloeistof 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:

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

waarbij:

- 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.

1.6.8. 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:

$$\frac{V_{eM_1} - V_{e(10M_1)}}{\text{oppervlak doorsnede van de kolom}} \geq 6,0 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2} \right]$$

waarbij:

- V_{eM_1} = het elutievolume voor polystyreen met molecuulgewicht M_1 ;
- $V_{e(10M_1)}$ = het elutievolume voor polystyreen met een tien keer zo hoog molecuulgewicht.

De resolutie van het systeem wordt meestal als volgt gedefinieerd:

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

waarbij:

- 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).

1.6.9. 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 lichtverstrooiings- en viscositeitsdetectoren. Meestal wordt voor de detectie differentieële 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 viscositeitsdetectoren.

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 1 000 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*

- Elutie-vloeistofreservoir, inert gas, ontgassing van de elutie-vloeistof, samenstelling van de elutie-vloeistof, 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-polymeerbestanddelen (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 onoplosbare 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:

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

waarbij

K = de refractometerconstante (in microvoltseconde/ml);

R = de respons van de PMM-standaard (in microvoltseconde);

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 = 2 937 891;

C = 1,07 mg/ml;

V = 0,1 ml;

$dn/dc = 9 \times 10^{-5}$ 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 emulsiopolymeren) 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 vergruisde monster voor de test is bewaard.

1.5.3. Procedure

In drie kolven met een glazenstop 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 schuld- 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 tweemaal 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 tweemaal 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 polymeerspecifiek 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 gechloreerde 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 totdat 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 mg C/l) en massa-eenheden per gewicht van het oorspronkelijke monster (meestal mg C/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 oorspronkelijke 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. **REFERENTIE**

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