

**4 FEBRUARI 2000. - Koninklijk besluit tot wijziging van het koninklijk besluit van 24 mei 1982 houdende reglementering van het in de handel brengen van stoffen die gevaarlijk kunnen zijn voor de mens of voor zijn leefmilieu**

**Bijlage III**

---

**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 vergruiste 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 NH<sub>3</sub>.

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 CO<sub>2</sub>, 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 Kunststoffergeugnissen für Prüfzwecke.

Gezien om te worden gevoegd bij Ons besluit van 4 februari 2000.

**ALBERT**  
**Van Koningswege :**

**De Minister van Consumentenzaken, Volksgezondheid en Leefmilieu,**  
**Mevr. M. AELVOET**

---

Voor vragen en/of opmerkingen over EMIS kunt u mailen naar [emis@vito.be](mailto:emis@vito.be)

Copyright © [VITO](http://www.vito.be) 06/04/2000

Ontwerp [EMIS](http://www.emis.vito.be).