

NORME  
INTERNATIONALE

**ISO**  
**4581**

Deuxième édition  
1994-08-01

---

---

**Plastiques — Copolymères  
styrène/acrylonitrile — Dosage de  
l'acrylonitrile monomère résiduel —  
Méthode par chromatographie en phase  
gazeuse**

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

*Plastics — Styrene/acrylonitrile copolymers — Determination of residual  
acrylonitrile monomer content — Gas chromatography method*

<https://standards.iteh.ai/en/standards/iso-4581-1994>  
3e108bbda19b/iso-4581-1994



Numéro de référence  
ISO 4581:1994(F)

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 4581 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 61, *Plastiques*, sous-comité SC 5, *Propriétés physicochimiques*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 4581:1987), dont l'annexe fait l'objet d'une révision technique.

L'annexe A fait partie intégrante de la présente Norme internationale.

© ISO 1994

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation  
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

# Plastiques — Copolymères styrène/acrylonitrile — Dosage de l'acrylonitrile monomère résiduel — Méthode par chromatographie en phase gazeuse

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode par chromatographie en phase gazeuse, pour le dosage de l'acrylonitrile monomère résiduel dans les copolymères styrène/acrylonitrile et dans leurs mélanges. Tenant compte du fait que la chromatographie en phase gazeuse offre une grande gamme de conditions expérimentales réalisables, la méthode prescrite dans la présente Norme internationale s'est avérée la plus pratique.

ISO 4581:1994

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3e108bbda19b/iso-4581-1994>

## 2 Référence normative

La norme suivante contient des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, l'édition indiquée était en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente de la norme indiquée ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 2561:1974, *Matières plastiques — Détermination du styrène monomère résiduel dans le polystyrène par chromatographie en phase gazeuse.*

## 3 Principe

Une prise d'essai est dissoute dans le diméthylformamide et un petit volume de la solution est injecté dans un chromatographe, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, pour séparer et détecter les composants volatils. Le solvant contient une quantité

connue de propionitrile ou d'acétonitrile en tant qu'étalon interne pour l'évaluation quantitative. Avec cette méthode, une basse limite de détection, de l'ordre de 3 parties par million (ppm) d'acrylonitrile dans le copolymère, peut être attendue. Pour obtenir une plus basse limite de détection, de l'ordre de 1 ppm, une méthode alternative est prescrite dans l'annexe A. Dans cette méthode, la prise d'essai est dissoute dans le carbonate de propanediol-1,2 et la solution est injectée dans un chromatographe équipé d'un détecteur thermoïonique à l'azote. La solution

interne: 2-7611-4716-8a97-

2-7611-4716-8a97-

## 4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue. Des précautions spéciales de sécurité doivent être observées lors de la manipulation des réactifs qui suivent, en particulier l'acrylonitrile.

**4.1 Diméthylformamide**, de pureté telle qu'aucun pic d'impuretés n'apparaisse à l'intérieur de l'intervalle des temps de rétention des substances à doser.

### 4.2 Propionitrile.

L'**acétonitrile** peut être utilisé comme étalon au lieu du propionitrile s'il a été prouvé que l'on obtient les mêmes résultats.

### 4.3 Acrylonitrile.

## 5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

**5.1 Chromatographe en phase gazeuse**, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un enregistreur.

### Conditions opératoires de la chromatographie en phase gazeuse

Colonne: Un tube en acier inoxydable ou en verre, de 1 m à 2 m de longueur et de 3 mm à 4 mm de diamètre intérieur est recommandé. La colonne doit être garnie avec du Porapak Q<sup>1)</sup> de dimension de particules de 50 mesh à 100 mesh. Afin d'empêcher la pénétration des composants non volatils de la solution d'essai dans la colonne, des moyens appropriés sont utilisés, tels que la garniture de verre interne de l'orifice d'injection, ou une pré-colonne de 5 cm de longueur ayant le même contenu et montée de façon à permettre un renouvellement fréquent.

La méthode de remplissage n'est pas spécifiée, mais doit être telle qu'un rendement de séparation satisfaisant de la colonne soit obtenu. La colonne doit être vieillie durant 24 h à 230 °C sous un flux de gaz. Des modifications dans les dimensions de la colonne sont permises uniquement s'il a été prouvé que l'on obtient les mêmes résultats.

Température de la colonne et de la pré-colonne (si applicable): isotherme de 160 °C à 180 °C.

Température de l'orifice d'injection: 200 °C à 230 °C.

Température du bloc de détection: 230 °C.

Gaz vecteur: hélium (ou azote) comme prescrit dans l'ISO 2561.

Débit du gaz vecteur: à ajuster de façon que le propionitrile soit élué en 5 min ou 10 min.

Détecteur: à ionisation de flamme dans lequel les débits des flux d'hydrogène et d'air sont ajustés pour donner

- une grande sensibilité de réponse;
- une relation linéaire entre la réponse et la concentration dans l'intervalle mesuré;
- seulement un effet insignifiant des petites variations dans les débits de flux gazeux sur la réponse et la sensibilité.

Vitesse recommandée de l'enregistreur: 1,0 cm/min ou 1,27 cm/min.

1) Porapak Q est une appellation commerciale d'un produit de Millipore Corporation. Cette information est donnée pour la commodité des utilisateurs de la présente Norme internationale et ne signifie pas que l'ISO approuve ce produit. Après accord entre les parties intéressées, d'autres produits d'égale performance peuvent être utilisés.

La cloison en caoutchouc de silicone de l'orifice d'injection doit avoir de chaque côté un joint de polytétrafluoréthylène de façon à éviter une attaque par le diméthylformamide. Si l'on dispose uniquement de cloisons n'ayant un joint protecteur que d'un seul côté, deux de ces cloisons doivent être utilisées. Il est nécessaire de remplacer fréquemment ces dernières.

**5.2 Microseringues**, de 1 µl à 1 µl de capacité.

**5.3 Balance analytique**, précise à 0,5 mg.

## 6 Préparation de l'échantillon pour essai

L'échantillon pour essai peut être prélevé dans un matériau sous forme de poudre, de granulés ou d'objet moulé. Les morceaux de grande dimension doivent être réduits en fragments suffisamment petits pour permettre la pesée d'une quantité d'échantillon aussi voisine que possible de 1,0 g. Cette réduction de dimension ne doit pas échauffer l'échantillon.

## 7 Mode opératoire

### 7.1 Préparation de la solution d'étalon interne

Transférer, à l'aide d'une pipette, exactement 1 ml de propionitrile (4.2) dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au trait repère avec du diméthylformamide (4.1), les deux réactifs ayant été conservés à 20 °C ± 1,0 °C. Transférer, à l'aide d'une pipette, exactement 5 ml de la solution ainsi obtenue dans une autre fiole jaugée de 100 ml et compléter au trait repère avec du diméthylformamide. Si nécessaire, diluer encore cette solution diluée avec du diméthylformamide selon la concentration de l'acrylonitrile dans l'échantillon de polymère, afin d'utiliser la même sensibilité du détecteur. Au cours de l'opération de dilution, maintenir les liquides à une température de 20 °C ± 1,0 °C.

### 7.2 Préparation de la solution d'essai

Peser, à 1 mg près, approximativement 1 g de l'échantillon pour essai de polymère et le transférer dans une fiole jaugée de 20 ml fermée avec un bouchon en verre rodé. Ajouter approximativement 15 ml de diméthylformamide (4.1). Après fermeture de la fiole jaugée, agiter si nécessaire pour permettre la dissolution. Après dissolution complète, ajouter, à l'aide d'une pipette, exactement 1 ml de la solution

d'étalon interne, préparée conformément à 7.1 et conservée à  $20\text{ °C} \pm 1,0\text{ °C}$ , puis compléter au trait repère avec du diméthylformamide. Conserver la solution pour être injectée dans le chromatographe en phase gazeuse.

### 7.3 Préparation des solutions d'acrylonitrile pour étalonnage

#### 7.3.1 Préparation de la solution étalon mère

Peser, à 1 mg près, 0,1 ml d'acrylonitrile (4.3) en même temps que la quantité adéquate de diméthylformamide (4.1) dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au trait repère avec du diméthylformamide qui a été conservé à  $20\text{ °C} \pm 0,1\text{ °C}$ . Transférer, à l'aide d'une pipette, exactement 10 ml de la solution ainsi obtenue dans une autre fiole jaugée de 100 ml et compléter au trait repère avec du diméthylformamide. Si nécessaire, transférer, à l'aide d'une pipette, exactement 20 ml de cette solution diluée dans une autre fiole jaugée de 100 ml et compléter au trait repère avec du diméthylformamide, pour la même raison que celle mentionnée en 7.1. Au cours de l'opération de dilution, maintenir la température du liquide à  $20\text{ °C} \pm 0,1\text{ °C}$ . Peser l'acrylonitrile, qui est très volatil, dans la quantité de diméthylformamide précédemment pesée afin de réduire sa pression de vapeur.

#### 7.3.2 Préparation des solutions d'étalonnage

Transférer un volume approprié de la solution d'acrylonitrile, préparée conformément à 7.3.1 et conservée à  $20\text{ °C} \pm 1,0\text{ °C}$ , dans une fiole jaugée de 20 ml, ajouter exactement 1 ml de la solution d'étalon interne (7.1) et compléter au trait repère avec du diméthylformamide (4.1). Les volumes appropriés de la solution d'acrylonitrile (7.3.1) qui suivent sont recommandés:

0,5 ml – 1,0 ml – 1,5 ml et 2,0 ml

Conserver les solutions pour être injectées dans le chromatographe en phase gazeuse.

### 7.4 Enregistrement du chromatogramme de la solution d'essai et de la solution d'étalonnage

Selon la sensibilité du chromatographe en phase gazeuse utilisé, injecter un volume convenable de la solution d'essai préparée conformément à 7.2 ou de la solution d'étalonnage préparée conformément à 7.3.

Le volume injecté ne constitue pas une donnée critique pour le calcul des résultats, mais il doit être identique pour la solution d'essai et la solution d'étalonnage correspondantes. Enregistrer les chromatogrammes d'étalonnage toujours avec les mêmes sensibilités, pour les pics du composant à doser et de l'étalon interne, que celles utilisées pour les chromatogrammes respectifs de l'échantillon.

Développer le chromatogramme jusqu'à élution complète de l'acrylonitrile et de l'étalon interne, mais ne pas aller jusqu'à l'apparition de la pente initiale du pic du diméthylformamide. Nettoyer ensuite la colonne au flux de gaz vecteur (dans cette méthode, il ne faut pas d'inversion de flux) jusqu'à rétablissement de la ligne de base normale.

### 7.5 Évaluation des pics du chromatogramme

Les temps de rétention de l'acrylonitrile et du propionitrile doivent être connus, au moins relativement les uns par rapport aux autres. Les valeurs dépendent de la longueur de la colonne, de la température de la colonne et d'autres paramètres, et elles varient selon la masse volumique de la charge de la colonne et l'âge de la colonne.

Les aires des pics de l'acrylonitrile et du propionitrile sont déterminées comme suit:

a) intégration électronique,

ou

b) estimation de l'aire en se basant sur l'équation

aire (A) = hauteur du pic × largeur à mi-hauteur (voir ISO 2561),

ou

c) planimétrie.

L'usage de la méthode b) est recommandé seulement pour les pics dont la ligne de base est horizontale et ayant une forme aussi proche que possible d'un triangle isocèle, de façon à minimiser l'imprécision de la mesure. Il a été démontré que cette méthode est appropriée pour le mode opératoire analytique décrit dans la présente Norme internationale. Pour des dosages de routine, les mesures de hauteur de pic des chromatogrammes de l'échantillon et de l'étalon seront suffisantes. La méthode retenue pour l'évaluation des pics doit être identique pour les pics correspondant à la solution d'essai et aux solutions d'étalonnage.

## 8 Expression des résultats

### 8.1 Calcul des résultats à partir d'une courbe d'étalonnage

Si plusieurs solutions d'étalonnage de concentrations d'acrylonitrile différentes sont disponibles, tracer la courbe des rapports  $A'_a/A'_s$  en fonction des concentrations correspondantes, en milligrammes par millilitre;

Avec les rapports correspondants, déterminés à partir de la solution d'essai,  $A_a/A_s$ , lire la concentration d'acrylonitrile dans la solution d'essai  $c_a$  sur la courbe d'étalonnage. Calculer la teneur en acrylonitrile de l'échantillon de polymère  $P_a$ , exprimée en parties par million (ppm) en masse, à partir de  $c_a$  à l'aide de l'équation

$$P_a = \frac{2c_a}{m_p} \times 10^4 \quad \dots (1)$$

où

$A'_a$  est l'aire du pic de l'acrylonitrile dans la solution d'étalonnage;

$A'_s$  est l'aire du pic de l'étalon interne (propionitrile) dans la solution d'étalonnage;

$A_a$  est l'aire du pic de l'acrylonitrile dans la solution d'essai;

$A_s$  est l'aire du pic de l'étalon interne (propionitrile) dans la solution d'essai;

$c_a$  est la concentration, en milligrammes par millilitre, de l'acrylonitrile dans la solution d'essai;

$m_p$  est la masse, en grammes, de la prise d'essai;

$P_a$  est la teneur en acrylonitrile, exprimée en parties par million en masse (abréviation ppm), de l'échantillon de polymère.

Pour des dosages de routine, les hauteurs des pics peuvent être utilisées au lieu des aires des pics  $A'_a$ ,  $A'_s$ ,  $A_a$  et  $A_s$ , s'il a été vérifié que cela conduit aux mêmes résultats.

### 8.2 Calcul des résultats à partir d'un seul point d'étalonnage

Lorsqu'il existe une relation linéaire entre les aires des pics et les concentrations respectives de l'acrylonitrile,  $P_a$  peut être calculée comme suit:

$$P_a = \frac{m'_a(A_a/A_s)}{m_p(A'_a/A'_s)} \times 10^3 \quad \dots (2)$$

où

$A'_a$ ,  $A'_s$ ,  $A_a$ ,  $A_s$ ,  $m_p$  et  $P_a$  ont les mêmes significations qu'en 8.1;

$m'_a$  est la masse, en milligrammes, d'acrylonitrile contenue dans 20 ml de la solution d'étalonnage (voir 7.3).

### 8.3 Précision de la mesure et sensibilité

La dispersion des résultats, lors de mesures répétées de la concentration de l'acrylonitrile dans un étalon, ne doit pas être supérieure à  $\pm 20\%$  du résultat moyen ou 5 ppm en valeur absolue, selon la plus grande des deux valeurs. Une basse limite de détection de l'ordre de 3 ppm peut être attendue de la méthode.

## 9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- référence à la présente Norme internationale;
- tous renseignements nécessaires à l'identification du polymère soumis à l'essai;
- toute différence de l'appareil de chromatographie en phase gazeuse et du mode opératoire avec l'appareil normalisé à détecteur d'ionisation de flamme et le mode opératoire prescrit dans le corps de la présente Norme internationale, en particulier si la méthode décrite dans l'annexe A de la présente Norme internationale a été appliquée;
- teneur en acrylonitrile monomère de l'échantillon de polymère, exprimée en parties par million (ppm) en masse et arrondie au nombre entier le plus proche;
- limite d'erreur telle qu'elle est déterminée de la dispersion des résultats (voir 8.3).

## Annexe A (normative)

### Méthode de détermination des teneurs inférieures à 3 ppm par chromatographie gazeuse «méthode headspace», au moyen d'un détecteur thermoïonique à l'azote

#### A.1 Généralités

Pour des raisons toxicologiques, les copolymères d'acrylonitrile doivent contenir la plus petite quantité possible d'acrylonitrile monomère résiduel. Dans certains cas, il peut donc être nécessaire que la méthode analytique soit caractérisée par une limite de détection inférieure à 3 ppm. Lorsque tel est le cas, la méthode prescrite dans la présente annexe peut être utilisée<sup>2)</sup>, sa limite inférieure de détection étant présumée comprise entre 0,3 ppm et 0,4 ppm. En ce qui concerne le principe sur lequel cette méthode est fondée, voir article 3.

#### A.2 Réactifs

Eu égard aux précautions à prendre en matière de pureté et de sécurité, voir article 4.

**A.2.1 Carbonate de propanediol-1,2 (PC)**, dont le point de distillation est compris entre 241 °C et 243 °C.

**A.2.2 Propionitrile.**

**A.2.3 Acrylonitrile.**

**A.2.4 Polymère de référence**, à savoir un polymère sous forme de poudre, de granulés ou de petits fragments, débarrassé de l'acrylonitrile monomère par traitement thermique dans une étuve de séchage à vide maintenue à 100 °C durant environ 5 jours.

#### A.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

**A.3.1 Chromatographe en phase gazeuse**, équipé d'un détecteur thermoïonique à l'azote, d'un orifice d'injection chauffé et/ou d'un dispositif d'admission automatique de l'échantillon en phase vapeur.

#### Conditions opératoires de la chromatographie en phase gazeuse

Colonne: Un tube en acier inoxydable, de 4 m de longueur et 2,5 mm de diamètre intérieur, contenant une matière de remplissage constituée de 15 % de polyéthylène-glycol (masse moléculaire relative 1 500) sur du kieselguhr ayant une grosseur de particules de 50 mesh à 75 mesh. D'autres matières de remplissage de colonne d'égale aptitude à l'emploi peuvent être utilisées.

Température de la colonne: 70 °C, isotherme.

Température de l'orifice d'injection: 140 °C.

Température du bloc de détection: 140 °C.

Gaz vecteur: hélium.

Débit du gaz vecteur à une pression de 1,0 atm: 25 ml/min, à ajuster afin d'optimiser l'allure du pic de manière compatible avec une analyse rapide. Dans ces conditions, le temps de rétention de l'acrylonitrile est d'environ 340 s et celui du propionitrile d'environ 420 s.

Détecteur thermoïonique à l'azote, dont les réglages du débit d'air (à une pression de 1,5 atm), du débit d'hydrogène (à une pression de 2,0 atm) et de l'alimentation en énergie doivent permettre d'obtenir un maximum de sensibilité avec un minimum de bruit.

Pour optimiser le signal délivré par le détecteur thermoïonique, il est nécessaire de respecter les instructions du fournisseur. La sensibilité du détecteur décroît à mesure qu'augmentent les quantités de substance qui le traversent. De ce fait, le choix des

2) La méthode est tirée de la 39e Communication du Bureau fédéral de la santé pour la recherche sur les plastiques. Bundesgesundheitsblatt, 20, 162 (1977).

solvants appropriés se limite à ceux qui sont faiblement volatils. La perle du détecteur, composée de sel, de métal alcalin, doit être remplacée dès que le rapport signal/bruit devient inférieur à 2,5 pour une teneur en acrylonitrile de 0,5 ppm dans le polymère.

Conditions d'échantillonnage automatique, par exemple:

Température du dispositif d'échantillonnage: 140 °C

Température du bain thermostaté: 70 °C

Durée d'équilibrage thermostatique: 16 h (c'est-à-dire pendant la nuit)

Durée d'échantillonnage<sup>3)</sup>: 5 s

Temps de purge<sup>3)</sup>: 30 s

Intervalle de réglage<sup>3)</sup>: 30 s

**A.3.2 Flacons d'échantillonnage**, avec cloison (du type butyl) et capsules à sertir en aluminium, de 25 ml de capacité en cas d'échantillonnage automatique et de 50 ml de capacité en cas d'échantillonnage manuel.

**A.3.3 Sertisseuse et décapsuleuse** pour les capsules à sertir.

**A.3.4 Microseringues**, de 10 µl de capacité (avec trait repère tous les 0,1 µl).

**A.3.5 Seringue pour prélèvement de gaz**, de 1 ml de capacité (en cas d'échantillonnage manuel).

**A.3.6 Semi-microbalance**, permettant de peser à 0,01 mg près.

## A.4 Préparation de l'échantillon pour essai

Le présent article correspond à l'article 6 et s'applique à la fois à l'échantillon de polymère et au polymère de référence (A.2.4). La masse d'échantillon nécessaire est d'environ 0,5 g.

## A.5 Mode opératoire

### A.5.1 Préparation de la solution d'étalon interne

Sur la semi-microbalance (A.3.6), peser environ 50 mg de propionitrile (A.2.2) et les transférer dans

une fiole jaugée à un trait de 50 ml. Compléter au trait repère avec le PC (A.2.1). À l'aide d'une pipette, transférer exactement 10 ml de la solution ainsi obtenue dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au volume avec le PC (A.2.1).

### A.5.2 Préparation de la solution mère d'acrylonitrile et de la solution d'étalonnage

Peser, à 5 mg près, environ 1,5 g d'acrylonitrile (A.2.3) et le transférer dans une fiole jaugée de 50 ml partiellement remplie de PC (A.2.1), puis compléter au volume. Pour l'étalonnage, diluer cette solution mère avec le PC dans un rapport de volume tel que 5 µl de la solution d'étalonnage définitive contienne une quantité d'acrylonitrile équivalant à environ celle supposée dans l'échantillon de polymère.

### A.5.3 Préparation de la solution d'essai de référence pour étalonnage

Peser, à 0,2 mg près, environ 0,5 g de polymère de référence exempt de monomère (A.2.4) dans un flacon d'échantillonnage de 25 ml ou 50 ml (A.3.2). À l'aide d'une pipette, ajouter 5 ml de PC (A.2.1) ou 5 ml de solution d'étalon interne préparée conformément à A.5.1. Fermer le flacon avec une capsule à sertir et injecter 5 µl de solution d'étalonnage préparée conformément à A.5.2, au moyen de la microseringue de 10 µl (A.3.4).

Pendant l'injection de la solution d'étalonnage d'acrylonitrile, la pointe de l'aiguille de la seringue doit être plongée dans le PC ou dans la solution d'étalon interne pour éviter de vider la solution d'étalonnage d'acrylonitrile lors du retrait de l'aiguille hors de la cloison.

### A.5.4 Préparation d'une solution d'essai à la concentration zéro

Dissoudre le polymère de référence exempt de monomère (A.2.4) dans un flacon d'échantillonnage de 25 ml ou 50 ml dans du PC (A.2.1) ou dans la solution d'étalon interne (A.5.1) en procédant exactement conformément à A.5.3, sans toutefois injecter la solution d'étalonnage d'acrylonitrile dans le flacon fermé.

### A.5.5 Préparation de la solution d'essai de polymère pour le dosage de l'acrylonitrile

Peser, à 0,2 mg près, environ 0,5 g d'échantillon de polymère dans un flacon d'échantillonnage de 25 ml

3) Ces réglages peuvent varier en fonction du type d'instrument utilisé.



ou 50 ml (A.3.2). À l'aide d'une pipette, ajouter 5 ml de PC (A.2.1) ou de solution d'étalon interne préparée conformément à A.5.1. Fermer le flacon avec une capsule à sertir.

### A.5.6 Préparation d'un échantillon témoin de solvant

À l'aide d'une pipette, transférer 5 ml de PC (A.2.1) ou de 5 ml de solution d'étalon interne préparée conformément à A.5.1 dans un flacon d'échantillonnage de 25 ml ou 50 ml (A.3.2). Fermer le flacon avec une capsule à sertir.

### A.5.7 Enregistrement du chromatogramme des solutions

Conserver les flacons d'échantillonnage contenant la solution d'essai (voir A.5.5), la solution d'essai de référence pour étalonnage (voir A.5.3), la solution d'essai à la concentration zéro (voir A.5.4), et l'échantillon témoin de solvant (voir A.5.6) durant 16 h à 70 °C, soit dans un bain thermostaté (en cas d'échantillonnage automatique), soit dans une étuve (en cas d'échantillonnage manuel). Un exemple des réglages du dispositif d'échantillonnage automatique est donné en A.3.1. Après conditionnement, extraire 1 ml de phase vapeur des flacons par introduction d'une aiguille à travers la cloison, puis le transférer dans le chromatographe en phase gazeuse (A.3.1). Si l'on opère manuellement, l'échantillon de phase vapeur est extrait au moyen de la seringue pour prélèvement de gaz (A.3.5), puis injecté dans le chromatographe en phase gazeuse.

Étant donné la perte de sensibilité du détecteur thermoionique avec le temps, les chromatogrammes de la solution d'essai à la concentration zéro (voir A.5.4) et de l'échantillon témoin de solvant (voir A.5.6) sont enregistrés avant et après une série de 5 à 10 solutions d'échantillon de référence (voir A.5.3) lors de l'établissement des valeurs ou des courbes d'étalonnage.

### A.5.8 Évaluation des pics du chromatogramme

Dans le cadre de cette méthode, on mesure la hauteur des pics en millimètres, au lieu de leur aire.

## A.6 Expression des résultats

### A.6.1 Calcul des résultats à partir d'une courbe d'étalonnage

Si l'on dispose de plusieurs solutions d'étalonnage (voir A.5.3) ayant différentes concentrations d'acrylonitrile, tracer une courbe d'étalonnage en portant les hauteurs de pic de l'acrylonitrile  $h'_a$ , en millimètres, en fonction des quantités d'acrylonitrile  $n'_a$ , en microgrammes, sur une échelle bilogarithmique. À partir de la courbe d'étalonnage et de la hauteur du pic  $h_a$ , en millimètres de la solution d'essai de polymère (voir A.5.5), relever la quantité d'acrylonitrile  $n_a$ , en microgrammes, contenue dans l'échantillon de polymère. En procédant de la même façon, déterminer à partir de la hauteur du pic de l'acrylonitrile,  $h''_a$ , en millimètres, de l'échantillon témoin de solvant (voir A.5.6), la quantité d'acrylonitrile  $n''_a$  contenue dans le solvant. Calculer la teneur en acrylonitrile  $w_a$ , exprimée en parties par million (ppm) en masse, de l'échantillon de polymère à l'aide de l'équation

$$w_a = \frac{n_a - n''_a}{m_p} \quad \dots (A.1)$$

où  $m_p$  est la masse, en grammes, de l'échantillon de polymère pesée en A.5.5.

Pour ce calcul, l'utilisation d'un étalon interne n'est pas nécessaire. Normalement, l'étalon interne est uniquement utilisé lorsqu'il n'existe pas de relation linéaire entre la quantité d'acrylonitrile dans l'échantillon et sa hauteur de pic.

#### Symboles utilisés

$h'_a$	est la hauteur du pic, en millimètres, de l'acrylonitrile dans la solution d'étalonnage préparée conformément à A.5.3;
$h_a$	est la hauteur du pic, en millimètres, de l'acrylonitrile dans la solution d'essai préparée conformément à A.5.5;
$h''_a$	est la hauteur du pic, en millimètres, de l'acrylonitrile dans l'échantillon témoin de solvant préparé conformément à A.5.6;
$n'_a$	est la quantité totale, en microgrammes, d'acrylonitrile dans une prise d'essai de la solution d'essai de référence pour étalonnage, préparée conformément à A.5.3 en faisant varier les quantités d'acrylonitrile ajoutées, y compris les faibles quantités d'acrylonitrile contenues dans la solution d'essai à la concentration zéro et mesurées séparément;