Norme internationale ISO 4645

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION•МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ•ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Caoutchouc et produits en caoutchouc — Guide d'identification des agents de protection — Méthodes par chromatographie en couche mince

Rubber and rubber products — Guide to the identification of antidegradants — Thin layer chromatographic methods

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Première édition — 1984-11-01

ISO 4645:1984
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c9d1fba6-9112-4daa-89da-3543394680d1/iso-4645-1984

CDU 678.4 : 543.544 : 678.048 **Réf. nº : ISO 4645-1984 (F)**

Descripteurs : caoutchouc, produit en caoutchouc, analyse chimique, dosage, stabilisateur chimique, antioxydant, méthode chromatographique.

Prix basé sur 6 pages

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 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.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

La Norme internationale ISO 4645 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*.

ISO 4645:1984
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c9d1fba6-9112-4daa-89da-3543394680d1/iso-4645-1984

© **Organisation internationale de normalisation, 1984** ●

Imprimé en Suisse

Caoutchouc et produits en caoutchouc — Guide d'identification des agents de protection — Méthodes par chromatographie en couche mince

1 Objet et domaine d'application

1.1 La présente Norme internationale décrit deux méthodes de détection et d'identification, par chromatographie en couche mince, des agents de protection (antioxydants, antiozones et stabilisants), qui peuvent être présents dans le caoutchouc brut, les mélanges de caoutchouc non vulcanisés ou les produits à base de caoutchouc.

La méthode A est une méthode simplifiée, basée sur un système à un seul solvant, qui prévoit l'identification des produits connus et peut être utilisée pour contrôler la présence ou l'absence d'un agent de protection particulier qui devrait être présent dans le mélange.

La méthode B est une méthode plus détaillée, utilisant des solvants et des agents de pulvérisation supplémentaires, qui permet un plus haut degré de séparation des taches et peut donc être utilisée pour déceler et identifier un agent de protection inconnu.

1.2 Les agents de protection auxquels ces méthodes sont applicables comprennent les phosphites de polyakylphénol, les bisphénols substitués, les amines secondaires, les crésols substitués et les *p*-phénylènediamines substituées. Il est possible de rechercher d'autres types d'agents de protection pour autant que les conditions indiquées en 11.1 soient remplies.

2 Référence

ISO 1407, *Caoutchouc — Détermination de l'extrait par les solvants.*

3 Principe

Extraction des agents de protection du caoutchouc au moyen d'un solvant. Évaporation du solvant d'origine, application d'une solution d'extrait sec telle qu'une goutte, sur une plaque chromatographique en couche mince, évaporation du second solvant et développement de la plaque dans un solvant approprié. En présence d'huiles de dilution, élimination de l'huile soit par chromatographie sur colonne de l'extrait avant l'achèvement de l'évaporation du solvant d'origine, soit par développement de la plaque par l'éther de pétrole avant le développement normal dans un solvant approprié. Identification de l'agent de protection inconnu par comparaison de ses chromatogrammes avec les chromatogrammes de référence.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

AVERTISSEMENT — L'emploi de hottes est obligatoire pour la manipulation des solvants volatils et toxiques. Les précautions d'hygiène et de sécurité reconnues doivent être observées lors de l'emploi de tout solvant ou produit chimique mentionné dans la présente Norme internationale.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 4645:1984
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a9d1ba6-9112-4dba-8906-3543394680d1/iso-4645-1984

4.1 Adsorbant pour plaque : gel de silice, granulométrie de 2 à 50 µm, avec ou sans sulfate de calcium comme liant.[1)]

Un gel de silice contenant un indicateur fluorescent est utile dans de nombreux cas pour permettre d'observer les taches, à la lumière ultraviolette, avant pulvérisation.

4.2 Adsorbant pour colonne : gel de silice, pour passer dans un tamis d'une ouverture de 200 à 600 µm[1)], activé par séchage

— soit durant au moins 2 h à 110 °C, si le produit est sec après ce délai,

— soit durant une nuit (environ 16 h à 110 °C) par raison de commodité.

4.3 Solvants :

4.3.1 Méthanol.

4.3.2 Acétone.

4.3.3 Éthanol, anhydre.

4.3.4 Propanol-2.

1) Un matériau convenable est disponible dans le commerce. Des détails peuvent être obtenus auprès du secrétariat de l'ISO/TC 45 (BSI) ou du Secrétariat central de l'ISO.

4.3.5 Éther de pétrole, intervalle de distillation entre 35 et 60 °C.

4.3.6 Dichlorométhane.

4.3.7 Toluène.

4.3.8 Acétate d'éthyle.

4.3.9 *n*-Hexane.

4.3.10 *n*-Heptane.

4.3.11 Cyclohexane.

4.3.12 Diéthylamine.

4.3.13 Hydroxyde d'ammonium, solution à 28 à 30 % (m/m) de NH_3 (ϱ = 0,9 Mg/m^3).

4.3.14 Acétonitrile.

4.4 Solvants de développement de la coloration:

4.4.1 Pour la méthode A: 90 parties en volume du *n*-heptane (4.3.10) et 10 parties en volume de l'acétate d'éthyle (4.3.8).

4.4.2 Pour la méthode B:

4.4.2.1 Toluène.

4.4.2.2 95 parties en volume du toluène (4.3.7) et 5 parties en volume de l'acétate d'éthyle (4.3.8).

4.4.2.3 75 parties en volume du cyclohexane (4.3.11) et 25 parties en volume de la diéthylamine (4.3.12).

4.4.2.4 50 parties en volume du toluène (4.3.7) et 50 parties en volume du *n*-heptane (4.3.10).

4.4.3 Autres solvants du développement qui peuvent s'avérer utiles pour des problèmes particuliers:

4.4.3.1 100 parties en volume du toluène (4.3.7), 10 parties en volume de l'acétone (4.3.2) et 0,2 partie en volume de la solution d'hydroxyde d'ammonium (4.3.13).

4.5 Réactifs de pulvérisation:

La plupart des réactifs de pulvérisation ci-après conviennent indifféremment pour le développement de la coloration à la fois des amines et des phénols. Les suggestions suivantes donnent une base à partir de laquelle une expertise analytique peut être développée.

4.5.1 Pour le développement de la coloration des amines:

4.5.1.1 Acide sulfanilique diazoté.

Dissoudre 1 g d'acide sulfanilique et 1 g de nitrite de potassium dans 200 cm^3 de solution d'acide chlorhydrique, c(HCl) = 1 mol/dm^3 [1]. Préparer chaque jour une nouvelle solution.

4.5.1.2 Peroxyde de benzoyle, solution à 40 g dans un 1 dm^3 du toluène (4.3.7).

AVERTISSEMENT — Le peroxyde de benzoyle est un oxydant puissant qui peut exploser spontanément.

4.5.1.3 Nitrate de bismuth, solution.

Dissoudre 7,5 g de nitrate de bismuth anhydre dans un mélange de 1 cm^3 d'acide nitrique concentré et de 150 cm^3 d'eau.

4.5.1.4 Tétracyanoéthylène (Éthènetétracarbonitrile), solution saturée dans le dichlorométhane (4.3.6).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 4645:1984
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c9a1fa6-a012-4ddc-89da-3543394680d1/iso-4645-1984

4.5.2 Pour le développement de la coloration des phénols:

4.5.2.1 Après avoir utilisé le réactif spécifié en 4.5.1.1, pulvériser par dessus une solution d'**hydroxyde de sodium**, c(NaOH) = 1 mol/dm^3.

4.5.2.2 Fluoroborate de *p*-nitrophényldiazonium, solution à 1 % (m/m) dans le méthanol (4.3.1), contenant 0,5 % (m/m) d'acide chlorhydrique.

4.5.2.3 Dichloro-2,6 quinonechlorimide (Réactif de Gibb) ou **dibromo-2,6 quinonechlorimide**, solution à 0,1 % (m/m) dans le méthanol (4.3.1).

4.5.2.4 Liquide de pulvérisation tampon, pour utilisation avec le réactif 4.5.2.3. Dissoudre 23,4 g de tétraborate de sodium décahydraté et 3,3 g d'hydroxyde de sodium dans 1 dm^3 d'eau.

4.5.2.5 Réactif de Tollen.

Mélanger 0,5 cm^3 de solution de nitrate d'argent à 5 % (m/m) et 2 gouttes de solution d'hydroxyde de sodium, c(NaOH) = 2 mol/dm^3. Dissoudre le précipité dans aussi peu que possible d'une solution d'hydroxyde d'ammonium à 2 % (m/m), puis ajouter un égal volume de solution d'éthanol à 96 % (V/V).

AVERTISSEMENT — Préparer ce réactif immédiatement avant son utilisation et ne pas le conserver plus de 12 h.

1) Jusqu'à présent désignée «solution 1 M ou 1 N».

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et le matériel suivant:

5.1 Plaques de verre, appropriées et de dimensions adéquates, par exemple 200 mm × 200 mm.

5.2 Système permettant d'étaler une couche d'enduction de 250 à 300 µm d'épaisseur sur les plaques de verre (5.1).

5.3 Plaques pré-enduites d'une couche de gel de silice de 250 à 300 µm d'épaisseur.

On peut utiliser ces plaques au lieu de préparer spécialement des plaques (voir 6.2). On peut aussi utiliser des plaques comportant déjà un film pré-enduit avec couches d'enduction plus minces, pourvu que ces plaques permettent une bonne séparation des mélanges énumérés en 11.3.

5.4 Étuve, réglable à 100 ± 5 °C.

5.5 Dessiccateur ou **enceinte de séchage**, pour conserver les plaques à une humidité définie.

5.6 Micropipettes, de capacités 2, 5 et 10 mm³.[1)]

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

5.7 Cuves de développement chromatographique, assez grandes pour contenir les plaques (5.1), par exemple de dimensions 250 mm × 250 mm × 70 mm ou 320 mm × 240 mm × 110 mm. Les petites cuves de type « sandwich » ne sont pas recommandées, car elles ne permettent pas une bonne circulation des vapeurs de solvant entre la paroi de la cuve et la plaque échantillon.

ISO 4645:1984
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c9d1f8ce-9112-4dbe-89da-3512224f69d1/iso-4645-1984

5.8 Appareil à extraction, tel qu'il est décrit dans l'ISO 1407.

5.9 Évaporateur rotatif à vide (facultatif — voir 7.3).

5.10 Colonnes courtes pour chromatographie liquide-solide.

Les articles suivants donnent satisfaction:

5.10.1 Corps de seringue hypodermique, de 5 cm³, muni d'une aiguille d'environ 35 mm de longueur et de 1,25 mm de diamètre.

5.10.2 Tubes en verre, de 120 mm de longueur et de 10 à 12 mm de diamètre, contenant environ 5 cm³ de gel de silice.

5.11 Appareillage de pulvérisation.

5.12 Cache de réserve, pour la vaporisation de parties de plaques (facultatif — voir 8.5.1).

1) Jusqu'à présent exprimées en « µl ».

6 Préparation de la cuve de développement et des plaques

6.1 Préparation de la cuve de développement

Verser environ 200 cm³ du solvant de développement (4.4.1 ou 4.4.2) dans une cuve (5.7), brasser, couvrir et laisser reposer durant environ 15 min avant l'emploi.

On peut réutiliser la cuve en brassant et en laissant reposer de nouveau, tant que la composition du solvant demeure constante.

6.2 Préparation des plaques

6.2.1 Préparer les plaques en faisant une pâte comportant 2 parties d'eau et une partie du gel de silice (4.1). Laisser reposer, et remuer doucement de temps en temps, en évitant la formation de bulles d'air, jusqu'à ce que le mélange ait épaissi légèrement. Étaler la pâte régulièrement sur les plaques de verre (5.1) en utilisant le système d'étalement (5.2). L'épaisseur de la couche doit être de 250 à 300 µm. Laisser les plaques reposer à la température ambiante pour faire prendre le gel de silice. Sécher complètement et activer le gel de silice en plaçant les plaques dans l'étuve (5.4) réglée à 100 ± 5 °C et en les y laissant séjourner au moins 2 h ou, si nécessaire, une nuit (environ 16 h).

6.2.2 Les plaques peuvent être conservées dans un dessiccateur sur gel de silice. Les plaques inutilisées doivent être réactivées au bout de 4 jours.

6.2.3 Avant d'utiliser une plaque, des « couloirs » d'environ 20 mm de largeur peuvent être tracés en l'entaillant à l'aide d'un canif ou d'une pointe à tracer, mais ce procédé doit être évité si les effets de bords endommagent le chromatogramme.

6.2.4 On peut déposer le produit sur les plaques encore chaudes, si l'on a la certitude qu'il ne se produit aucune décomposition de l'agent de protection.

En procédant ainsi, on obtient parfois des taches plus compactes, mais on a remarqué que la reproductibilité est meilleure lorsque le produit est déposé sur les plaques à température ambiante.

6.3 Préparation des plaques pré-enduites

Si l'on utilise des plaques pré-enduites, suivre les instructions du fabricant pour le conditionnement des plaques.

7 Préparation de la prise d'essai

7.1 Passer les échantillons dans une calandre de laboratoire dont les rouleaux sont bien serrés et faire tourner à vitesses égales, ou les couper en très petits morceaux (longueur des bords < 2 mm) et en mettre 2 à 5 g entre deux feuilles de papier

filtre. Introduire l'ensemble dans l'appareil à extraction (5.8) et extraire par un solvant approprié, comme spécifié dans l'ISO 1407, durant 4 h, la prise d'essai étant dans la coupelle à extraction, ou durant 1 à 2 h, le caoutchouc étant immergé dans le solvant.

D'autres procédés d'extraction donnent également satisfaction, par exemple ceux qui consistent à agiter dans le dichlorométhane (vulcanisats seulement) à la température ambiante durant un court intervalle de temps, ou à laisser séjourner une nuit dans le propanol-2 (4.3.4) ou l'acétonitrile (4.3.14).

7.2 En même temps que l'extraction, effectuer un essai de «screening» préliminaire, si nécessaire, comme décrit dans l'annexe.

7.3 Évaporer l'extrait (7.1) dans un bécher placé sur une plaque chauffante, à 50 °C au maximum, en utilisant un courant d'azote pour aider l'évaporation à la fin de l'opération. Si l'on dispose d'un évaporateur rotatif à vide (5.9), il est bon de l'utiliser. Lorsqu'il reste environ 1 cm^3 de solution, examiner en regardant simplement à l'œil nu s'il y a de l'huile de dilution. Si tel est le cas, procéder comme indiqué de 7.4 à 7.7. S'il n'y a pas d'huile de dilution, évaporer l'extrait jusqu'à siccité en utilisant un chauffage doux (à 50 °C au maximum) sous un courant d'azote. Dissoudre l'extrait sec dans 0,5 à 1,0 cm^3 du dichlorométhane (4.3.6) avec un chauffage doux pour obtenir une solution claire, et déposer directement les gouttes sur la plaque de chromatographe en couche mince comme décrit dans le chapitre 8.

NOTE — De petites quantités d'alcool résiduel peuvent changer les mobilités des taches (valeurs de R_f).

7.4 Préparer une colonne de gel de silice avec du gel de silice activé (4.2), en bouchant la partie inférieure de la colonne (5.10) avec de la laine de verre et en la remplissant immédiatement. Utiliser, de préférence, une colonne qui vient d'être préparée ou, sinon, dont la préparation ne remonte pas à plus de 2 h et qui a été conservée dans un dessiccateur durant cet intervalle de temps.

7.5 Dissoudre le résidu comme décrit en 7.3 dans environ 2 cm^3 du dichlorométhane (4.3.6), et verser cette solution sur la colonne de gel de silice sec. Laver au *n*-hexane (4.3.9) jusqu'à ce que le bouchon de laine de verre soit incolore. Utiliser au maximum 25 cm^3 du *n*-hexane, que l'on jette une fois le lavage terminé.

Une grande partie des huiles aura été éliminée à ce stade.

NOTE — Une autre méthode d'élimination complète des huiles consiste à développer la plaque préparée, avec de l'éther de pétrole (4.3.5), jusqu'à ce que les huiles aient atteint le haut de la plaque, à sécher pour éliminer l'éther, puis à faire le développement de la plaque comme décrit dans le chapitre 9.

7.6 Lorsque tout le *n*-hexane s'est écoulé de la colonne, placer un bécher propre sous la colonne. Laver celle-ci alternativement à l'acétone (4.3.2) et au méthanol (4.3.1) jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de coloration, sauf une légère teinte que l'on ne peut normalement pas supprimer même en lavant beaucoup. Jeter le gel de silice.

7.7 Évaporer l'éluant jusqu'à siccité en utilisant un chauffage doux (à 50 °C au maximum) sous un courant d'azote. Dissoudre dans 0,5 à 1,0 cm^3 du dichlorométhane (4.3.6) avec un chauffage doux pour obtenir une solution claire, et procéder comme décrit dans le chapitre 8.

8 Dépôt des gouttes

8.1 Généralités

La technique de dépôt des gouttes sur les plaques ne peut être décrite avec précision. Cependant, quelques règles générales ou directives peuvent être données. Chaque opérateur doit mettre au point sa propre technique par la pratique.

8.2 Quantité d'agents de protection

De façon générale, utiliser 50 à 100 µg d'agent de protection. Il est parfois possible d'en détecter moins.

8.3 Quantité de solution à appliquer

Les meilleurs chromatogrammes s'obtiennent en appliquant un volume de solution d'essai de 5 mm^3 ou moins; un volume de 10 mm^3 est toléré, mais des volumes plus grands étalent la goutte et diminuent le pouvoir de séparation. L'étalement de la goutte dépend du solvant utilisé, et est particulièrement mauvais si le solvant est de l'acétone.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 4645:1984
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c9d1fba6-9112-4daa-89da-3543394680d1/iso-4645-1984

8.4 Concentration de la solution d'essai

Il découle de 8.2 et 8.3 que la technique idéale consisterait à déposer les gouttes d'une solution d'une concentration de 10 à 20 g/dm^3. Certains mélanges complexes peuvent produire des traînées à cette concentration. Si tel est le cas, il est recommandé de diminuer la dose d'échantillon pour que les constituants du mélange donnent des taches bien séparées.

8.5 Technique de dépôt des gouttes

8.5.1 Plusieurs échantillons, ou alternativement des échantillons et des substances connues, peuvent être déposés sur une même plaque à condition que les gouttes soient espacées d'au moins 2 cm. Quatre couloirs peuvent être utilisés pour révéler les couleurs avec un liquide de pulvérisation et quatre couloirs pour les révéler avec un autre liquide de pulvérisation, en utilisant le cache de réserve (5.12).

8.5.2 Déposer les gouttes, à l'aide d'une micropipette (5.6), sur une ligne située à environ 25 mm du bord inférieur de la plaque, en laissant un espace d'au moins 2 cm entre chaque goutte. Laisser le solvant s'évaporer. La plaque est alors prête pour le développement du chromatogramme.

9 Développement des plaques

9.1 Méthode A

En utilisant une seule plaque par cuve, mettre chaque plaque dans une cuve de développement préparée comme indiqué dans le chapitre 6 et contenant le mélange de solvants (4.4.1).

Ne pas mettre la plaque trop près de la paroi de la cuve et maintenir le niveau du liquide au-dessous de la ligne de dépôt des gouttes. Remettre le couvercle et laisser le front du solvant se déplacer jusqu'à environ 150 mm au-delà de la ligne de dépôt des gouttes. Retirer la plaque, marquer la position du front du solvant et laisser sécher à l'air durant quelques minutes; on peut aussi chauffer doucement la plaque (à 50 °C au maximum) pour chasser les dernières traces de solvant.

9.2 Méthode B

Dans le cas où la méthode A (voir 9.1) ne donne pas une séparation satisfaisante des taches, on peut essayer les solvants de développement (4.4.2.1, 4.4.2.2, 4.4.2.3, 4.4.2.4 et 4.4.3.1) dans l'ordre indiqué. Chaque système de solvants nécessite l'emploi d'une nouvelle plaque sur laquelle les gouttes sont déposées.

10 Développement des colorations sur la plaque

10.1 Méthode A

10.1.1 Pour les agents de protection de type amine

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Vaporiser toute la plaque ou la partie intéressante de la plaque (voir 8.5.1) avec un fin brouillard de l'acide sulfanilique diazoté (4.5.1.1), jusqu'à apparition des colorations.

ISO 4645:1984
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/41bfaa7-9162-40ab-9bbd-3543394680d1/iso-4645-1984

Calculer les valeurs de R_f à l'aide de la formule

$$\text{Valeur de } R_f = \frac{\text{distance parcourue par le bord antérieur de la tache depuis la ligne de départ (voir 8.5.2)}}{\text{distance parcourue par le front du solvant depuis la ligne de départ}}$$

Comparer les valeurs de R_f et les colorations obtenues avec celles des chromatogrammes de référence préparés dans chaque laboratoire (voir chapitre 11).

Tous les types d'amine, y compris certains mélanges, peuvent être identifiés à l'aide de cette méthode.

NOTE — Les agents de protection de type phénolique donnent aussi des colorations avec ce liquide de pulvérisation.

Voir aussi 10.3.

10.1.2 Pour les agents de protection de type phénolique

10.1.2.1 Vaporiser la plaque, après l'avoir traitée conformément à 10.1.1, avec de la solution d'hydroxyde de sodium (4.5.2.1). Les agents de protection phénoliques vont modifier les colorations, tout en présentant des valeurs de R_f et des couleurs caractéristiques de chacun des produits chimiques ou mélanges.

10.1.2.2 Dans quelques cas, il est possible d'identifier les agents de protection phénoliques de manière plus sûre en utilisant le chlorimide (4.5.2.3) comme agent de pulvérisation. Il peut être démontré plus avantageux d'utiliser le chlorimide après le liquide tampon (4.5.2.4). Calculer les valeurs de R_f et noter les colorations. Chauffer la plaque à 105 °C durant quelques minutes et noter à nouveau les colorations. Les agents de protection connus et les agents de protection inconnus doivent être traités de la même manière pour que les comparaisons soient valables.

NOTE — Les agents de protection de type amine donnent aussi des colorations intenses (généralement bleues et vertes) avec ce liquide de pulvérisation.

10.2 Méthode B

On peut pulvériser sur les plaques développées conformément à 9.2 l'un ou l'autre des réactifs mentionnés en 4.5. On peut ainsi obtenir des indications supplémentaires utiles pour différencier certaines séparations difficiles. L'ordre de développement des plaques et celui des réactifs de pulvérisation doivent être identiques pour les agents de protection connus et pour les agents de protection inconnus.

10.3 Essais de contrôle

Pour confirmer l'identité, préparer la plaque avec l'agent de protection inconnu et l'agent de protection que l'on a tenté d'identifier, traités de la même manière, dans des couloirs adjacents.

Une autre technique, quelquefois utilisée, consiste à ajouter un agent de protection connu à la prise d'essai. Ceci permet d'assurer que l'agent de protection a la même interférence que l'agent de protection inconnu.

11 Chromatogrammes de référence

11.1 Pour identifier l'agent de protection inconnu dans son chromatogramme sur couche mince, il est nécessaire d'obtenir des chromatogrammes de référence pour des échantillons authentiques de tout agent de protection dont la présence peut être supposée dans la prise d'essai. Les chromatogrammes de référence doivent être obtenus en utilisant des solvants et des réactifs de pulvérisation identiques, et de préférence en même temps et sur la même plaque, que le chromatogramme de l'agent de protection à identifier.

11.2 Si l'on retient les chromatogrammes de référence, la meilleure méthode consiste à utiliser des photographies en couleur. Toutefois, on peut se contenter de dessiner les chromatogrammes, de noter la couleur, la forme et le diagramme des taches. Le diagramme chromatographique est important car de nombreux agents de protection complexes comportent plusieurs constituants. Ils donnent souvent des taches de queue et même des traînées sur le chromatogramme. C'est pourquoi un dessin ou une figure exact(e) est plus utile qu'un tableau des valeurs de R_f et des couleurs. Certains analystes trouvent avantageux d'utiliser des gammes de teintes pour décrire les couleurs obtenues.[1)]

1) Les gammes Munsell ou des gammes équivalentes conviennent bien dans ce cas.

11.3 Avant d'entreprendre l'analyse d'agents de protection inconnus, en tant qu'aide pour mettre au point une technique particulière, l'analyste doit d'abord essayer d'obtenir une bonne séparation des mélanges suivants en utilisant les solvants de développement répertoriés en 4.4.

Les agents de protection de faible polarité — représentés par un mélange de diarylamines, à savoir phényl-β-naphtylamine et phényl-α-naphtylamine — devraient être séparés en utilisant le réactif (4.4.1).

Les agents de protection de polarité moyenne — représentés par un mélange des *p*-phénylènediamines substituées *N,N'*-bis(éthyl-1 méthyl-pentyl-3)-*p*-phénylènediamine, *N*-isopropyl-*N'*-phényl-*p*-phénylènediamine et *N*-phényl-*N'*-cyclohexyl-*p*-phénylènediamine — devraient être séparés en utilisant le réactif (4.4.3.1).

AVERTISSEMENT — La phényl-β-naphtylamine et la phényl-α-naphtylamine peuvent contenir de faibles niveaux de β-naphtylamine fortement cancérigène.

Les agents de protection de polarité élevée — représentés par un mélange de *N*-phényl-*N'*-(*p*-toluène-sulfonyl)-*p*-phénylènediamine, *N,N*-di-*sec*-butyl-*p*-phénylènediamine et *N,N*-diisopropyl-*p*-phénylènediamine — devraient être séparés en utilisant les réactifs (4.4.3.1 et 4.4.2.2).

11.4 Le choix du ou des solvants de développement est laissé à l'analyste pour le problème particulier rencontré.

12 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes:

a) la référence de la présente Norme internationale;

b) tous les détails nécessaires à l'identification de la prise d'essai;

c) les noms des agents de protection détectés en utilisant les méthodes décrites dans la présente Norme internationale;

d) la date de l'analyse.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4645:1984
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c9d1fba6-9112-4daa-89da-3543394680d1/iso-4645-1984

Annexe

Essais préliminaires de dépôt des gouttes

(Cette annexe ne fait pas partie intégrante de la norme.)

A.0 Introduction

Quelques essais préliminaires de dépôt des gouttes pouvant donner une première approximation des types d'agents de protection présents, effectués avant analyse sur couche mince, sont décrits ci-après.

A.1 Réactifs

A.1.1 Chlorure de fer(III), solution éthanolique à 0,5 %.

A.1.2 Sulfate de fer(III), solution aqueuse à 1 %.

A.1.3 Chlorure d'hydroxylammonium, solution aqueuse à 1 %.

A.1.4 ***p*-Nitroaniline**, solution.

Dissoudre 2,8 g de *p*-nitroaniline dans 32 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré chaud. Diluer à 250 cm^3 avec de l'eau.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

A.1.5 Nitrite de sodium, solution.

Dissoudre 1,44 g de nitrite de sodium dans 250 cm^3 d'eau.

ISO 4645:1984
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0f1ba6-9112-4daa-89da-3543394680d1/iso-4645-1984

A.1.6 Acide acétique, cristallisable, solution à 99,7 %, ρ = 1,05 Mg/m^3.

A.1.7 Chlorure de titane(IV), solution.

Dissoudre 5 cm^3 de chlorure de titane(IV) dans 2 000 cm^3 de l'acide acétique cristallisable (A.1.6).

A.2 Mode opératoire

A.2.1 Ces essais devraient être effectués sur quelques centimètres cubes d'un « extrait » d'environ 1 g de caoutchouc broyé ou finement coupé, chauffé dans 10 cm^3 d'éthanol anhydre.

A.2.2 Ajouter, goutte à goutte, la solution éthanolique de chlorure de fer(III) (A.1.1), jusqu'à apparition d'une coloration; éviter un excès de réactif.

Les dialkylphénylènediamines donnent une coloration rose, les alkylarylphénylènediamines donnent une coloration bleue, tandis que les diarylphénylènediamines donnent une coloration verte.

A.2.3 Si l'essai décrit en A.2.2 ne donne aucune coloration, rechercher les quinoléines en mélangeant des quantités égales de la solution d'essai, de la solution de sulfate de fer(III) (A.1.2) et de la solution de chlorure d'hydroxylammonium (A.1.3).

Les quinoléines donnent une coloration rouge. Les phénylènediamines interfèrent.

A.2.4 Si l'essai décrit en A.2.3 ne donne aucune coloration, mélanger 10 cm^3 de la solution de *p*-nitroaniline (A.1.4) avec 10 cm^3 de la solution de nitrite de sodium (A.1.5). Refroidir le mélange dans un bain glacé et l'ajouter, goutte à goutte, à la solution d'essai, après l'avoir tout d'abord acidifié par de l'acide acétique cristallisable (A.1.6).

Les agents de protection de type amine (phényl-β-naphtylamine, etc.) donnent des colorations allant du pourpre au rouge. Les phénylènediamines interfèrent.

A.2.5 Ajouter la solution de chlorure de titane(IV) (A.1.7) à la solution d'essai. La plupart des composés phénoliques, sauf les phénols à effet stérique, donnent une coloration rouge. Les résines phénoliques donnent une coloration rouge.