

---

# Norme internationale



# 5916

---

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

---

## Chlorure de méthyle à usage industriel — Détermination des impuretés — Méthodes par chromatographie en phase gazeuse

*Methyl chloride for industrial use — Determination of impurities — Gas chromatographic methods*

Première édition — 1982-09-15

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
(standards.iteh.ai)

ISO 5916:1982

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2bf8f259-18bd-444d-a944-57f94fab26f8/iso-5916-1982>

---

CDU 661.723 : 543.544 : 543.869

Réf. n° : ISO 5916-1982 (F)

Descripteurs : chlorure de méthyle, analyse chimique, détermination, impureté, méthode chromatographique en phase gazeuse.

## 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 correspondant. 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.

La Norme internationale ISO 5916 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 47, *Chimie*, et a été soumise aux comités membres en juin 1981.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
(standards.iteh.ai)

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée : [ISO 5916:1982](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2bf8f259-18bd-444d-a944-5794fab20120/iso-5916-1982>

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Portugal
Allemagne, R.F.	Hongrie	Roumanie
Autriche	Inde	Royaume-Uni
Belgique	Italie	Suisse
Brésil	Mexique	Tchécoslovaquie
Chine	Nouvelle-Zélande	Thaïlande
Corée, Rép. de	Pays-Bas	URSS
Corée, Rép. dém. p. de	Philippines	
Égypte, Rép. arabe d'	Pologne	

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

# Chlorure de méthyle à usage industriel — Détermination des impuretés — Méthodes par chromatographie en phase gazeuse

**AVERTISSEMENT** — Le chlorure de méthyle est inflammable et forme des mélanges explosifs avec l'air. Au contact de l'aluminium, il peut réagir vigoureusement pour former des composés aluminium-méthyle. Ses vapeurs ont des propriétés toxiques et narcotiques; il faut donc éviter de les inhaler. Le liquide peut engendrer de très basses températures du fait de son évaporation rapide et causer de sévères brûlures s'il vient en contact avec la peau. Ce produit doit être manipulé dans un endroit bien aéré, loin des flammes nues, en utilisant un masque protecteur et des gants de protection. Les incendies éventuels doivent être combattus avec du dioxyde de carbone, des poudres chimiques, des mousses ou des agents d'extinction utilisant des dérivés halogénés d'hydrocarbures appropriés disponibles dans le commerce. En aucun cas, l'eau ne doit être utilisée.

## 1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie des méthodes par chromatographie en phase gazeuse, pour la détermination des impuretés dans le chlorure de méthyle à usage industriel.

Les méthodes sont applicables à la détermination des impuretés mentionnées dans le tableau 1, à des concentrations égales ou supérieures à celles qui sont indiquées.

Tableau 1 — Applicabilité

Impureté	Concentration minimale, mg/kg
Chlorure de vinyle	5
Méthanol	5
Dichlorométhane	5
Acétone	5
Chlorure d'éthyle	2
Éther diméthylque	1

## 2 Références

ISO 3427, *Hydrocarbures halogénés gazeux (gaz liquéfiés) — Prélèvement d'un échantillon.*

ISO 5921, *Hydrocarbures chlorofluorés à usage industriel — Analyse par chromatographie en phase gazeuse.*

## 3 Principe

Analyse par chromatographie en phase gazeuse d'une prise d'essai vaporisée et détermination des teneurs en impuretés, le cas échéant, à l'aide d'un coefficient d'étalonnage obtenu par analyse de mélanges étalons externes de chlorure de méthyle contenant des quantités connues des impuretés considérées.

**NOTE** — Des systèmes particuliers pour la chromatographie en phase gazeuse sont requis (voir chapitre 5) pour les groupes d'impuretés suivants :

- a) acétone, dichlorométhane et méthanol;

- b) éther diméthylque;  
c) chlorure d'éthyle et chlorure de vinyle.

## 4 Réactifs et produits

Au cours de l'analyse, sauf indications différentes, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

### 4.1 Gaz vecteur et gaz auxiliaires

4.1.1 **Azote**, de pureté minimale 99,9 % en volume.

4.1.2 **Hydrogène**, de pureté minimale 99,5 % en volume.

**AVERTISSEMENT** — Très inflammable; peut exploser en mélange avec l'air à des concentrations comprises approximativement entre 4 et 75 % en volume.

4.1.3 **Air**, débarrassé des matières organiques par passage au travers d'une colonne, d'environ 250 mm de longueur et 25 mm de diamètre, garnie d'un tamis moléculaire 5A de granulométrie 50 nm.

### 4.2 Réactifs pour la préparation des mélanges étalons

**AVERTISSEMENT** — Les réactifs utilisés pour la préparation des mélanges étalons sont

- a) gazeux ou très volatils à températures et pressions ambiantes;  
b) très ou extrêmement inflammables (à l'exception du dichlorométhane);  
c) plus ou moins nocif par inhalation (vapeurs) ou par contact avec la peau (liquides).

En outre, le chlorure de vinyle est cancérigène.

Éviter d'en respirer les vapeurs et éviter le contact avec la peau.

4.2.1 **Chlorure de méthyle**, de la meilleure qualité disponible, mais ne contenant pas moins de 99,5 % (m/m) de chlorure de méthyle.

#### 4.2.2 Autres réactifs

Chlorure de vinyle, méthanol, dichlorométhane, acétone, chlorure d'éthyle ou éther diméthylque, de pureté individuelle minimale 99,0 % en masse.

#### 4.3 Produits pour la préparation des colonnes

Les produits suivants, ou d'autres produits ayant des performances semblables, doivent être utilisés.

##### 4.3.1 Supports.

4.3.1.1 Celite 1, de granulométrie 212 à 250  $\mu\text{m}$ .

4.3.1.2 Celite 1, de granulométrie 125 à 150  $\mu\text{m}$ .

4.3.1.3 Porapak Q, de granulométrie 150 à 180  $\mu\text{m}$ .

4.3.1.4 Chromosorb W, AW, de granulométrie 150 à 180  $\mu\text{m}$ .

4.3.1.5 Bentone 34.

##### 4.3.2 Phases stationnaires.

4.3.2.1 Alkaterge C.

4.3.2.2 Tri-*p*-tolylphosphate.

4.3.2.3 Polyéthylène glycol 400.

4.3.2.4 Polyéthylène glycol 1540 ou 1500.

### 5 Appareillage

#### 5.1 Systèmes de chromatographie en phase gazeuse.

5.1.1 Tout appareil approprié, pouvant opérer en conditions isothermes et muni d'un détecteur à ionisation de flamme, peut être utilisé. Divers systèmes de chromatographie sont nécessaires pour la détermination des teneurs en chacun des trois groupes d'impuretés mentionnés dans le tableau 2. Un appareil à deux colonnes, avec injection séquentielle, peut cependant être utilisé pour les deux premières séries de déterminations, celles-ci étant effectuées à une température de colonne identique. Les combinaisons nécessaires sont résumées dans le tableau 2.

5.1.2 Le détecteur (voir 5.4) doit être maintenu à une température supérieure à 100 °C (par exemple 150 °C) pour éviter des condensations d'eau.

5.1.3 Les débits des gaz dépendent du chromatographe utilisé — les débits indiqués dans le tableau 3 sont donnés à titre indicatif.

Tableau 3 — Débits des gaz

Identification de la colonne	Débits, ml/min		
	Gaz vecteur	Gaz auxiliaires	
		Azote	Hydrogène
A	72	80	700
B <sub>1</sub> ou B <sub>2</sub>	40	45	700
C	30	40	700

Les pressions à la sortie du gaz doivent être égales à la pression atmosphérique.

#### 5.2 Dispositif d'injection.

5.2.1 Vannes d'échantillonnage des gaz, montées à l'intérieur des fours et pouvant délivrer 0,5 ml (colonnes A et B<sub>1</sub> ou B<sub>2</sub>) et 1,0 ml (colonne C).

Les vannes d'échantillonnage doivent être maintenues à une température de 10 °C environ supérieure à celle de la colonne correspondante.

5.2.2 Seringues hypodermiques, de capacités 5  $\mu\text{l}$  et 50  $\mu\text{l}$  (pour les liquides) et 1 ml et 25 ml (pour les gaz).

#### 5.3 Colonnes.

##### 5.3.1 Construction

Voir tableau 4.

Les colonnes doivent être enroulées en spirale. Le diamètre de la spirale dépend de la géométrie du four mais doit être au moins égal à 10 fois le diamètre extérieur du tube.

##### 5.3.2 Remplissage

###### 5.3.2.1 Composition

La composition des remplissages pour les colonnes est spécifiée dans le tableau 5.

Tableau 2 — Résumé des combinaisons nécessaires pour la détermination des impuretés

Impureté à déterminer	Identification de la colonne	Température de la colonne °C
Acétone Dichlorométhane Méthanol	A	70
Éther diméthylque	B <sub>1</sub> ou B <sub>2</sub>	70
Chlorure d'éthyle Chlorure de vinyle	C	100

Tableau 4 — Conception et prétraitement de la colonne

Identification de la colonne	Matériau	Prétraitement	Longueur de remplissage m	Diamètre, mm	
				intérieur	extérieur
A	Cuivre <sup>1)</sup> , acier inoxydable, verre ou autre matériau approprié	Laver avec de l'acétone et de l'hexane, sécher,	1,5	4	6
B <sub>1</sub>		laver avec de l'eau chaude, rincer avec de l'acétone et sécher	4,9	4	6
B <sub>2</sub>			4,0	2,2	3,2
C			1,8	4	6

1) Éviter l'emploi de colonnes en cuivre si l'on suspecte la présence de composés d'alcynes.

Tableau 5 — Composition des remplissages

Matériau	Identification de la colonne			
	A	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C
	Masse de matériau, g			
Celite 1 (4.3.1.1)	—	75	—	—
Celite 1 (4.3.1.2)	70	—	—	—
Porapak Q (4.3.1.3)	—	—	—	95
Chromosorb W, AW (4.3.1.4)	—	—	100	—
Bentone 34 (4.3.1.5)	—	—	20	—
Alkaterge C (4.3.2.1)	—	—	3	—
Tri- <i>p</i> -tolylphosphate (4.3.2.2)	—	25	—	—
Polyéthylène glycol 400 (4.3.2.3)	30	—	—	—
Polyéthylène glycol 1540 ou 1500 (4.3.2.4)	—	—	—	5

d) linéarité : meilleure que 0,5 %, pleine échelle;

e) zone morte : inférieure à 0,2 %, pleine échelle;

f) vitesse de déroulement du papier : variable.

NOTE — Un système électronique approprié pour l'élaboration des données peut être utilisé à la place de l'enregistreur potentiométrique.

**5.6 Deux ballons**, pour la préparation des mélanges étalons, de capacité 1,5 l, à fond rond, contenant quelques billes de verre, et à col étroit fermé par une capsule à membrane. Le volume des ballons doit être mesuré à 1 ml près par remplissage avec de l'eau. Les ballons doivent être séchés soigneusement avant utilisation.

ISO 5916:1982

### 5.3.2.2 Préparation du remplissage

Préparer les solutions de phases stationnaires dans un solvant approprié (4.2.2) et ajouter chaque solution au support solide respectif qui a été délayé avec un excès de solvant. Chauffer doucement la pâte, en agitant doucement pour éliminer le solvant jusqu'à ce que les poudres obtenues soient sèches et puissent s'écouler.

### 5.3.2.3 Méthode de remplissage

Remplir les colonnes de manière à assurer un remplissage compact et uniforme.

**5.4 Détecteurs à ionisation de flamme**, un pour chaque colonne, aux performances satisfaisantes dans les conditions de débit donné pour le gaz vecteur (voir tableau 3).

Les réglages de l'atténuateur doivent être réalisés pour donner au moins 30 % de la pleine échelle pour un composant particulier se trouvant dans le mélange étalon (voir 7.2.1).

**5.5 Enregistreur potentiométrique** (en option), ayant les caractéristiques suivantes :

- a) intervalle : 0 à 1 mV, pleine échelle;
- b) largeur du diagramme : pas moins de 200 mm;
- c) temps de réponse : pas plus de 1 s, pleine échelle;

## 6 Échantillonnage

Prélever l'échantillon pour laboratoire à partir de la phase liquide dans un cylindre à échantillonnage en acier inoxydable, comme spécifié dans l'ISO 3427.

## 7 Mode opératoire

### 7.1 Réglage du chromatographe

Régler le chromatographe comme spécifié dans le chapitre 5.

### 7.2 Étalonnage

#### 7.2.1 Préparation des mélanges étalons

NOTE — Des mélanges étalons du commerce peuvent être utilisés.

##### 7.2.1.1 Mélange étalon 1

Percer la capsule à membrane de l'un des ballons (5.6) avec deux aiguilles hypodermiques et, en utilisant l'une pour l'entrée et l'autre pour la sortie, faire passer un courant du chlorure de méthyle (4.2.1) en phase vapeur pour déplacer complètement l'air du ballon. À l'aide de la seringue hypodermique appropriée (5.2.2), retirer du ballon 50 ml de la vapeur de chlorure de méthyle et les remplacer par les volumes des réactifs étalons (4.2.2) spécifiés dans le tableau 6. Agiter soigneusement et laisser le contenu du ballon atteindre l'équilibre.

Tableau 6 — Préparation des mélanges étalons

Composant	Mélange étalon 1		Augmentation en concentration de composant (mg/kg)	
	Volume ajouté			
	Gaz (ml)	Liquide (µl)	Mélange étalon 1	Mélange étalon 2
Chlorure de vinyle	25,0		20 600	206
Méthanol		50	12 500	125
Dichlorométhane		25	10 600	106
Acétone		25	6 340	63
Chlorure d'éthyle	10,0		8 500	85
Éther diméthylique	10,0		6 075	61

### 7.2.1.2 Mélange étalon 2

En suivant les modalités spécifiées en 7.2.1.1, remplir le deuxième ballon (5.6) avec du chlorure de méthyle (4.2.1) en phase vapeur. Injecter 0,5 ml de cette vapeur dans les colonnes A, B<sub>1</sub> ou B<sub>2</sub> et 1,0 ml dans la colonne C, et enregistrer les chromatogrammes selon la méthode spécifiée en 7.3. Identifier les pics en se reportant aux chromatogrammes de référence et noter, à  $\pm 1$  % de la pleine échelle de l'enregistreur, les hauteurs des pics d'impuretés au-dessus de la ligne de base.

À l'aide de la seringue appropriée (5.2.2), retirer du ballon 15 ml de la vapeur et les remplacer par 15 ml du mélange étalon 1 (7.2.1.1). Agiter soigneusement et laisser le contenu du ballon atteindre l'équilibre avant utilisation.

### 7.2.2 Détermination du coefficient d'étalonnage

Injecter 0,5 ml du mélange étalon 2 (7.2.1.2) dans les colonnes A, B<sub>1</sub> ou B<sub>2</sub> et 1,0 ml dans la colonne C, et enregistrer les chromatogrammes selon la méthode spécifiée en 7.3 avec un réglage de l'atténuateur pour obtenir entre 30 et 90 % de la pleine échelle pour chaque impureté.

Déduire les hauteurs des pics au-dessus de la ligne de base pour les impuretés du chlorure de méthyle (4.2.1) à partir des pics correspondant au mélange étalon 2 (après correction pour les facteurs d'atténuation si nécessaire) pour obtenir les hauteurs de pics correspondant à la concentration de chaque réactif étalon ajouté. Pour chaque composant, calculer le coefficient d'étalonnage, en concentration, en milligrammes par kilogramme, correspondant à 1 % de la pleine échelle de l'enregistreur.

NOTE — Au lieu des hauteurs de pics, si l'on préfère, les aires des pics ou les données fournies par l'intégrateur peuvent être évaluées et le calcul du coefficient d'étalonnage effectué en fonction de ces paramètres.

### 7.2.3 Fréquence d'étalonnage

Effectuer l'étalonnage pas moins d'une fois par semaine.

## 7.3 Mode opératoire

Monter le système de vaporisation représenté à la figure 1. Le gaz liquéfié doit être vaporisé par passage dans une vanne fine de contrôle et ensuite, pour assurer une volatilisation complète,

dans un serpentín en cuivre chauffé à 45 °C, connecté à la vanne d'échantillonnage (voir figure 1).

Si le cylindre à échantillonnage n'a pas de tube plongeur, il sera nécessaire de le retourner pour que le liquide puisse atteindre la vanne fine de contrôle. Si le cylindre à échantillonnage est muni d'un tube plongeur, la température de la vanne fine de contrôle devra être inférieure à celle du cylindre à échantillonnage pour éviter une évaporation prématurée. Cela peut être obtenu en laissant s'écouler la phase liquide à travers la vanne durant un temps très court avant de connecter le cylindre à échantillonnage au serpentín chauffant.

Actionner la vanne et injecter la prise d'essai dans la colonne C. Enregistrer le chromatogramme avec les mêmes réglages de l'atténuateur que ceux utilisés pour l'étalonnage.

Répéter ces opérations avec les colonnes A et B<sub>1</sub> (ou B<sub>2</sub>) l'une après l'autre. Si un appareil avec deux colonnes est utilisé, effectuer l'opération pour la colonne A et, après 7 min, brancher le détecteur à ionisation de flamme (5.4) de la colonne B<sub>1</sub> (ou B<sub>2</sub>) sur le système enregistreur/amplificateur et répéter l'injection de l'échantillon.

NOTE — Les temps d'analyse pour les colonnes A, B<sub>1</sub> (ou B<sub>2</sub>) et C sont en général respectivement de 6 min, 5 min et 15 min.

## 8 Expression des résultats

Mesurer la hauteur du pic (ou l'aire du pic si les aires des pics sont mesurées) pour chaque impureté et multiplier par le coefficient d'étalonnage correspondant pour obtenir la teneur appropriée, exprimée en milligrammes par kilogramme.

Si le résultat diffère de plus de 20 % de la concentration utilisée dans le mélange étalon, répéter la détermination par rapport à un mélange étalon contenant à peu près la même concentration de l'impureté que celle trouvée dans la prise d'essai.

NOTE — Des chromatogrammes types, enregistrés aux vitesses recommandées de déroulement du papier lors de la détermination des impuretés de la phase gazeuse d'un échantillon de chlorure de méthyle, sont représentés à la figure 2.

## 9 Procès-verbal d'essai

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

- identification de l'échantillon;

- b) référence de la méthode utilisée;
- c) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- d) compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- e) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou dans les Normes internationales auxquelles il est fait référence, ou de toutes opérations facultatives.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 5916:1982

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2bf8f259-18bd-444d-a944-57f94fab26f8/iso-5916-1982>

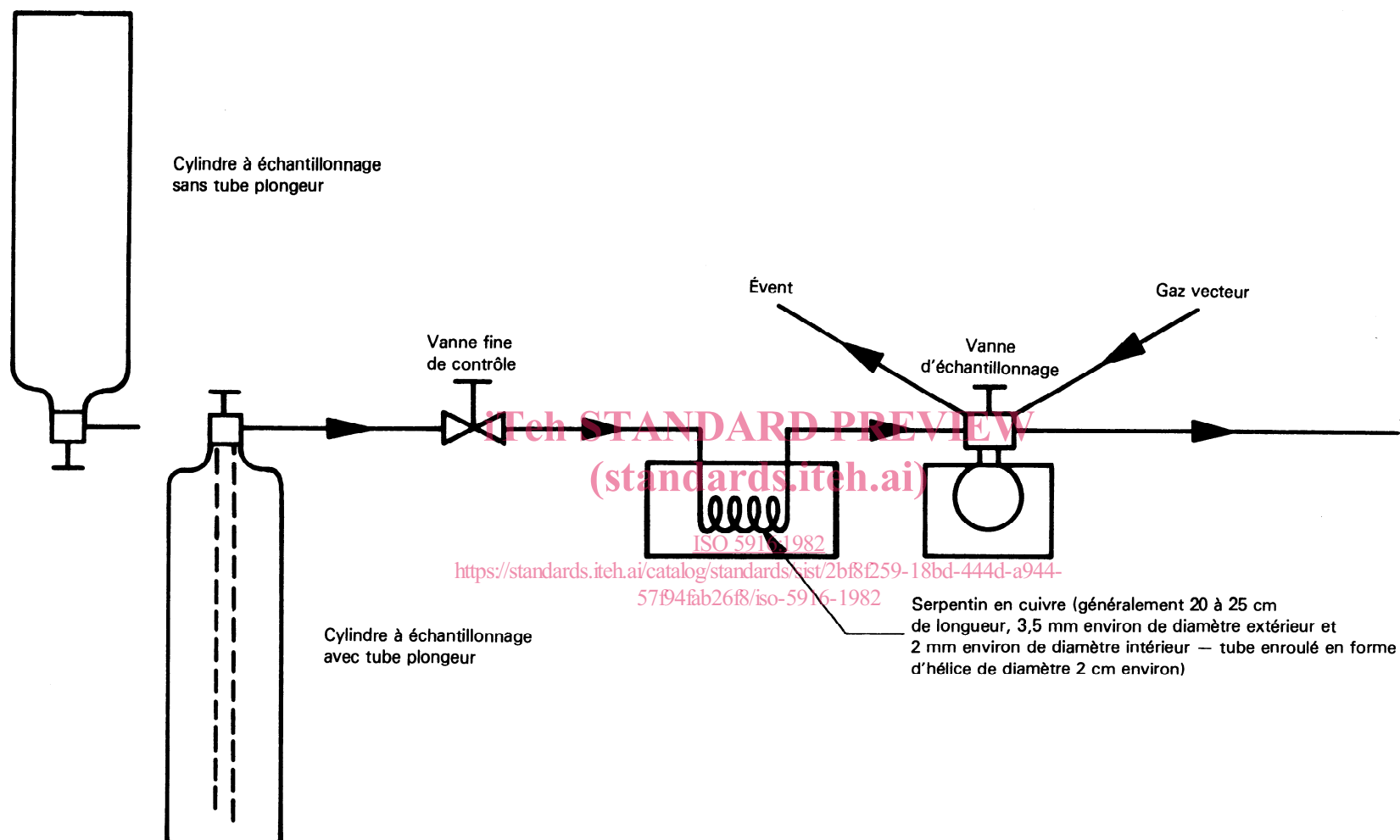


Figure 1 — Système de vaporisation



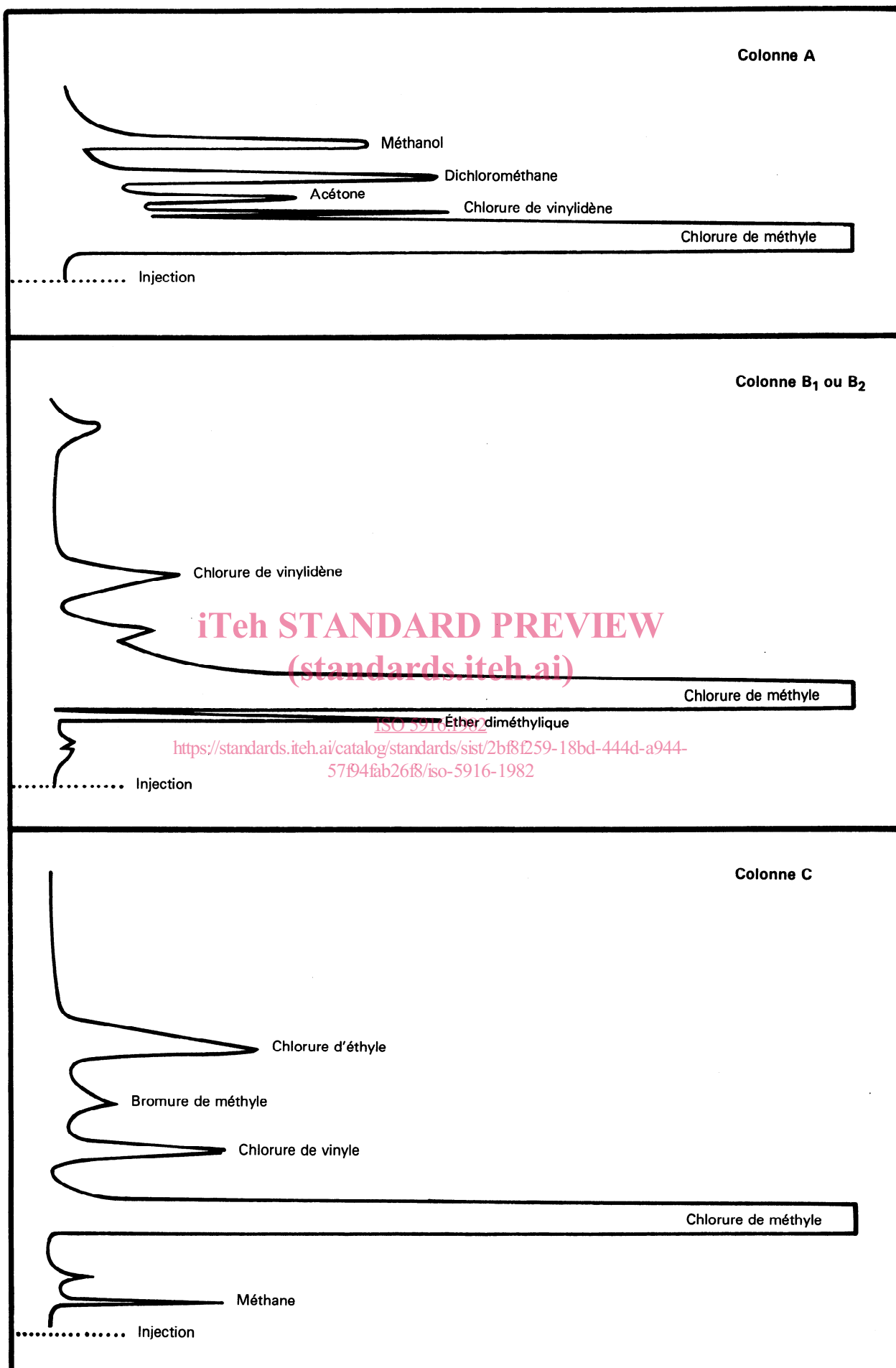


Figure 2 — Chromatogrammes types obtenus dans les conditions d'essai spécifiées