

---

# Norme internationale



# 7104

---

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

---

## Ammoniac anhydre liquéfié à usage industriel — Dosage de l'eau — Méthode par chromatographie en phase gazeuse

*Liquefied anhydrous ammonia for industrial use — Determination of water content — Gas chromatographic method*

Première édition — 1985-08-15

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

[ISO 7104:1985](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/34332bc4-ba31-4034-b5f2-2e9fb6c43f71/iso-7104-1985)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/34332bc4-ba31-4034-b5f2-2e9fb6c43f71/iso-7104-1985>

---

CDU 661.51 : 543.544 : 543.712

Réf. n° : ISO 7104-1985 (F)

**Descripteurs** : produit industriel, composé minéral, composé minéral d'azote, ammoniac liquéfié, analyse chimique, dosage, eau, chromatographie 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 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.

La Norme internationale ISO 7104 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 47  
*Chimie.*

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

[ISO 7104:1985](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/34332bc4-ba31-4034-b5f2-2e9fb6c43f71/iso-7104-1985)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/34332bc4-ba31-4034-b5f2-2e9fb6c43f71/iso-7104-1985>

# Ammoniac anhydre liquéfié à usage industriel — Dosage de l'eau — Méthode par chromatographie en phase gazeuse

**AVERTISSEMENT** — L'ammoniac anhydre liquéfié est un produit extrêmement caustique et toxique, dont la température d'ébullition est de  $-33,3$  °C à la pression atmosphérique normale. Son action sur la peau est fortement corrosive, provoquant des brûlures graves et douloureuses. Le contact avec les yeux peut conduire à la cécité.

Ses vapeurs provoquent de fortes irritations des muqueuses et une action étouffante sur les voies respiratoires.

Aux concentrations comprises entre 16 et 25 % (V/V), l'ammoniac anhydre à l'état gazeux forme avec l'air des mélanges explosifs.

Le personnel chargé de la manipulation du produit doit être informé de son caractère dangereux et donc des précautions à prendre.

Les opérateurs doivent porter des gants épais et un tablier en caoutchouc, ainsi qu'une protection complète du visage et de la tête, et ils doivent disposer d'un masque de protection des voies respiratoires équipé d'une cartouche pour l'ammoniac.

Les opérations décrites doivent être exécutées uniquement sous une hotte bien ventilée.

Pour de plus amples informations, voir les chapitres appropriés de l'ISO 3165.

## 1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode par chromatographie en phase gazeuse, pour le dosage de l'eau dans l'ammoniac anhydre liquéfié à usage industriel.

La méthode est applicable aux produits dont la teneur en eau est comprise entre 5 et 3 000 mg/kg.

## 2 Références

ISO 565, *Tamis de contrôle — Tissus métalliques, tôles perforées et feuilles électroformées — Dimensions nominales des ouvertures.*

ISO 683/13, *Aciers pour traitement thermique, aciers alliés et aciers pour décolletage — Partie 13 : Aciers corroyés inoxydables.*

ISO 3165, *Échantillonnage des produits chimiques à usage industriel — Sécurité dans l'échantillonnage.*

ISO 7103, *Ammoniac anhydre liquéfié à usage industriel — Échantillonnage — Prélèvement d'un échantillon pour laboratoire.*

## 3 Principe

Transformation de l'eau présente en acétylène par réaction avec le carbure de calcium. Dosage de l'acétylène formé par chromatographie en phase gazeuse (méthode par étalonnage externe).

## 4 Réactifs et produits

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

**4.1 Carbure de calcium en granules**, de granulométrie 200  $\mu\text{m}$  à 1 mm.

**AVERTISSEMENT** — Le carbure de calcium en présence d'eau donne une réaction violente avec dégagement d'acétylène. L'acétylène formé présente un danger d'explosion sous l'action de la chaleur et en contact avec l'air et est très inflammable. Conserver à l'abri de l'humidité. La manipulation du carbure de calcium doit toujours avoir lieu sous une hotte bien ventilée.

Broyer, dans un mortier en porcelaine, du carbure de calcium, jusqu'à une granulométrie de 200  $\mu\text{m}$  à 1 mm. Au cours de l'opération, créer au-dessus du mortier une atmosphère de gaz

sec en faisant passer, à faible vitesse, un courant continu d'azote sec. Tamiser le produit obtenu et recueillir la fraction qui reste entre les deux tamis respectivement de 200 µm et 1 mm d'ouvertures de maille (voir ISO 565). Conserver le carbure de calcium ainsi obtenu dans un récipient à fermeture étanche et, avant l'emploi, purger avec de l'azote sec jusqu'à disparition de l'acétylène éventuellement présent, en contrôlant par un essai chromatographique.

**4.2 Gaz vecteur et gaz auxiliaires**, purs pour chromatographie en phase gazeuse.

**4.2.1 Gaz vecteur**

**4.2.1.1 Azote.**

**4.2.2 Gaz auxiliaires**

**4.2.2.1 Hydrogène.**

**4.2.2.2 Air.**

**4.3 Produits pour la préparation des étalons**

**Acétylène**, mélange étalon avec un gaz inerte, à teneur connue en acétylène (voir 7.3.2).

## 5 Appareillage

**5.1 Tube de réaction**, constitué par un récipient en acier inoxydable austénitique (ISO 683/13, type 11) destiné à contenir le carbure de calcium (4.1), fermé aux extrémités, muni de deux vannes (voir la figure) résistant à une pression d'épreuve jusqu'à 2 MPa.

**5.2 Ballon gonflable**, en polyéthylène, de capacité 30 à 50 l.

**5.3 Chromatographe.**

**5.3.1 Caractéristiques de montage**

Le chromatographe doit être équipé d'un four approprié dont la température doit pouvoir être réglée à  $\pm 0,1$  °C dans l'intervalle de température compris entre 45 et 55 °C (voir 7.2.2).

**5.3.2 Dispositif de réglage du gaz vecteur et des gaz auxiliaires**

Le débit du gaz vecteur à travers la colonne doit être réglé, d'une façon précise, au moyen d'une vanne à régulation micrométrique.

Le débit du gaz auxiliaire utilisé à travers le détecteur doit être réglé au moyen d'une vanne normale à membrane.

**5.4 Dispositif d'injection.**

La vanne d'échantillonnage des gaz doit être en acier inoxydable austénitique (ISO 683/13, type 11) et en polytétrafluoréthylène (PTFE) et doit être munie de boucles interchangeables

d'échantillonnage de capacités 1 ml, 3 ml et 5 ml. La capacité de la boucle à utiliser doit être choisie en fonction de la teneur en eau de l'ammoniac. Pour des teneurs très faibles en eau (10 mg/kg environ), utiliser une boucle de 5 ml.

**5.5 Colonne de chromatographie.**

**5.5.1 Généralités**

Une seule colonne est suffisante (montée selon les instructions du constructeur).

**5.5.2 Construction**

La colonne doit être construite en acier inoxydable austénitique (ISO 683/13, type 11), le tube ayant les caractéristiques suivantes:

- longueur: 2 m;
- diamètre intérieur: 2,2 mm;
- diamètre extérieur: 3,2 mm;
- forme: en spirale.

**5.5.3 Remplissage**

**5.5.3.1 Support**

Gel de silice, de granulométrie 150 à 180 µm.

**5.5.3.2 Phase stationnaire**

Dissoudre 2 g de di(éthylhexyl-2) sébacate dans 10 ml environ d'oxyde diéthylique et ajouter 100 g du gel de silice (5.5.3.1) jusqu'à l'obtention d'une pâte. Mélanger soigneusement sous une hotte bien ventilée, jusqu'à complète évaporation de l'oxyde diéthylique. Éliminer les dernières traces d'oxyde diéthylique par chauffage dans une étuve réglée à 60 °C, durant quelques heures.

NOTE — 10 ml environ d'oxyde diéthylique devraient suffire. Étant donné que ce solvant est éliminé ensuite par évaporation, on peut, le cas échéant, en augmenter légèrement la quantité.

**5.5.3.3 Méthode de remplissage**

À l'aide d'un vibreur mécanique.

**5.5.4 Efficacité ou résolution**

Une colonne ayant les caractéristiques décrites doit donner des pics séparés et bien définis pour l'acétylène et pour les impuretés qui peuvent être présentes dans l'ammoniac anhydre (tel que le méthane), si elle est utilisée dans les conditions spécifiées en 7.2.

**5.6 Détecteur**, du type à ionisation de flamme.

**5.7 Enregistreur et intégrateur**, du type électronique, automatiquement équilibré, avec une échelle jusqu'à 2,5 mV et un temps de réponse de 1 s. Le mesurage de l'aire des pics peut également être effectué à l'aide d'un planimètre.

## 6 Échantillonnage

Prélever l'échantillon pour laboratoire à partir de la phase liquide dans un cylindre à échantillonnage selon la méthode décrite dans l'ISO 7103.

## 7 Mode opératoire

### 7.1 Préparation du tube de réaction

Remplir totalement le tube de réaction (5.1) avec le carbure de calcium (4.1) et le balayer avec un courant de l'azote (4.2.1.1) préalablement séché par passage dans deux tubes en U remplis de pentaoxyde de diphosphore mélangé avec de la pierre ponce.

Si l'on a pris soin d'éviter, dans la mesure du possible, le contact du carbure de calcium avec l'humidité atmosphérique au cours de l'opération de remplissage du tube de réaction, après 2 h environ de balayage, le tube peut être considéré prêt pour le dosage.

S'assurer, avant chaque prélèvement d'ammoniac à analyser, que l'azote rentrant dans le tube ne contient pas de quantités appréciables d'acétylène.

Si l'ammoniac anhydre contient des quantités appréciables d'eau, changer fréquemment le carbure de calcium; pour des teneurs en eau de l'ordre de 0,2 à 0,3 % (*m/m*), le carbure de calcium doit être remplacé tous les trois dosages.

**ATTENTION — Ne pas laver le tube de réaction avec de l'eau.**

### 7.2 Réglage de l'appareillage

#### 7.2.1 Injecteur

Régler la température de l'injecteur à 50 °C environ.

#### 7.2.2 Four et colonne

Effectuer l'essai dans des conditions isothermes : opérer à  $\pm 0,1$  °C dans un intervalle de température compris entre 45 et 55 °C.

#### 7.2.3 Débit des gaz

**7.2.3.1** Gaz vecteur : azote (4.2.1.1) à 3 l/h.

**7.2.3.2** Gaz auxiliaires : pour l'alimentation du brûleur, hydrogène (4.2.2.1) ou air (4.2.2.2) à un débit permettant la meilleure réponse du détecteur à ionisation de flamme (5.6) et déterminé par des essais préalables.

#### 7.2.4 Détecteur

Après avoir réglé les débits du gaz auxiliaire utilisé (4.2.2), allumer la flamme du détecteur à ionisation de flamme (5.6) en s'assurant que l'enregistreur (5.7) donne une réponse satisfaisante.

#### 7.2.5 Enregistreur

Vitesse de déroulement du papier : 40 mm/min environ.

### 7.3 Étalonnage

#### 7.3.1 Étalonnage externe

Effectuer successivement l'analyse chromatographique d'une certaine quantité de l'échantillon à analyser et d'une quantité égale d'un mélange synthétique, dont on connaît la teneur en acétylène. Comparer les aires des pics obtenus.

#### 7.3.2 Mélange étalon

Utiliser une bouteille contenant des quantités connues d'acétylène en mélange avec un gaz inerte (4.3), disponible commercialement avec certificat de garantie.

### 7.4 Introduction de l'échantillon et réaction

Relier le tube de réaction préparé selon 7.1 au cylindre à échantillonnage contenant l'ammoniac anhydre (voir chapitre 6).

Placer l'ensemble de sorte que l'ammoniac soit prélevé uniquement à l'état liquide.

Ouvrir la vanne du cylindre à échantillonnage et, successivement, le robinet d'entrée du tube de réaction et ensuite l'autre robinet. Laisser s'écouler l'ammoniac liquéfié durant 2 min environ et fermer les robinets en procédant en sens inverse.

Laisser l'ammoniac en contact durant 20 à 30 min. Relier la sortie du tube de réaction (7.1) au ballon en polyéthylène (5.2), préalablement balayé avec l'azote (4.2.1.1) puis vidé jusqu'à 100 Pa environ à l'aide d'une pompe à vide. Ouvrir le robinet de sortie du tube et laisser passer lentement l'ammoniac à l'état gazeux dans le ballon. Chauffer le tube de réaction sur un bain d'eau bouillante durant 10 à 15 min.

Laisser reposer le ballon durant 15 à 30 min, en le remuant toutefois de temps en temps afin de faciliter l'homogénéisation du mélange de gaz.

### 7.5 Dosage

Introduire le mélange du gaz à analyser contenu dans le ballon dans le chromatographe (5.3) au moyen de la vanne d'échantillonnage du dispositif d'injection (5.4). Connecter alors l'enregistreur (5.7) avec la vitesse de déroulement du papier fixée en 7.2.5. Dans le chromatogramme, on relèvera généralement la présence de deux pics; l'un relatif au méthane dissous dans l'ammoniac et l'autre relatif à l'éthine provenant de l'eau présente dans l'ammoniac anhydre.

Immédiatement après, effectuer l'analyse chromatographique du mélange étalon (7.3.2).

## 8 Expression des résultats

Mesurer l'aire du pic correspondant à l'acétylène provenant de l'ammoniac anhydre (7.4) et celle du pic correspondant à l'acétylène provenant du mélange étalon (7.3.2).

Puisque 1 mol d'acétylène est produite par 1 mol d'eau, la teneur en eau de l'ammoniac anhydre, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{A \times c}{A_0} \times 1,052$$

où

$A$  est l'aire du pic obtenu pour l'ammoniac anhydre;

$A_0$  est l'aire du pic obtenu pour le mélange étalon;

$c$  est la concentration d'acétylène dans le mélange étalon, exprimée en pourcentage en volume;

1,052 est le facteur de conversion des pourcentages en volume en pourcentages en masse.

Effectuer les analyses en double et donner la moyenne des deux résultats.

## 9 Procès-verbal d'essai

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

- identification de l'échantillon;
- référence de la méthode utilisée;
- résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- 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.

## 10 Bibliographie

ISO 2718, *Plan normalisé de méthode d'analyse chimique par chromatographie en phase gazeuse.*

GUERRANT, G.O. Gas chromatographic determination of traces of water in anhydrous ammonia. *Analytical Chemistry*, Vol. 39, n° 1, janvier 1967, pp. 143-144.

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

Dimensions en millimètres

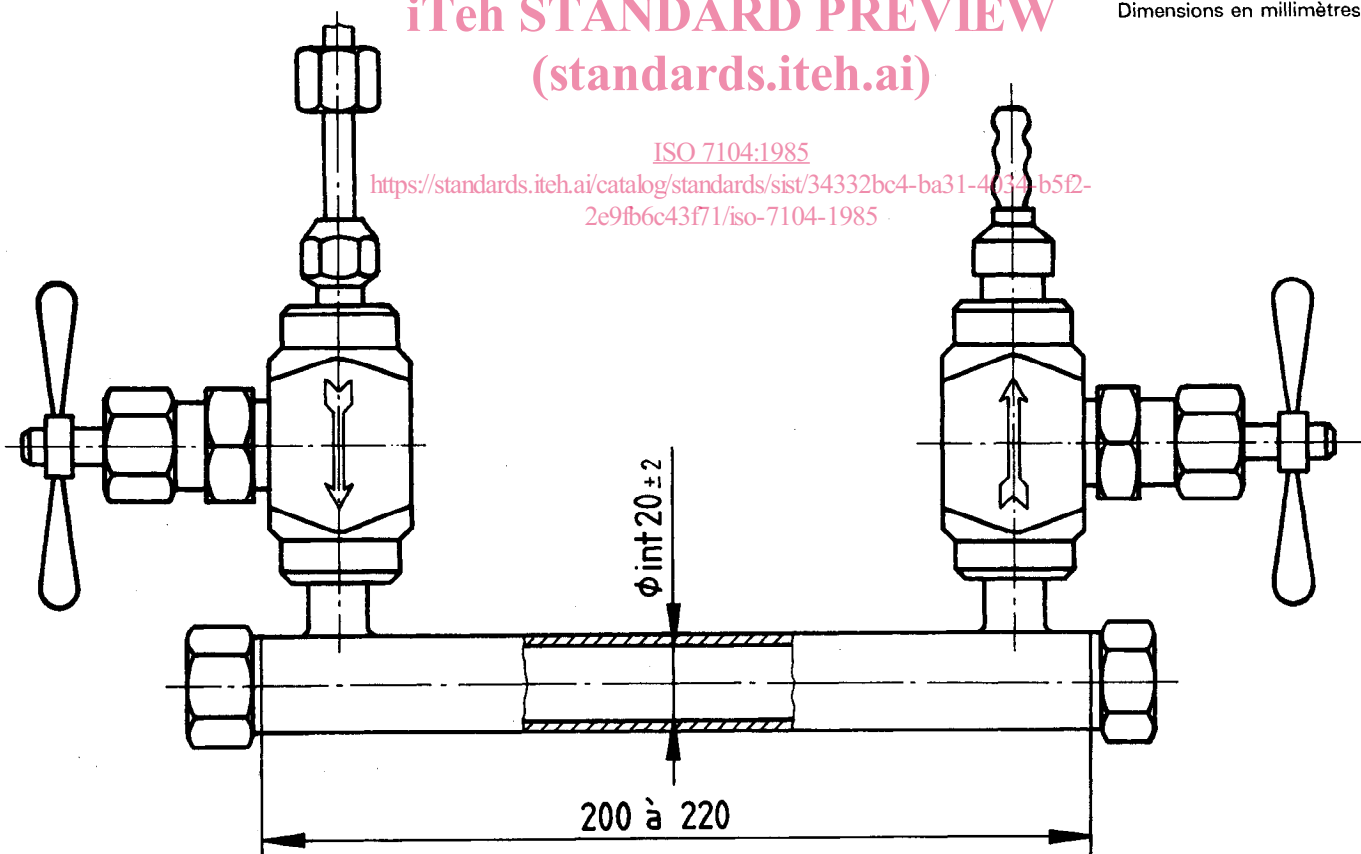


Figure — Tube de réaction (5.1)

Page blanche

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

ISO 7104:1985

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/34332bc4-ba31-4034-b5f2-2e9fb6c43f71/iso-7104-1985>

Page blanche

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

ISO 7104:1985

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/34332bc4-ba31-4034-b5f2-2e9fb6c43f71/iso-7104-1985>