
Norme internationale



7381

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

Butadiène à usage industriel — Dosage des oligomères — Méthode par chromatographie en phase gazeuse

Butadiene for industrial use — Determination of oligomers — Gas chromatographic method

Première édition — 1986-08-01

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 7381:1986](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1b980c07-faef-4729-804a-6723edd9a598/iso-7381-1986)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1b980c07-faef-4729-804a-6723edd9a598/iso-7381-1986>

CDU 661.716.2 : 543.544

Réf. n° : ISO 7381-1986 (F)

Descripteurs : produit industriel, composé chimique, butadiène, analyse chimique, dosage, oligomère, méthode chromatographique.

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 7381 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 47, *Chimie*.

ISO 7381:1986

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que toutes les Normes internationales sont de temps en temps soumises à révision et que toute référence faite à une autre Norme internationale dans le présent document implique qu'il s'agit, sauf indication contraire, de la dernière édition.

Butadiène à usage industriel — Dosage des oligomères — Méthode par chromatographie en phase gazeuse

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode par chromatographie en phase gazeuse pour le dosage des oligomères dans le butadiène à usage industriel.

La méthode est applicable au butadiène dont la concentration en oligomères est supérieure à 10 mg/kg.

Les oligomères pouvant être présents¹⁾ sont

- vinyl-4 cyclohexène;
- cyclooctadiène-1,3;
- cyclooctadiène-1,5.

2 Références

ISO 6377, *Oléfines légères à usage industriel — Dosage des impuretés hydrocarbonées par chromatographie en phase gazeuse — Considérations générales.*

ISO 8563, *Propylène et butadiène à usage industriel — Échantillonnage en phase liquide.*²⁾

3 Principe

Après obtention d'un échantillon liquide à basse température, injection d'une prise d'essai à l'état liquide ou gazeux dans une colonne de chromatographie en phase gazeuse.

Passage de la prise d'essai sur cette colonne permettant de séparer les oligomères, détection par ionisation de flamme et comparaison des pics obtenus avec ceux résultant d'un étalon externe.

4 Produits

4.1 Gaz vecteur

Azote, hélium ou argon de pureté > 99,9 %, ne contenant ni impuretés organiques, ni eau.

4.2 Mélange étalon

Pour chaque dosage, préparer à chaque fois un mélange étalon en dissolvant une quantité appropriée, pesée à 0,1 mg près, de vinyl-4 cyclohexène dans un mélange d'hydrocarbures saturés pouvant aller du butane à l'heptane, de telle sorte que la concentration de vinyl-4 cyclohexène corresponde à celle présumée de l'échantillon.

Transvaser le mélange obtenu dans un récipient semblable à celui utilisé pour l'échantillon et pressuriser avec un gaz approprié.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Vase de Dewar transparent, permettant de maintenir liquide le butadiène (voir figure 1).

5.2 Tube à essais, pour contenir l'échantillon liquide.

5.3 Chromatographe.

Utiliser un appareil de chromatographie en phase gazeuse, répondant aux conditions spécifiées ci-après et permettant d'obtenir un pic d'une hauteur correspondant au moins à cinq fois le bruit de fond, pour chacun des oligomères à doser, ayant une concentration de 10 mg/kg.

5.3.1 Dispositif d'injection.

a) Vanne de prélèvement de liquide permettant l'introduction répétée du butadiène liquide à sa pression de vapeur ou à une pression supérieure et en quantité suffisante pour répondre aux exigences de sensibilité et de résolution, compte tenu respectivement de la nature de la colonne (5.3.2) et du détecteur (5.3.3).

b) Seringue graduée en microlitres.

c) Vanne de prélèvement de gaz en acier inoxydable avec une boucle de prélèvement (si l'on présume une faible teneur en oligomères, voir paragraphe 3.2 de l'ISO 6377).

1) En outre, grâce à une sélection appropriée des conditions chromatographiques, d'autres impuretés telles que l'acétonitrile, l'éthylbenzène ou le styrène (vinylbenzène) peuvent être dosées par cette méthode dans des échantillons recyclés; ceci est illustré dans l'annexe B.

2) Actuellement au stade de projet.

5.3.2 Colonne.

Un certain nombre de colonnes ayant donné satisfaction sont décrites dans l'annexe A. Utiliser une de ces colonnes ou toute autre colonne permettant une séparation satisfaisante des pics des oligomères ou une combinaison de colonnes.

5.3.3 Détecteur, du type à ionisation de flamme.

5.3.4 Enregistreur, dont le temps de réponse pleine échelle soit au plus égal à 2 s et dont le bruit de fond soit inférieur à 0,1 % de cette échelle.

5.3.5 Intégrateur.

6 Préparation de l'échantillon

6.1 Utilisation d'une vanne d'injection pour liquide

Échantillonner le butadiène selon l'ISO 8563 et le maintenir à l'état liquide dans une bouteille d'échantillonnage.

6.2 Utilisation d'une seringue

Verser l'échantillon liquide dans le tube à essais (5.2) introduit dans le vase de Dewar (5.1) refroidi à l'aide de carboglace et d'acétone ou de méthanol. Puis introduire la seringue [5.3.1b)] dans le tube pour la refroidir avant utilisation.

6.3 Utilisation d'une vanne d'injection pour gaz

Effectuer la vaporisation de l'échantillon liquide conformément au paragraphe 4.2 de l'ISO 6377.

7 Mode opératoire

7.1 Préparation de l'appareillage

Sélectionner la colonne (5.3.2) convenant à l'analyse à effectuer et la conditionner en la maintenant durant au moins 12 h à une température supérieure de 20 °C à la température d'utilisation, avec un débit de gaz vecteur (4.1) égal à celui utilisé pour l'analyse.

Mettre en place la colonne et procéder aux réglages nécessaires pour optimiser les conditions opératoires (voir annexe A). Attendre suffisamment pour que ces conditions soient stabilisées (obtention d'une ligne de base stable).

7.2 Injection de la prise d'essai

7.2.1 Utilisation d'une vanne d'injection pour liquide

Avant l'introduction de l'échantillon dans la vanne d'injection pour liquide [5.3.1a)], relier la bouteille d'échantillonnage à la terre à l'aide d'une pince équipotentielle.

Injecter dans la colonne le volume désiré de mélange étalon (4.2) pour que les pics soient le plus haut possible, compte tenu des possibilités de l'enregistreur (5.3.4).

En utilisant la même quantité de prise d'essai, et dans les mêmes conditions opératoires, injecter l'échantillon dans la colonne et noter les pics obtenus.

7.2.2 Utilisation d'un vase de Dewar et d'une seringue

Remplir la seringue [5.3.1b)] jusqu'au volume approprié et injecter rapidement dans le chromatographe.

AVERTISSEMENT – L'opérateur doit porter des gants.

7.2.3 Utilisation d'une vanne d'injection pour gaz

Procéder comme indiqué dans le paragraphe 5.3.2 de l'ISO 6377.

7.3 Étalonnage

Injecter le mélange étalon (4.2) et noter le pic du vinyl-4 cyclohexène.

7.4 Dosage

Chromatographier successivement deux prises d'essai et noter les pics pour chaque oligomère à doser.

7.5 Examen des chromatogrammes

7.5.1 Chromatogrammes types

Voir annexe B.

7.5.2 Mesure

La mesure quantitative repose sur la mesure A_i de la hauteur ou de l'aire du pic déterminée par la méthode choisie par l'utilisateur ou par la lecture sur l'intégrateur (5.3.5).

8 Expression des résultats

La concentration C_i de l'oligomère i , exprimée en milligrammes par kilogramme, est donnée par la formule

$$C_E \times \frac{A_i}{A_E} \times \frac{E_i}{E_E}$$

où

C_E est la concentration, en milligrammes par kilogramme, de la substance étalon;

A_i est la mesure correspondant au pic de l'oligomère i ;

A_E est la mesure correspondant au pic de la substance étalon;

E_i est la position de l'atténuateur pendant le mesurage;

E_E est la position de l'atténuateur pendant l'étalonnage.

NOTE — Si la substance étalon n'est pas identique à l'oligomère i , la concentration C_i de l'oligomère i est donnée par la formule

$$C_E \times \frac{A_i}{A_E} \times \frac{E_i}{E_E} \times K_{E,i}$$

où $K_{E,i}$ est le coefficient de proportionnalité relatif à l'oligomère i par rapport à la substance étalon.

Si le détecteur est un détecteur à ionisation de flamme, et si les résultats sont exprimés en millilitres par mètre cube,

$$K_{E,i} = \frac{F_E}{F_i}$$

où

F_i est le nombre d'atomes de carbone dans la molécule de l'oligomère i ;

F_E est le nombre d'atomes de carbone dans la molécule de la substance étalon.

Pour chacun des oligomères dosés, calculer la moyenne des deux essais et exprimer les résultats en milligrammes par kilogramme ou en millilitres par mètre cube de produit.

9 Procès-verbal d'essai

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

a) tous renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon (lot, date, heure et durée de chaque prélèvement, etc.);

b) référence à la présente Norme internationale;

c) concentration de chaque oligomère requis;

d) nature de l'oligomère et sa concentration dans le mélange étalon;

e) indication des conditions expérimentales laissées au choix de l'utilisateur:

— description de la colonne ou combinaison de colonnes utilisées,

— nature du gaz vecteur,

— pression du gaz vecteur, en bars*, à l'entrée de la colonne ou dans la première partie de la colonne,

— débit du gaz vecteur, en litres par heure, mesuré sous la pression atmosphérique normale,

— volume de gaz ou liquide injecté à chaque essai, en millilitres, mesuré sous la pression atmosphérique normale,

— durée de l'enregistrement;

f) compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;

g) 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.

* 1 bar = 10^5 Pa

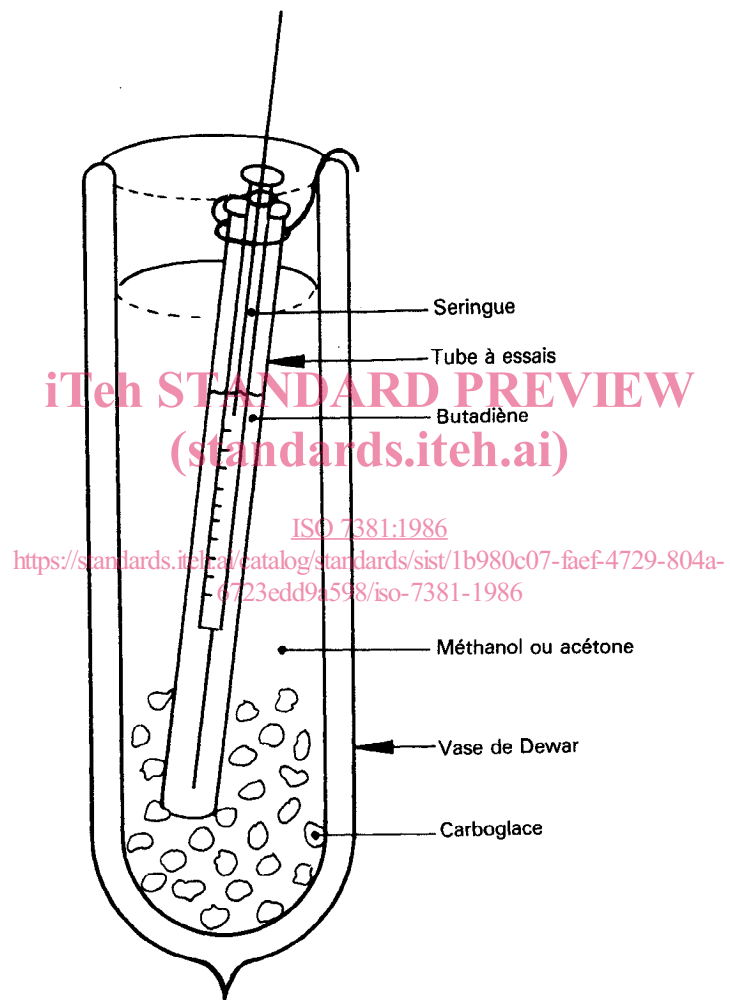


Figure 1 — Appareil pour la conservation du butadiène liquide avant injection à l'aide d'une seringue

Annexe A

Colonnes et conditions opératoires ayant donné satisfaction pour le dosage des oligomères dans le butadiène

(Cette annexe fait partie intégrante de la norme.)

Colonne	Carbowax 1540 ¹⁾	DC 200 ²⁾	Tris(cyano-2 éthoxy)-1,2,3 propane ³⁾
Longueur m	5	2	3
Diamètre intérieur mm	2	2	2
Matériau	Acier inoxydable	Acier inoxydable	Acier inoxydable
Phase stationnaire	23 % Carbowax 1540	10 % DC 200	20 % tris(cyano-2 éthoxy)-1,2,3 propane
Phase support	Chromosorb W-DMCS (60 à 80 mailles ASTM) (0,18 à 0,25 mm)	Chromosorb P (80 à 100 mailles ASTM) (0,15 à 0,18 mm)	Chromosorb W-AW-DMCS (80 à 100 mailles ASTM) (0,15 à 0,18 mm)
Température °C	140	85	80
Gaz vecteur	Azote	Azote	Azote
Débit ml/min	25	20	30
Température à l'ouverture du dispositif d'injection °C	175	175	175
Température du bloc détecteur °C	200	200	200

1) Carbowax 1540 = polyéthylène glycol 1540, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$

2) DC 200 = méthylsilicone

3) Tris(cyano-2 éthoxy)-1,2,3 propane = (propanetriyl-1,2,3 trioxy)-tripropionitrile-3,3',3'',
 $\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCH}(\text{CH}_2\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN})_2$

Annexe B

Chromatogrammes types

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

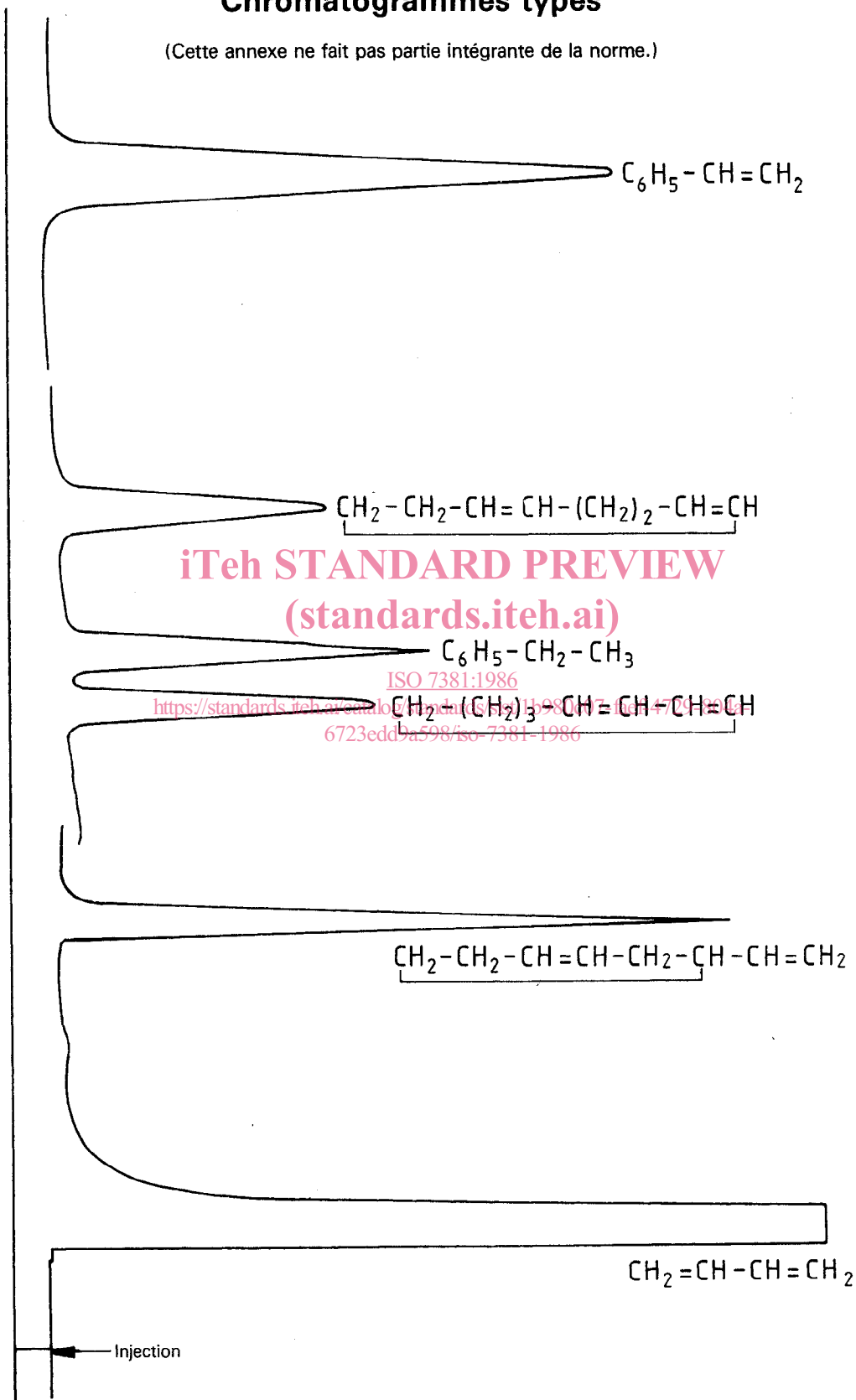


Figure 2 — Chromatogramme type sur colonne Carbowax 1540 (voir annexe A)

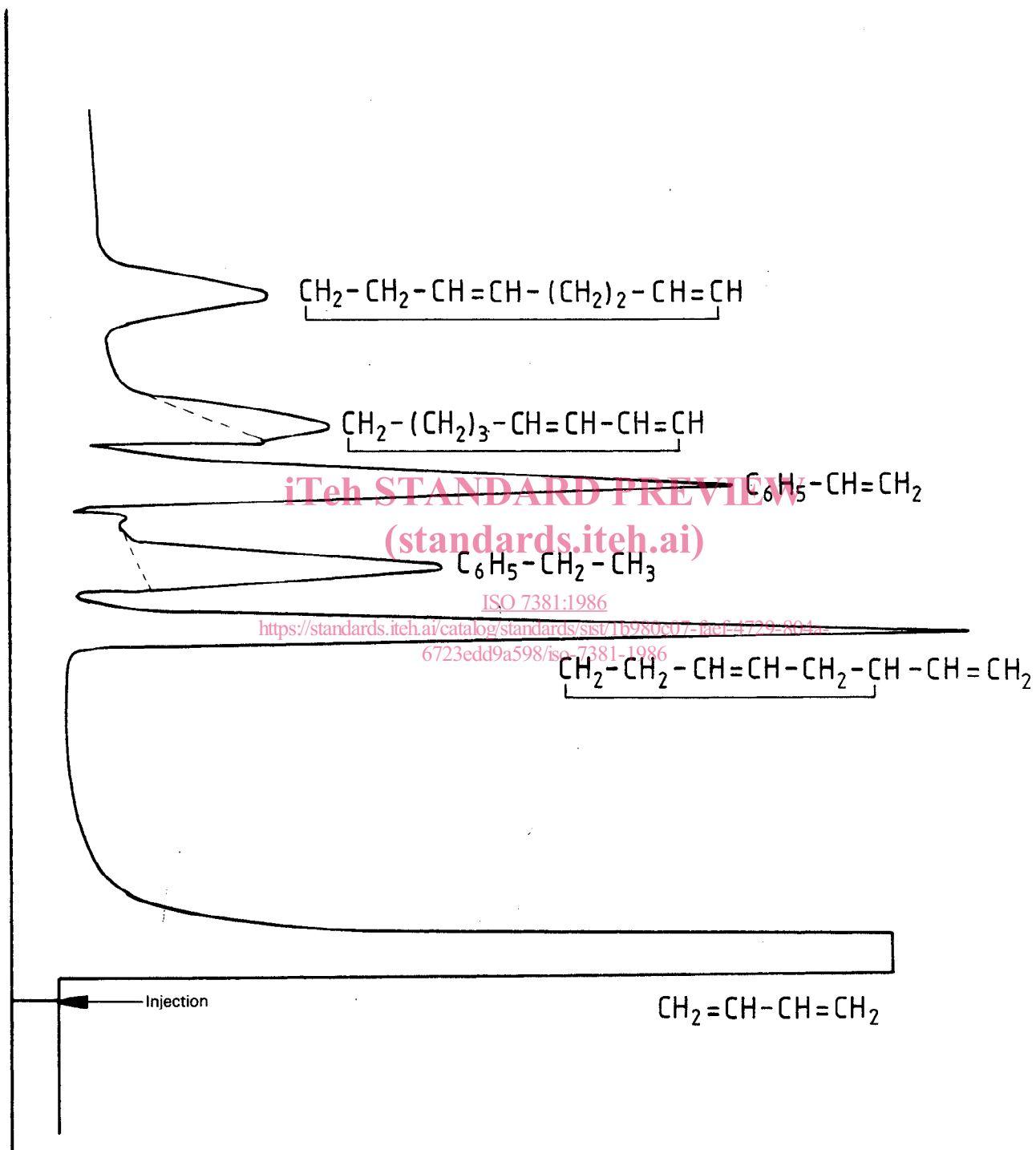


Figure 3 – Chromatogramme type sur colonne DC 200 (voir annexe A)