

NORME INTERNATIONALE

ISO
8916

Première édition
1988-12-15



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

Éthylène à usage industriel — Dosage des traces de composés polaires — Préparation d'échantillons concentrés par piégeage cryogénique

iTeh STANDARD PREVIEW

*Ethylene for industrial use — Determination of traces of polar compounds — Preparation of
condensate samples by low-temperature scrubbing technique*

ISO 8916:1988

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfd9c919-fbab-4150-8768-8fd1a907c464/iso-8916-1988>

Numéro de référence
ISO 8916: 1988 (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 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 8916 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 47, *Chimie*.

ISO 8916:1988
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfd9c919-fbab-4150-8768-8fd1a907c464/iso-8916-1988>

L'annexe A de la présente Norme internationale est donnée uniquement à titre d'information.

Introduction

La détermination exacte de la teneur en composés polaires dans des échantillons gazeux présente des difficultés particulières pour la raison suivante. Les composés polaires concernés sont susceptibles de présenter des phénomènes d'adsorption plus ou moins importants sur les surfaces solides des bouteilles d'échantillonnage et des tubes des analyseurs de gaz courants.

Les analyseurs de gaz courants présentent des erreurs relatives de quelques centaines de pourcent, tout en tenant compte des conditions particulières requises au cours de l'échantillonnage.

Généralement pour cette détermination, il existe les trois modes opératoires suivants:

- iTeh STANDARD PREVIEW**
(standards.iteh.ai)
- <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8916-1988>
- a) le dosage, avec un analyseur en continu muni d'un capteur spécifique en ligne, dans un courant continu d'échantillon gazeux (voir ISO 8917). Encore que, dans ce cas, les temps d'attente pour obtenir un signal de mesure stable et fiable peuvent être notablement longs. Ce signal est obtenu lorsque la zone d'équilibre entre le composé polaire gazeux et sa couche d'adsorption dans le circuit d'écoulement a atteint la sortie de la cellule de mesurage. Ce processus de dosage nécessite un détecteur spécifique qui peut être soit un appareil de chromatographie en phase gazeuse en ligne, soit un spectromètre de masse. Dans le cas le plus crucial du composé le plus polaire qu'est l'eau, un grand nombre de dispositifs capteurs spécifiques disponibles commercialement sont utilisables (voir ISO 8917). Ceci est vraiment un cas particulier;
 - b) la préconcentration par adsorption d'un composé défini sur une précolonne appropriée, laquelle est chauffée pour être dégazée dans un appareil de chromatographie en phase gazeuse spécialement adapté. Ce processus de préconcentration convient très bien pour des analyses de routine en série et dans des cas spéciaux. Il n'est pas applicable universellement. La désorption par elle-même doit être contrôlée pour chaque composé à analyser. Des désorptions incomplètes et même des décompositions thermiques de certains composés, ont été observées;
 - c) la concentration dans un liquide à basse température par une technique d'épuration. Dans ce cas, également, une adsorption sur les parois en verre des absorbeurs peut se produire. Cependant c'est un processus de concentration dans un très faible volume de liquide (les absorbeurs ont des dimensions très petites).

Une méthode d'application universelle a pu être proposée et c'est cette technique qui fait l'objet de la présente Norme internationale.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 8916:1988

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfd9c919-fbab-4150-8768-8fd1a907c464/iso-8916-1988>

Éthylène à usage industriel — Dosage des traces de composés polaires — Préparation d'échantillons concentrés par piégeage cryogénique

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit pour l'éthylène une méthode d'échantillonnage par piégeage à la température de la carboglace (195 K).

NOTE — La méthode est également applicable à d'autres gaz ayant des températures d'ébullition inférieures à 195 K (par exemple méthane, azote, oxygène, monoxyde de carbone, éthane).

Elle permet de concentrer les traces de tous les composés polaires peu volatils (eau, alcools, ester, acides, amines, etc.) dans une faible quantité de phase liquide pratiquement sans interférences dues aux phénomènes d'adsorption à la surface interne relativement faible des absorbeurs. Cette technique d'échantillonnage permet le dosage exact de tous ces composés polaires à des teneurs supérieures à 0,01 mg/m³ dans les conditions normales de température et de pression.

Cette méthode d'échantillonnage est également applicable pour la détermination des hydrocarbures à point d'ébullition plus élevé (par exemple les traces d'huile dans l'éthylène).

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 7382 : 1986, *Éthylène à usage industriel — Échantillonnage en phase liquide et en phase gazeuse.*

3 Principe

Passage d'un volume connu d'un échantillon gazeux à travers deux petits absorbeurs à parties frittées identiques, mis en série dans un bain refroidi et remplis d'une quantité connue d'un liquide approprié, puis analyse de ces solutions par une des méthodes appropriées en fonction du composé polaire à doser (par exemple chromatographie en phase gazeuse, titrage acidimétrique, méthode de Karl Fischer).

Application de la loi mathématique pour la sommation d'une progression géométrique infinie convergente à partir des

concentrations des composés à doser, déterminées dans chacun des absorbeurs, en tant que premiers membres de cette progression.

4 Produits

4.1 Solvants d'extraction, de qualité analytique reconnue, ayant des températures de fusion inférieures à 195 K.

La miscibilité avec les composés à doser est primordiale et doit être examinée cas par cas.

Les liquides indiqués dans le tableau 1 peuvent convenir.

Tableau 1 — Solvants d'extraction appropriés

Nom	Formule	Pression de vapeur à 195 K Pa ^{*)}
Acétone	(CH ₃) ₂ CO	20
Méthanol	CH ₃ OH	2,65
Propanol-1	C ₃ H ₇ OH	0,05
Propanol-2	C ₃ H ₇ OH	0,13
Tétrahydrofurane	C ₄ H ₈ O	15,5
Disulfure de carbone	CS ₂	90
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	66,5
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	9,3
Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	0,67

*) 1 Pa = 10⁻⁵ bar

4.2 Mélange cryogénique: Carboglace avec de l'acétone ou du propanol-2.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Deux petits absorbeurs en verre, géométriquement identiques, reliés en série par des joints sphériques rodés (voir figure 1), de dimensions telles que 10 ml de solvant suffisent pour immerger les parties frittées.

5.2 Vase de Dewar, de diamètre approprié, permettant l'introduction de l'ensemble des absorbeurs reliés en série (5.1).

5.3 Compteur à gaz étalonné, relié à la sortie du deuxième absorbeur (voir figure 2). Ce compteur à gaz fonctionne à la pression atmosphérique.

6 Mode opératoire

6.1 Mesures de sécurité

Voir ISO 7382 : 1986, 2.1 et annexe, décrivant un éjecteur à air pour l'élimination de l'échantillon après passage à travers les absorbeurs et le compteur à gaz.

6.2 Préparation de l'appareil

Assembler en série les deux absorbeurs (5.1) et les remplir chacun avec une quantité (environ 10 ml), pesée à 1 mg près, de solvant d'extraction approprié (4.1).

Il est essentiel d'obtenir une solution homogène des composés à doser après absorption et réchauffage des absorbeurs à la température ambiante. Le choix d'un solvant approprié à partir de ceux indiqués en 4.1 doit être effectué à partir de ces considérations.

Introduire les deux absorbeurs reliés ensemble avec les robinets fermés dans le vase de Dewar (5.2) contenant le mélange cryogénique (4.2); fixer le compteur à gaz (5.3) à la sortie du deuxième absorbeur et le relier à l'éjecteur à air (voir 6.1).

6.3 Installation et mise en service de l'appareil

Relier directement l'appareil, préparé conformément à 6.2, au réservoir d'éthylène avec des conduites aussi courtes que possible.

Si des composés polaires à point d'ébullition plus élevée sont à doser, il est recommandé de chauffer ces conduites. Dans le cas du dosage des composés polaires (en particulier l'eau), cela n'est même pas suffisant avec des températures normales de chauffage inférieures à 300 °C. Dans ce cas, une purge d'environ 30 min de la conduite la plus courte possible avant la mise en circuit des absorbeurs devrait être suffisante.

L'emploi d'une bouteille d'échantillonnage intermédiaire peut conduire à une analyse fautive et doit être évitée.

Ouvrir la vanne d'isolement du récipient à échantillonner, puis, à l'aide de la vanne d'échantillonnage réglable et pouvant être chauffée si nécessaire, régler le débit de l'échantillon à 50 l/h à la pression atmosphérique.

Ouvrir les robinets des absorbeurs. Déterminer, à l'aide du compteur à gaz étalonné (5.3), la quantité exacte d'échantillon gazeux qui a traversé les absorbeurs refroidis.

6.4 Préparation des solutions d'essai

À la fin de l'échantillonnage, fermer les quatre robinets et transporter au laboratoire les absorbeurs tout en les laissant dans le vase de Dewar rempli du mélange cryogénique.

Au laboratoire, relier la sortie de chaque absorbeur à un tube desséchant (chlorure de calcium, tamis moléculaire, etc.) pour éviter l'introduction de l'humidité atmosphérique; ensuite, ouvrir le robinet de sortie. Retirer le vase de Dewar et laisser les absorbeurs se réchauffer à la température ambiante durant 15 min environ.

Avant de commencer le dosage, contrôler les masses initiales de solvant; toutefois, toute perte de solvant par évaporation dans le flux d'échantillon gazeux peut être exclue du fait de la pression de vapeur très faible (voir 4.1) du solvant. Si une augmentation de masse se produit, cela peut être dû à un composé non concerné se trouvant à une concentration plus importante. Prendre cette masse en considération pour les calculs ultérieurs.

6.5 Dosage ultérieur

Doser les composés polaires recherchés séparément dans chacune des deux solutions (6.4) soit par une méthode par chromatographie en phase gazeuse, soit par une méthode titrimétrique, et effectuer un essai à blanc.

7 Expression des résultats d'analyses

Le piégeage d'un composé condensable provenant d'un gaz non condensable est évidemment incomplet à cause des difficultés de diffusion à travers les couches limites entre les deux phases.

Toutefois si deux absorbeurs (5.1), géométriquement identiques et remplis avec la même quantité du même solvant de piégeage, sont balayés en série par un même échantillon gazeux à la même température, la fraction relative absorbée est proportionnelle à la concentration du composé condensable dans chaque absorbeur, c'est-à-dire que les concentrations des quantités absorbées dans les phases liquides sont les deux premiers termes d'une progression géométrique infinie convergente.

Ces deux premiers termes sont suffisants pour calculer exactement la somme de la progression entière infinie (c'est-à-dire la somme imaginaire de toutes les concentrations dans l'ensemble des absorbeurs imaginaires infinis placés en série, et ceux-ci devraient certainement dans leur totalité absorber la quantité totale du composé à doser).

La fugacité d'un composé particulier détermine le degré de convergence de la progression.

La somme respective peut être calculée de la manière suivante:

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n = C_1 \times \frac{1 - \alpha^{\infty}}{1 - \alpha}$$

avec

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{C_2}{C_1} \\ &= \frac{C_{n+1}}{C_n} < 1 \end{aligned}$$

On obtient pour la totalité du composé condensable

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n = \frac{C_1^2}{C_1 - C_2}$$

La teneur totale en composé condensable, exprimée en grammes par mètre cube, à la température ambiante et à la pression atmosphérique, est donnée par la formule

$$\frac{1}{100 V} \times \frac{C_1^2 m_1^2}{C_1 m_1 - C_2 m_2}$$

où

V est le volume, en mètres cubes, du gaz échantillonné à la température ambiante et à la pression atmosphérique, mesuré par le compteur à gaz à la sortie du deuxième absorbeur;

C_1 et C_2 sont les concentrations du composé condensable, exprimées en pourcentage en masse, déterminées respectivement dans la solution contenue dans chacun des deux absorbeurs;

m_1 et m_2 sont les masses respectives, en grammes, de la solution contenue dans chacun des deux absorbeurs, mesurées par pesée après l'absorption et le réchauffage à la température ambiante.

Exemple:

Avec

- une analyse des solutions de piégeage par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme;
- une technique chromatographique permettant d'atteindre une limite de détection de 1 mg/kg;
- deux quantités de solvant égales à 10 g;

- un volume d'échantillon gazeux de 10 litres mesuré à la température ambiante et à la pression atmosphérique,

il est possible d'atteindre une limite de détection en phase gazeuse de 1 mg/m³ pour le dosage de tout composé polaire ou moins volatil. Si nécessaire, le flux d'échantillon gazeux peut être maintenu plus longtemps sans aucun risque pour la précision du dosage global.

NOTE — Les masses peuvent être un peu modifiées au cours de l'absorption. Ceci peut alors être corrigé avec une pesée de contrôle ultérieure.

8 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) identification de l'échantillon;
- b) référence de la méthode utilisée, indication du solvant et ses quantités;
- 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 la Norme internationale à laquelle il est fait référence, ou de toutes opérations facultatives.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 8916:1988

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/16d9-919-fcb-4150-8768-8fd1a907c464/iso-8916-1988>

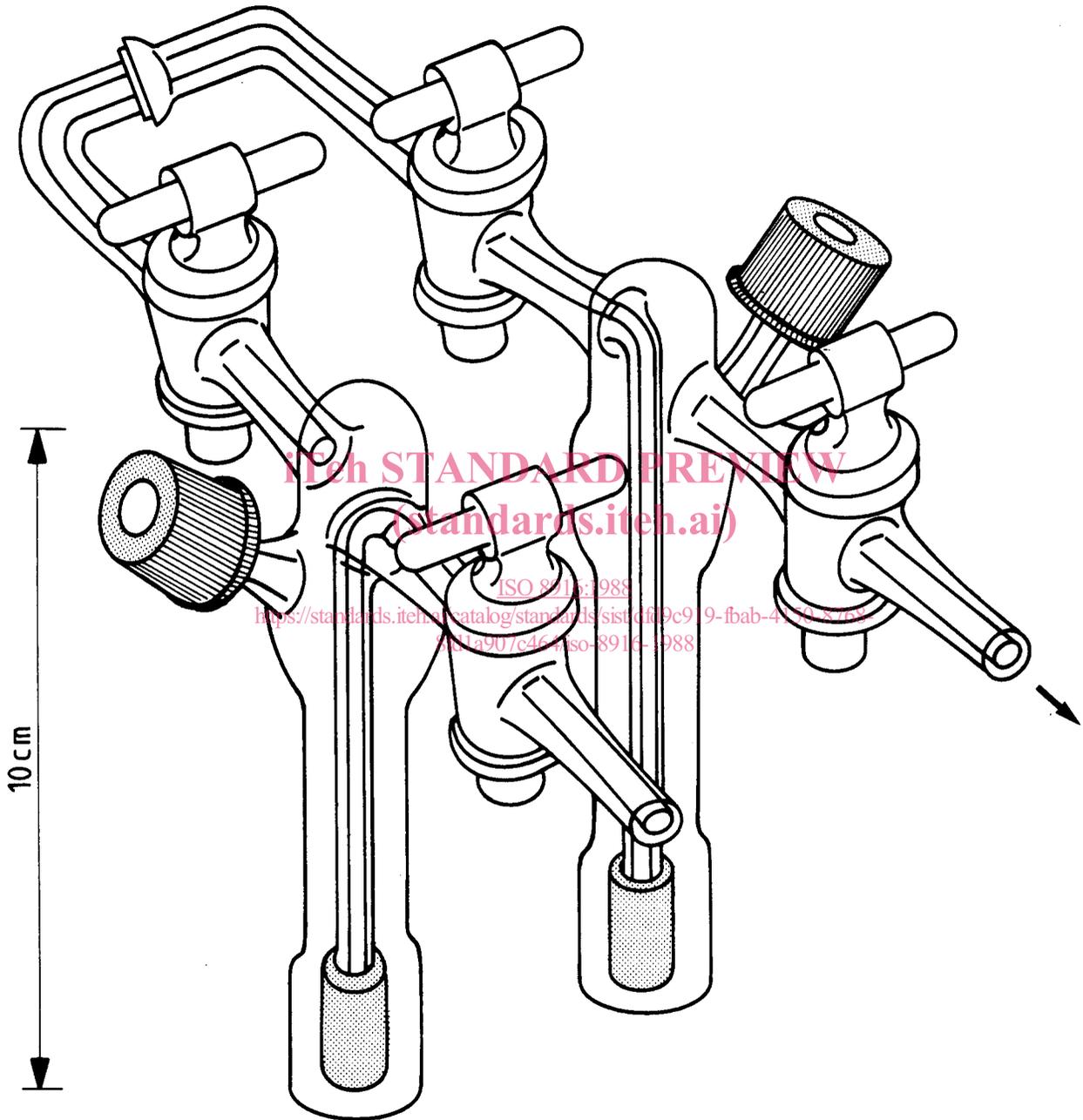


Figure 1 – Appareil d'absorption

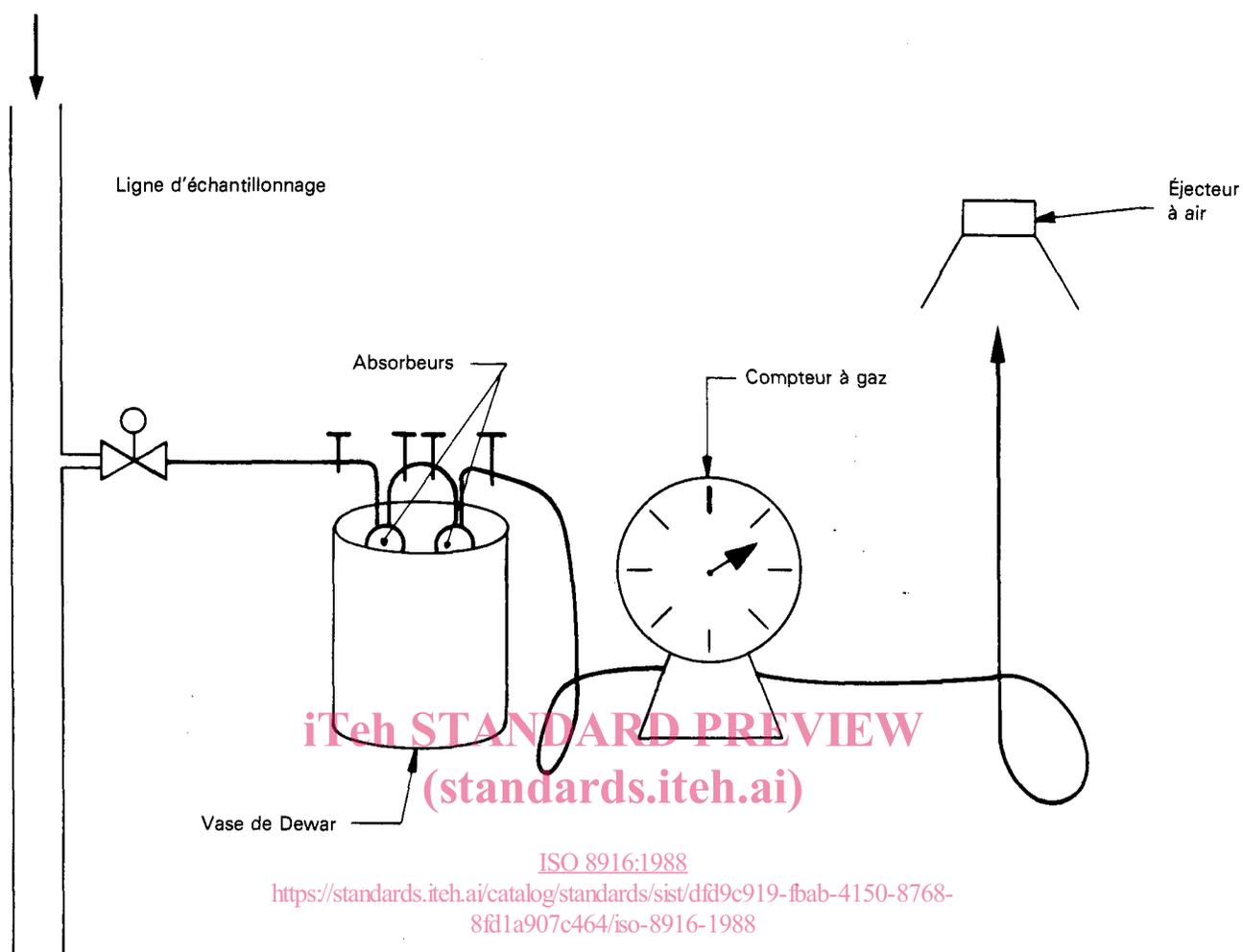


Figure 2 — Représentation schématique de montage de l'appareillage

Annexe A (informative)

Bibliographie

KUERNER, A. Low temperature sampling techniques for the determination of less volatile compounds in gaseous mixtures. *Chromatographia* Vol. 16, pp. 207-210 (1982).

ISO 8917 : 1988, *Oléfines légères à usage industriel — Dosage de l'eau — Directives pour l'utilisation d'analyseurs en ligne.*