
**Produits pétroliers — Détermination de la
répartition dans l'intervalle de distillation —
Méthode par chromatographie en phase
gazeuse**

*Petroleum products — Determination of boiling range distribution — Gas
chromatography method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 3924:1999](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f8469d7a-081b-4479-8fe8-e58b0fa2bbeb/iso-3924-1999)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f8469d7a-081b-4479-8fe8-
e58b0fa2bbeb/iso-3924-1999](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f8469d7a-081b-4479-8fe8-e58b0fa2bbeb/iso-3924-1999)



Sommaire

1	Domaine d'application	1
2	Références normatives	1
3	Termes et définitions.....	1
4	Principe.....	2
5	Produits et réactifs	2
6	Appareillage	3
7	Échantillonnage	5
8	Préparation de l'appareillage.....	5
9	Étalonnage.....	9
10	Mode opératoire.....	12
11	Calculs	12
12	Expression des résultats	13
13	Fidélité	13
14	Rapport d'essai	14
	Annexe A (informative) Points d'ébullition des alcanes non normaux.....	15

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 3924:1999](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/18469d7a-081b-4479-81c8-e58b0fa2bbeb/iso-3924-1999)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/18469d7a-081b-4479-81c8-e58b0fa2bbeb/iso-3924-1999>

© ISO 1999

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse
Internet iso@iso.ch

Imprimé en Suisse

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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 3.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 3924 a été préparée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 3924:1977), dont elle constitue une révision technique.

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

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 3924:1999](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f8469d7a-081b-4479-8fe8-e58b0fa2bbeb/iso-3924-1999)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f8469d7a-081b-4479-8fe8-e58b0fa2bbeb/iso-3924-1999>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 3924:1999

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f8469d7a-081b-4479-8fe8-e58b0fa2bbeb/iso-3924-1999>

Produits pétroliers — Détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation — Méthode par chromatographie en phase gazeuse

AVERTISSEMENT — L'utilisation de la présente Norme internationale implique l'intervention de produits, d'opérations et d'équipements à caractère dangereux. La présente Norme internationale n'est pas censée aborder tous les problèmes de sécurité concernés par son usage. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de consulter et d'établir des règles de sécurité et d'hygiène appropriées et de déterminer l'applicabilité des restrictions réglementaires avant utilisation.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode pour la détermination de la répartition dans l'intervalle de distillation des produits pétroliers. La méthode est applicable aux produits pétroliers et aux fractions pétrolières dont le point final de distillation est égal ou inférieur à 538 °C à la pression atmosphérique quand il est mesuré en appliquant la présente Norme internationale. La présente Norme internationale n'est pas adaptée au cas des essences ou composés à base d'essences. Le domaine d'application de la méthode est limité aux produits dont l'intervalle de distillation est supérieur à 55 °C et dont la pression de vapeur est suffisamment basse pour permettre un échantillonnage à la température ambiante.

2 Références normatives

[ISO 3924:1999](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f8469d7a-081b-4479-8fe8-e58b0fa2bbeb/iso-3924-1999>

Les documents normatifs suivants contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Pour les références datées, les amendements ultérieurs ou les révisions de ces publications ne s'appliquent pas. Toutefois, les parties prenantes aux accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des documents normatifs indiqués ci-après. Pour les références non datées, la dernière édition du document normatif en référence s'applique. Les membres de l'ISO et de la CEI possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

ISO 3170:1988, *Produits pétroliers liquides — Échantillonnage manuel*.

ISO 3171:1988, *Produits pétroliers liquides — Échantillonnage automatique en oléoduc*.

ISO 4259:1992, *Produits pétroliers — Détermination et application des valeurs de fidélité relatives aux méthodes d'essai*.

3 Termes et définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1

point initial de distillation

PI

température correspondant au point du chromatogramme pour lequel la surface cumulée est égale à 0,5 % de la surface totale du chromatogramme

3.2

point final de distillation

PF

température correspondant au point du chromatogramme pour lequel la surface cumulée est égale à 99,5 % de la surface totale du chromatogramme

4 Principe

Les hydrocarbures contenus dans une prise d'essai, introduite dans la colonne d'un chromatographe en phase gazeuse, sont séparés dans l'ordre croissant de leur point d'ébullition. On fait monter la température de la colonne à une vitesse reproductible, et l'aire du chromatogramme est intégrée pendant la durée de l'analyse. Des températures d'ébullition sont déduites d'une courbe d'étalonnage, obtenue dans les mêmes conditions en opérant sur un mélange connu d'hydrocarbures couvrant la même plage supposée. Ces données permettent de déterminer la répartition dans l'intervalle de distillation.

5 Produits et réactifs

5.1 Phase stationnaire pour les colonnes, non polaire, éluant les hydrocarbures dans l'ordre croissant de leur point d'ébullition.

NOTE Les produits suivants ont été utilisés avec succès comme phases stationnaires:

Silicone UC-W98

Silicone GE-SE-30

Silicone OV-1

Silicone OV-101

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

5.2 Support solide pour colonnes remplies, consistant habituellement en de la brique réfractaire broyée ou de la terre de diatomée pour chromatographie.

ISO 3924:1999

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f8469d7a-081b-4479-8fe8->

La granulométrie et le taux d'imprégnation doivent être tels qu'ils conduisent à une résolution et à une durée d'analyse optimales.

NOTE En général, un taux d'imprégnation compris entre 3 % et 10 % a été jugé très satisfaisant.

5.3 Gaz vecteur, constitué d'hélium ou d'hydrogène pour les détecteurs à conductivité thermique, ou d'azote, d'hélium ou d'argon pour les détecteurs à ionisation de flamme.

5.4 Mélange étalon, consistant en un mélange d'hydrocarbures couvrant la gamme de C₅ à C₄₄, pesés avec précision et dissous dans le disulfure de carbone (5.6).

Le mélange d'alcanes suivant s'est révélé satisfaisant pour la plupart des échantillons: C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₄, C₂₈, C₃₂, C₃₆, C₄₀, C₄₄. Au moins un des constituants du mélange doit avoir un point d'ébullition inférieur au point initial de distillation de l'échantillon, et au moins un des constituants doit avoir un point d'ébullition supérieur au point final de distillation de l'échantillon. Le Tableau 1 donne la liste des points d'ébullition des alcanes.

NOTE 1 Il est recommandé d'utiliser une concentration du mélange d'hydrocarbures dans le disulfure de carbone d'environ 10 parties pour 100 pour les colonnes remplies et d'environ 1 partie pour 100 pour les colonnes capillaires.

NOTE 2 Si l'échantillon à analyser contient des quantités significatives de *n*-alcanes qui peuvent être identifiés sur le chromatogramme, les pics correspondants peuvent être utilisés comme points d'étalonnage interne. Toutefois, il est conseillé d'utiliser le mélange étalon pour être sûr de l'identification des pics.

NOTE 3 Si nécessaire, on peut ajouter de manière qualitative du propane ou du butane au mélange étalon pour satisfaire à 5.4. Ceci peut être réalisé en faisant barboter, à l'aide d'une seringue à gaz, une petite quantité de l'hydrocarbure gazeux dans la solution de mélange étalon contenue dans un flacon bouché par un septum.

NOTE 4 Si des phases stationnaires autres que celles énumérées dans la note en 5.1 sont utilisées, les temps de rétention de quelques alkylbenzènes (tels que l'*o*-xylène, le *n*-butylbenzène, le 1,3,5-tri-isopropylbenzène, le *n*-décybenzène et le *n*-tétradécylbenzène) choisis pour se répartir dans l'intervalle de distillation, peuvent être déterminés de manière à vérifier que la colonne sépare effectivement ces constituants dans l'ordre de leurs points d'ébullition (voir annexe A).

5.5 Produit de référence

On doit utiliser le gasoil de référence ASTM n°1 comme produit de référence primaire.

5.6 Disulfure de carbone, de qualité analytique.

Tableau 1 — Points d'ébullition des alcanes normaux

Nombre d'atomes de carbone	Point d'ébullition °C	Nombre d'atomes de carbone	Point d'ébullition °C
2	-89	24	391
3	-42	25	402
4	0	26	412
5	36	27	422
6	69	28	431
7	98	29	440
8	126	30	449
9	151	31	458
10	174	32	466
11	196	33	474
12	216	34	481
13	235	35	489
14	254	36	496
15	274	37	503
16	287	38	509
17	302	39	516
18	316	40	522
19	330	41	528
20	344	42	534
21	356	43	540
22	369	44	545
23	380		

NOTE Ces valeurs ont été obtenues à partir du Projet API 44 du 31 octobre 1972.

6 Appareillage

6.1 Chromatographe

Tout chromatographe en phase gazeuse présentant les caractéristiques suivantes peut être utilisé:

6.1.1 Détecteur, à ionisation de flamme ou à conductivité thermique.

Le détecteur doit avoir une sensibilité suffisante pour déceler 1,0 % (*m/m*) de dodécane en donnant, dans les conditions prescrites par la présente Norme internationale, une hauteur de pic au moins égale à 10 % de l'échelle totale de l'enregistreur, et sans qu'il y ait perte de résolution telle qu'elle est définie en 8.3. Quand il est réglé sur

cette sensibilité, le détecteur doit avoir une stabilité telle que la dérive de la ligne de base n'excède pas 1 % de l'échelle totale par heure. Le détecteur doit être capable de fonctionner continuellement à la température maximale à laquelle la colonne sera utilisée. Le détecteur doit être raccordé à la colonne de manière à éviter tout point froid entre le détecteur et la colonne.

NOTE 1 Il n'est pas conseillé de faire fonctionner le détecteur à conductivité thermique à une température supérieure à la température maximale de la colonne. Cela aurait pour seuls effets de raccourcir la durée de vie du détecteur et de contribuer, en général, à élever le niveau de bruit de fond et à augmenter la dérive.

NOTE 2 Pour les besoins de la présente Norme internationale, le terme «% (m/m)» est utilisé pour représenter la fraction massique d'une substance.

6.1.2 Programmeur de température de la colonne, à même de programmer la température sur une plage suffisante pour obtenir un temps de rétention au moins égal à 1 min pour le point initial de distillation et de manière à éluer la totalité de l'échantillon durant la rampe de température.

Le programme doit être suffisamment reproductible pour que la répétabilité des temps de rétention de chacun des constituants du mélange étalon (5.4) soit inférieure ou égale à 6 s.

Si le point initial de distillation est inférieur à environ 93 °C, il peut être nécessaire que la température initiale de la colonne soit inférieure à la température ambiante. Cependant, il faut éviter des températures de départ trop basses, car il convient d'être sûr que la phase stationnaire demeure liquide. La température de départ de la colonne doit seulement être suffisamment basse pour que la courbe d'étalonnage obtenue réponde aux exigences de la présente Norme internationale.

6.1.3 Injecteur, à même de fonctionner de façon continue à la température maximale à laquelle sera portée la colonne.

On peut aussi prévoir un système d'injection «dans la colonne» à condition qu'il existe un moyen de programmer la température de la colonne entière, y compris le point d'introduction de l'échantillon, jusqu'à la température maximale requise. L'injecteur doit être raccordé à la colonne de manière à éviter tout point froid entre le système d'injection et la colonne.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 3924:1999
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f8469d7a-081b-4479-8fe8-e58b0fa2bbeb/iso-3924-1999>

6.2 Colonne

N'importe quelle colonne et n'importe quelles conditions peuvent être utilisées pourvu que, dans les conditions de l'essai, les séparations se fassent dans l'ordre des points d'ébullition et que la résolution R de la colonne soit au moins égale à 3 mais non supérieure à 10 (voir 8.3).

6.3 Enregistreur/table traçante

Cet appareillage sert à tracer le chromatogramme. On peut utiliser un potentiomètre enregistreur de 0 mV à 1 mV ayant un temps de réponse de pleine échelle inférieur ou égal à 2 s, et dont le diagramme a une largeur d'environ 120 mm. En variante, on peut utiliser un ordinateur ou autre dispositif, dans la mesure où il est capable de réaliser une présentation graphique de qualité identique ou supérieure à celle de l'enregistreur potentiométrique.

6.4 Intégrateur/ordinateur

Cet appareillage sert à déterminer les aires cumulées du chromatogramme. Cela peut être réalisé à l'aide d'un système d'acquisition de données chromatographiques (ordinateur) ou d'un intégrateur électronique. L'intégrateur/ordinateur doit comporter un logiciel de chromatographie permettant de mesurer les temps de rétention et les aires des pics. En outre, le système doit être capable de convertir le signal du détecteur intégré continuellement, en tranches d'aire de durée fixe. Ces tranches d'aire contiguës, collectées sur la durée totale de l'analyse, doivent être enregistrées pour être traitées ultérieurement. La gamme électronique de l'intégrateur/ordinateur (par exemple 1 V) doit se situer dans le domaine de linéarité du détecteur/électromètre utilisé. Le système doit pouvoir soustraire une tranche d'aire d'un essai à blanc de la tranche d'aire correspondante d'un échantillon.

NOTE Certains chromatographes en phase gazeuse possèdent un algorithme intégré à leur logiciel de travail qui permet d'enregistrer dans la mémoire un modèle mathématique du profil de la ligne de base. Ce profil peut être automatiquement soustrait du signal du détecteur des analyses ultérieures d'échantillons pour compenser tout décalage de ligne de base.

Certains systèmes d'intégration peuvent également enregistrer et soustraire automatiquement une analyse à blanc des analyses ultérieures d'échantillons.

6.5 Régulateurs de pression et de débit

6.5.1 Dans le cas de l'utilisation de colonnes remplies, le chromatographe doit être équipé de régulateurs de débit aptes à maintenir le débit du gaz vecteur à ± 1 %, sur toute l'étendue des températures de fonctionnement.

6.5.2 Dans le cas de l'utilisation de colonnes capillaires de grand diamètre intérieur, le chromatographe doit être équipé d'un régulateur de pression ou de débit de gaz vecteur approprié à l'injecteur utilisé.

6.6 Microseringue

Ce dispositif sert à introduire la prise d'essai dans le chromatographe.

NOTE L'injection de la prise d'essai peut être effectuée soit manuellement, soit automatiquement. L'injection automatique est préférable, en raison de la meilleure précision obtenue sur les temps de rétention.

7 Échantillonnage

Prélever les échantillons conformément à l'ISO 3170 ou l'ISO 3171.

8 Préparation de l'appareillage

8.1 Préparation de la colonne

N'importe quelle méthode qui conduise à une colonne répondant aux exigences de 6.2 peut être utilisée. La colonne doit être conditionnée à la température maximale de travail, de manière à réduire les dérives de la ligne de base dues aux pertes de substances de la colonne.

8.1.1 Colonnes remplies

Une méthode acceptable, pour conditionner la colonne, consiste à purger la colonne avec le débit normal de gaz vecteur pendant 12 h à 16 h, alors qu'elle est maintenue à la température maximale de travail. Cette méthode s'est révélée efficace pour les colonnes dont le taux d'imprégnation initial est de 10 % de phase stationnaire.

8.1.2 Colonnes capillaires

Les colonnes capillaires peuvent être conditionnées en utilisant la procédure suivante:

- Installer la colonne selon les instructions du fabricant. Régler les débits de gaz de la colonne et du détecteur. Vérifier que le circuit ne présente pas de fuite.
- Laisser le circuit se purger à la température ambiante pendant au moins 30 min. Puis élever la température du four d'environ 5 °C/min à 10 °C/min jusqu'à ce qu'elle atteigne la température de travail finale, et maintenir cette température pendant environ 30 min.
- Répéter le programme de température plusieurs fois jusqu'à ce qu'une ligne de base stable soit obtenue.

NOTE Des colonnes capillaires à phases réticulées ou greffées sont disponibles dans le commerce et sont habituellement préconditionnées. Ces colonnes présentent un taux de perte de substances bien plus faible que les colonnes remplies.

8.2 Chromatographe

Mettre le chromatographe en service suivant les instructions du fabricant. Des conditions opératoires typiques sont données dans les Tableaux 2 et 3.

Si un détecteur à ionisation de flamme est utilisé, les dépôts qui s'y forment par suite de la combustion des produits de décomposition de la silicone doivent être régulièrement enlevés, car ils modifient les caractéristiques de réponse du détecteur.

Tableau 2 — Conditions opératoires typiques pour les colonnes remplies

Colonnes remplies	1	2
Longueur de la colonne (m)	0,7	0,5
Diamètre intérieur de la colonne (mm)	3,2	3,2
Phase stationnaire	OV-101	UC-W98
Pourcentage de phase stationnaire	5	10
Support	G ^a	P ^b
Granulométrie du support (µm)	80/100	80/100
Température initiale de la colonne (°C)	- 40	- 30
Température finale de la colonne (°C)	350	360
Vitesse de montée en température (°C/min)	10	10
Gaz vecteur	Hélium	Azote
Débit de gaz vecteur (ml/min)	30	25
Détecteur	FID	FID
Température du détecteur (°C)	370	360
Température du système d'injection (°C)	370	350
Volume de la prise d'essai (µl)	0,5	1
<p>^a Chromosorb[®] G (AW-DMS).</p> <p>^b Chromosorb[®] P (AW).</p>		

Tableau 3 — Conditions opératoires typiques pour les colonnes capillaires

Colonnes capillaires	3	4	5
Longueur de la colonne (m)	7,5	5	10
Diamètre intérieur de la colonne (mm)	0,53	0,53	0,53
Phase stationnaire	DB-1	HP-1	HP-1
Épaisseur de la phase stationnaire (µm)	1,5	0,88	2,65
Gaz vecteur	Azote	Hélium	Hélium
Débit de gaz vecteur (ml/min)	30	12	20
Température initiale de la colonne (°C)	40	35	40
Température finale de la colonne (°C)	340	350	350
Vitesse de montée en température (°C/min)	10	10	15
Détecteur	FID	FID	FID
Température du détecteur (°C)	350	380	350
Température de l'injecteur (°C)	340	De type «froid dans la colonne»	De type «température de vaporisation programmée»
Volume de la prise d'essai (µl)	0,5	1	0,2
Concentration de l'échantillon [% (m/m)]	25	10	Pur

ISO 3924:1999

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f8469d7a-081b-4479-8fe8-e58b0fa2bbeb/iso-3924-1999>

8.3 Résolution de la colonne

Analyser le mélange étalon dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les échantillons. En utilisant la méthode indiquée à la Figure 1, calculer la résolution R à partir de l'intervalle de temps compris entre les sommets t_1 et t_2 des pics des deux alcanes C_{16} et C_{18} et des largeurs à mi-hauteur y_1 et y_2 de ces pics, comme suit:

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{1,699(y_1 + y_2)}$$

où

- R est la résolution de la colonne;
- t_1 est le temps de rétention, en secondes, du pic C_{16} à son maximum;
- t_2 est le temps de rétention, en secondes, du pic C_{18} à son maximum;
- y_1 est la largeur à mi-hauteur, en secondes, du pic C_{16} ;
- y_2 est la largeur à mi-hauteur, en secondes, du pic C_{18} .

La valeur de R , obtenue par cette équation, doit être au moins égale à 3 mais ne doit pas être supérieure à 10.

8.4 Vérification de la réponse du détecteur

Cette méthode suppose que la réponse du détecteur à l'égard des hydrocarbures pétroliers est proportionnelle à la masse des constituants individuels. Cela doit être vérifié à la mise en service du système chromatographique et chaque fois qu'il est apporté une modification quelconque au système ou aux conditions opératoires. Analyser le