
**Liants pour peintures et vernis —
Chromatographie par perméation
de gel (GPC) —**

Partie 1:

Utilisation de tétrahydrofurane (THF) comme
éluant

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

*Binder for paints and varnishes — Gel permeation chromatography
(GPC) —*

*ISO 13885-1:1998
Part 1: Tetrahydrofuran (THF) as eluent*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/574929d4-4e20-499f-9a64-ee447dc48b38/iso-13885-1-1998>



Sommaire

1	Domaine d'application.....	1
2	Références normatives	1
3	Définition	2
4	Principe.....	2
5	Appareillage	2
6	Éluant	5
7	Étalonnage de l'appareillage	6
8	Échantillonnage	8
9	Préparation de l'essai	9
10	Conditions d'analyse.....	9
11	Collecte et évaluation des données.....	10
12	Fidélité	13
13	Rapport d'essai	14
Annexe A (informative)	Informations complémentaires.....	18
Annexe B (informative)	Bibliographie	24
Annexe C (informative)	Exemple de fiche de données pour un étalon de polymère	25

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 13885-1:1998

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/574929d4-4c20-499f-9a04-ee447dc48b38/iso-13885-1-1998>

© ISO 1998

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 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 13885-1 a été élaborée par le comité technique ISO /TC 35, *Peintures et vernis*, sous-comité SC 10, *Méthodes d'essai des liants pour peintures et vernis*.

L'ISO 13885 comprendra les parties suivantes, présentées sous le titre général *Liants pour peintures et vernis — Chromatographie par perméation de gel (GPC)*:

— *Partie 1: Utilisation de tétrahydrofurane (THF) comme éluant*

— *Partie 2: N,N-diméthylacétamide (DMAC) comme éluant*

— *Partie 3: Eau comme éluant*

Au moment de la publication de la présente partie de l'ISO 13885, les parties 2 et 3 étaient encore au stade proposition.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/374929d4-4e20-499f-9a64-ee447dc48b38/iso-13885-1-1998>

Les annexes A à C de la présente partie de l'ISO 13885 sont données uniquement à titre d'information.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 13885-1:1998

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/374929d4-4e20-499f-9a64-ee447dc48b38/iso-13885-1-1998>

Liants pour peintures et vernis — Chromatographie par perméation de gel (GPC) —

Partie 1:

Utilisation de tétrahydrofurane (THF) comme éluant

AVERTISSEMENT — La présente partie de l'ISO 13885 peut impliquer l'utilisation d'appareillages et de matériaux dangereux, ainsi que la mise en œuvre de modes opératoires dangereux. Elle n'est pas censée aborder tous les problèmes de sécurité liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de la présente partie de l'ISO 13885 d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité, et de déterminer l'applicabilité des limitations réglementaires avant toute utilisation. Une déclaration de danger spécifique figure dans l'article 6.

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 13885 fait partie d'une série de normes traitant de l'échantillonnage et des essais des peintures, vernis et produits assimilés.

Elle décrit les conditions de détermination de la distribution de la masse moléculaire, de la masse moléculaire moyenne en nombre M_n et de la masse moléculaire moyenne en masse M_w des polymères solubles dans le tétrahydrofurane par chromatographie par perméation de gel ¹⁾

Il se peut que, malgré la bonne répétabilité obtenue avec cette méthode, celle-ci ne puisse être utilisée avec certains types de polymères à cause de certaines interactions spécifiques, comme l'adsorption au sein du système échantillon/éluant/colonne.

Cette méthode n'est pas absolue et nécessite un étalonnage d'après des étalons de polystyrène disponibles dans le commerce et caractérisés par des méthodes absolues. Les résultats concernant des échantillons de polymères autres que le polystyrène ne sont donc comparables qu'au sein de groupes d'échantillons du même type.

Les conditions fixées dans la présente partie de l'ISO 13885 ne conviennent pas pour l'analyse par chromatographie par perméation de gel d'échantillons de polymère dont les valeurs de M_w sont supérieures à 10^6 (voir annexe A).

La présente partie de l'ISO 13885 ne présente pas de méthodes de correction, par exemple pour l'élimination de l'élargissement de pic. Si des valeurs de masse moléculaire absolue sont requises, il faut utiliser une méthode absolue, par exemple par membrane osmométrique pour M_n ou par diffusion de la lumière pour M_w .

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 13885. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 13885 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

1) Également connue sous l'appellation «chromatographie d'exclusion par la taille».

ISO 1513:1992, *Peintures et vernis — Examen et préparation des échantillons pour essais.*

ISO 5725-1:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 1: Principes généraux et définitions.*

ISO 15528:—²), *Peintures et vernis — Échantillonnage.*

ASTM D 3536-91, *Test method for molecular weight averages and molecular weight distribution by liquid exclusion chromatography (Gel Permeation Chromatography — GPC).*

ASTM D 5296-92, *Test method for molecular weight averages and molecular weight distribution of polystyrene by high performance size-exclusion chromatography.*

3 Définition

Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 3451, la définition suivante s'applique.

3.1 chromatographie par perméation de gel

méthode chromatographique selon laquelle les molécules complètement dissoutes d'un échantillon de polymère sont fractionnées sur un matériau de colonne poreux, la séparation s'effectuant en fonction de la taille de la molécule (ou plus précisément en fonction de la taille de la bobine de polymère qui se forme dans ce solvant d'élué)

NOTE 1 Les petites molécules diffusent plus souvent dans les pores du matériau de la colonne et sont donc retardées par rapport aux molécules de grande taille. Par conséquent, les grandes molécules sont éluées avant les petites. Dans les conditions d'essai données, le volume de rétention est seulement fonction de la taille de la molécule.

NOTE 2 Il s'agit d'une forme spéciale de chromatographie en phase liquide.

[ISO 13885-1:1998](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/374929d4-4e20-499f-9a64-ee447dc48b38/iso-13885-1-1998)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/374929d4-4e20-499f-9a64-ee447dc48b38/iso-13885-1-1998>

4 Principe

La teneur en polymère d'un échantillon est déterminée, puis l'échantillon est dilué avec de l'éluant de façon à obtenir une concentration de moins de 5 g/l, et une partie aliquote de l'échantillon dilué est injectée dans le système de chromatographie par perméation de gel. La concentration des molécules éluées dans la colonne est mesurée par ordre de taille décroissante, avec un détecteur sensible à la concentration, par exemple un réfractomètre différentiel. La distribution de la masse moléculaire, les quantités M_n et M_w , ainsi que l'hétérogénéité ou la polydispersité M_w/M_n , sont calculées à partir du chromatogramme qui en résulte, à l'aide d'une courbe d'étalonnage qui a été déterminée pour ce système particulier de chromatographie par perméation de gel.

5 Appareillage

L'appareillage doit comporter les éléments représentés à la figure 1 et décrits ci-dessous.

Il est essentiel que tous les éléments qui sont en contact avec l'éluant ou la solution échantillon soient résistants à ces produits et ne présentent ni adsorption ni effets mémoire d'aucune sorte. Les éléments de l'appareillage de chromatographie par perméation de gel, qui dans ce cas utilise le tétrahydrofurane comme éluant, doivent être reliés au moyen de tubes capillaires en acier inoxydable.

5.1 Alimentation en éluant

Le réservoir d'éluant doit protéger correctement l'éluant contre les influences extérieures, notamment l'atmosphère et la lumière, si nécessaire au moyen d'une couche de gaz inerte recouvrant la surface du liquide. Le réservoir

2) À publier. (Révision de l'ISO 842:1984 et de l'ISO 1512:1991)

d'éluant doit avoir une capacité suffisante pour que l'appareillage puisse atteindre l'équilibre entre le solvant d'éluion et la surface de matériau de la colonne, et pour que plusieurs analyses puissent être effectuées.

L'éluant doit être dégazé avant d'être introduit dans le réservoir, ou au moyen d'un dispositif installé entre le réservoir et la pompe, pour empêcher toute défaillance de la pompe ou la formation de bulles dans le détecteur. Le choix de la méthode de dégazage utilisée — piège à bulles, purge en ligne à l'hélium ou dégazage par le vide, par exemple — est libre, mais la méthode choisie doit être mentionnée dans le rapport d'essai.

5.2 Pompe

La pompe permet d'obtenir un débit d'éluant dans la colonne aussi régulier que possible et égal à 1 ml/min. Pour cela, la pompe doit fonctionner au rendement maximal à ce débit.

La pompe doit être conçue de façon à maintenir le niveau de bruit du détecteur comme spécifié en 5.6, ou un amortisseur de pulsations doit être installé immédiatement en aval de la pompe.

Le paramètre qui caractérise une molécule de polymère d'une taille donnée est le volume élué entre l'injection de la solution échantillon et l'éluion du polymère. La reproductibilité du mesurage de ce volume doit être supérieure à 0,3 %. Si le volume de rétention n'est pas mesuré au moyen d'un débitmètre permettant d'obtenir l'exactitude adéquate, mais seulement indirectement à partir du temps d'éluion, la constance du débit de pompage et la reproductibilité des pompes utilisées sont plus critiques: la constance et la reproductibilité d'environ 1 % que l'on obtient actuellement sur de longues périodes de fonctionnement ne conviennent pas pour la reproductibilité requise du mesurage de la masse moléculaire. Lorsque les chromatogrammes sont évalués sur la base de la durée, il est donc nécessaire de vérifier que les conditions de débit pendant l'étalonnage et l'analyse sont identiques, en utilisant par exemple des étalons internes dans la solution d'étalonnage et la solution échantillon, et, si les conditions de débit ne sont pas identiques, en effectuant les corrections appropriées. Les étalons internes utilisés doivent être mentionnés dans le rapport d'essai.

5.3 Système d'injection

Le système d'injection sert à introduire une quantité prédéterminée et précise de la solution échantillon dans le flux d'éluant, de façon rapide et régulière.

Lorsque la solution échantillon est versée dans la boucle d'échantillonnage, puis introduite dans le flux d'éluant, le volume de liquide utilisé doit être suffisant pour que, même s'il se produit des effets de flux laminaire, la boucle d'échantillonnage soit complètement remplie de solution échantillon, puis rincée à grande eau.

Il faut éviter, par une conception appropriée ou un rinçage adéquat, tout effet mémoire induit par la solution échantillon précédente dans le système d'injection.

5.4 Colonnes

L'appareillage doit comporter une ou plusieurs colonnes raccordées en série et remplies d'un matériau poreux sphérique, le diamètre des pores correspondant à la taille des molécules de polymère faisant l'objet de l'analyse.

Le matériau de remplissage est en principe constitué d'un copolymère de styrène/divinylbenzène (S/DVB), produit selon un procédé spécial de polymérisation, qui gonfle peu dans le solvant et ne se déforme donc pas sous la pression appliquée au débit de 1 ml/min.

Outre ces particules de S/DVB sphériques macroporeuses, d'autres matériaux de remplissage sont également utilisés, à base d'autres monomères organiques ou de dioxyde de silicium (silice). Le critère d'utilisation est l'absence d'interaction d'adsorption entre leur surface et les molécules de polymère présentes dans l'échantillon. De plus, l'échantillon faisant l'objet de l'analyse ne doit pas être modifié, ni chimiquement ni structurellement, au sein du système de chromatographie.

Certains polymères peuvent réagir avec la surface du matériau de remplissage, par exemple par adsorption, et d'autres effets peuvent parfois interférer avec le mécanisme de séparation par chromatographie par perméation de gel. L'annexe A décrit ces effets et propose des solutions. S'il s'agit de comparer des analyses de ces polymères effectuées par différents laboratoires, les laboratoires doivent convenir des détails des conditions d'essai non prévues par la présente partie de l'ISO 13885.

Il est pratiquement impossible d'obtenir deux colonnes ayant la même distribution de rayons des pores et la même qualité de remplissage. Pour réaliser l'objectif de la présente norme, qui est d'obtenir des résultats le plus concordants possible lors d'essais réalisés dans différents laboratoires, avec différents appareillages de chromatographie par perméation de gel, sur un même échantillon, il est nécessaire de satisfaire aux prescriptions minimales spécifiées ci-dessous en ce qui concerne l'élargissement de pic (exprimé en termes de nombre de plateaux théoriques) et l'efficacité de séparation. Les valeurs obtenues doivent être mentionnées dans le rapport d'essai.

a) Nombre de plateaux théoriques

Le nombre de plateaux doit être déterminé, pour l'appareillage utilisé, à partir de la largeur de pic à mi-hauteur (voir figure 2). Injecter 20 µl d'une solution d'éthylbenzène (concentration 1 g/l) dans la colonne et évaluer le chromatogramme obtenu dans les mêmes conditions que pour l'analyse des polymères, à l'aide de l'équation (1):

$$\text{Nombre de plateaux théoriques } N = 5,54 \times \left(\frac{V_e}{W_{1/2}} \right)^2 \times \frac{100}{L} \quad \dots (1)$$

où

V_e est le volume ou le temps de rétention jusqu'au maximum du pic;

$W_{1/2}$ est la largeur de pic à mi-hauteur (voir figure 2); utiliser les mêmes unités pour V_e et W ;

L est la longueur, en centimètres, de la colonne/du système de colonne.

Déterminer la largeur de pic à mi-hauteur soit électroniquement à partir d'au moins 30 points d'information par pic, soit manuellement sur un chromatogramme où le pic mesure au moins 2 cm de largeur à mi-hauteur et au moins 15 cm de hauteur au maximum du pic.

Exprimer le résultat comme étant le nombre de plateaux théoriques par mètre de longueur totale de colonne. Pour être conforme aux prescriptions de la présente partie de l'ISO 13885, un système de colonne doit comporter au moins 20 000 plateaux/m.

NOTE Il est conseillé de consulter l'annexe A pour ce qui concerne la traînée et le front (asymétrie) du pic, permettant de calculer le nombre de plateaux.

b) Efficacité de séparation

Pour obtenir une résolution adéquate, la courbe d'étalonnage ayant pour coordonnées $\log_{10} M$ en fonction du volume de rétention V_e pour le système de colonne utilisé ne doit pas excéder une pente donnée. Ce paramètre doit être mesuré au moyen d'une paire d'étalons de polystyrène qui éluent dans la zone du maximum du pic, pour l'échantillon de polymère examiné, ou tiré de la courbe d'étalonnage et évalué à l'aide de l'équation (2):

$$\text{Efficacité de séparation} = \frac{V_{e,M_x} - V_{e,(10 \times M_x)}}{\text{Section de la colonne}} > 6,0 \quad \dots (2)$$

où

V_{e,M_x} est le volume de rétention pour le polystyrène de masse moléculaire M_x , en centimètres cubes;

$V_{e,(10 \times M_x)}$ est le volume de rétention pour 10 fois cette masse moléculaire, en centimètres cubes;

la section de la colonne est exprimée en centimètres carrés.

Choisir M_x de sorte que le maximum du pic pour l'échantillon de polymère étudié se trouve à peu près à mi-chemin entre ces deux volumes de rétention.

NOTE Voir annexe A pour la résolution minimale requise par la norme ASTM D 5296-92, article 12, équation (3).

5.5 Contrôle de la température de colonne

Réaliser l'essai à température ambiante ou à une température n'excédant pas 40 °C. La température de la colonne ne doit pas varier de plus de 1 °C au cours de l'analyse (voir annexe A). Effectuer l'étalonnage et les analyses d'échantillons à la même température. Si les analyses doivent être effectuées par différents laboratoires à des fins de comparaison, la température de la colonne doit faire l'objet d'un accord.

5.6 Détecteur

Utiliser un détecteur à réfractomètre différentiel. Le volume de la cellule ne doit pas excéder 0,010 ml.

NOTE Pour le cas d'une limitation à un détecteur de type simple, voir annexe A.

Si l'on doit analyser des échantillons constitués de copolymères ou de mélanges de polymères, s'assurer que tous les composants donnent le même facteur de réponse (rapport du signal du détecteur à la concentration d'analyte dans le produit élué, ou, dans le cas du réfractomètre différentiel, augmentation de l'indice de réfraction spécifique ν (généralement exprimé par dn/dc), c'est-à-dire mathématiquement:

$$0,2 \leq \frac{k_i}{k_j} \leq 5 \quad \dots (3)$$

où

k_i et k_j sont les facteurs de réponse pour les composants i et j , respectivement;

dn/dc est le changement de l'indice de réfraction n lié au changement de la concentration c .

Si le rapport des facteurs de réponse n'entre pas dans cette plage lors de l'analyse d'une série d'échantillons, on peut utiliser un détecteur différent, ou une autre combinaison de détecteurs. S'il s'agit de comparer les résultats obtenus par différents laboratoires pour une telle série d'échantillons, le type de détecteur doit faire l'objet d'un accord. Si un détecteur différent est utilisé, il faut en donner les raisons dans le rapport d'essai. Voir annexe A.

Il convient que la réponse du détecteur, obtenue en utilisant l'enregistrement de l'échantillon comme spécifié dans la présente partie de l'ISO 13885, donne, pour le réglage minimal de l'amortissement électronique, un niveau de bruit atteignant moins de 1 % de la hauteur maximale du pic de polymère. Les variations de pression, de température et de débit influant sur le niveau de bruit, surtout dans le cas du réfractomètre différentiel, il faut prendre les mesures adéquates pour maintenir une température constante et amortir les pulsations.

5.7 Débitmètre

Comme décrit en 5.2, le paramètre le plus important dans l'éluion d'une certaine taille de molécules est le volume de rétention. Le type de débitmètre utilisé pour mesurer ce paramètre doit être mentionné dans le rapport d'essai. Si le volume de rétention est déterminé indirectement, par exemple à partir du temps d'éluion, les hypothèses formulées et les mesurages effectués doivent être expliqués dans le rapport d'essai.

5.8 Collecte des données

Dans le montage le plus simple, les signaux en provenance du détecteur sont enregistrés par un enregistreur de diagrammes, mais en général ils sont enregistrés par un système électronique d'acquisition de données, avec les informations sur le volume de rétention (pour tout détail, voir article 11).

6 Éluant

L'éluant doit être constitué de tétrahydrofurane (THF), répondant aux spécifications suivantes:

Pureté du produit > 99,5 %

Eau < 0,05 %

Peroxydes < 0,005 %

Il peut être stabilisé avec au maximum 250 ppm de 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol, pour empêcher la formation de peroxydes.

Le niveau de peroxyde dans le tétrahydrofurane doit être vérifié avant utilisation, par exemple au moyen de bandes d'essai, et mentionné dans le rapport d'essai.

AVERTISSEMENT — Le tétrahydrofurane est très inflammable. Il convient que l'utilisateur de la présente partie de l'ISO 13885 se réfère aux procédures de sécurité concernant la manutention.

Dans certains cas exceptionnels, qui doivent être expliqués dans le rapport d'essai, il peut être nécessaire d'incorporer des additifs dans l'éluant de tétrahydrofurane, jusqu'à un maximum de 10 g/l, pour éviter des problèmes lors de l'analyse de certains échantillons (pour tout détail, voir annexe A).

Une fois qu'il a servi au conditionnement de la colonne et aux analyses, jeter l'éluant; ne pas le remettre dans le réservoir.

7 Étalonnage de l'appareillage

Étalonner l'appareillage de chromatographie par perméation de gel (GPC) avec une série d'étalons de polystyrène, de distribution de masse moléculaire étroite (voir annexe A), dont les masses moléculaires ont été déterminées par des méthodes indépendantes et absolues. Le résultat est une courbe d'étalonnage permettant d'évaluer les analyses par GPC d'échantillons de polystyrène. Si cette courbe d'étalonnage est utilisée pour analyser des échantillons d'autres compositions, contenant des molécules ayant d'autres structures, les résultats doivent être exprimés en tant que «masse moléculaire équivalent-polystyrène» [1].

7.1 Spécifications relatives à l'étalon

La distribution de la masse moléculaire de l'étalon doit être plus étroite que les limites indiquées ci-dessous comme fonction de la masse moléculaire maximale au pic, M_p :

$$M_p < 2\,000 \text{ g/mol}$$

$$2\,000 \text{ g/mol} \leq M_p < 10^6 \text{ g/mol}$$

$$10^6 \text{ g/mol} \leq M_p$$

$$M_w/M_n \leq 1,20$$

$$M_w/M_n \leq 1,05$$

$$M_w/M_n \leq 1,20$$

Le facteur d'asymétrie du pic A/B pour chaque chromatogramme, calculé à partir des demi-largeurs de pic A et B , à mi-hauteur, avant et après la perpendiculaire passant par le maximum du pic, doit se situer dans la plage suivante:

$$\frac{A}{B} = 1,00 \pm 0,15 \quad \dots (4)$$

Les demi-largeurs A et B doivent être déterminées soit à partir de données électroniques sur les pics, définies par au moins 60 points d'information, soit manuellement sur un pic d'une largeur d'au moins 2 cm à mi-hauteur et d'une hauteur d'au moins 15 cm.

Les prescriptions minimales suivantes doivent être respectées pour la caractérisation de chaque étalon de polystyrène utilisé pour l'étalonnage:

- Au moins une valeur de masse moléculaire moyenne, M_n , M_w ou M_z (voir équations en 11.2) doit être déterminée par une méthode absolue. Les valeurs M_p sont utilisées pour l'étalonnage, mais il n'existe pas de méthode absolue permettant de déterminer M_p . Par conséquent, la méthode permettant d'obtenir les valeurs M_p (par exemple calcul par M_n et M_w ou étalonnage itératif par GPC, en démarrant avec les valeurs M_w associées au maximum du pic et réévaluation de M_w) doit être spécifiée dans la fiche technique de l'étalon.
- Une méthode au moins doit être utilisée pour déterminer la distribution de la masse moléculaire.

- c) Tous les paramètres impliqués dans ces méthodes et utilisés pour les calculs doivent être mentionnés dans le rapport d'essai.
- d) Les résultats et les informations concernant chaque lot analysé doivent être présentés de façon à pouvoir être réévalués par l'utilisateur.

NOTE L'annexe C montre un exemple de fiche technique de ce type.

Si les étalons donnent un épaulement de chaque côté du pic, des fronts de pics ou des traînées du pic, la surface occupée par ces anomalies doit être inférieure à 2,0 % de la surface de pic; dans le cas contraire, l'étalon servant à l'étalonnage doit être rejeté.

L'hexylbenzène ($M = 162$ g/mol) doit servir d'étalon de masse moléculaire la plus faible sur la courbe d'étalonnage.

Si les étalons dans la gamme de faible masse moléculaire sont si bien séparés que les pics de chaque oligomère sont reconnaissables, leur masse moléculaire réelle, avec les groupes terminaux, doit être utilisée dans les calculs.

7.2 Préparation des solutions d'étalonnage pour injection

Agiter les étalons dans l'éluant, à température ambiante, comme décrit en 9.1, et les conserver à température ambiante.

Filtrer les solutions manuellement à travers une membrane filtrante de 0,2 μm à 0,5 μm . Si le filtre montre des signes de blocage, la solution ne convient pas pour l'étalonnage.

Les solutions doivent être utilisées dans les 48 h.

Plusieurs étalons peuvent être injectés et analysés en même temps, dans la mesure où tous les pics sont séparés jusqu'à la ligne de base.

La concentration de chaque étalon dans la solution d'injection, étant fonction de la masse moléculaire du maximum du pic, doit être la suivante:

$M_p < 50\,000$ g/mol	1,0 g/l
$50\,000$ g/mol $\leq M_p < 10^6$ g/mol	0,5 g/l
10^6 g/mol $\leq M_p$	0,1 g/l

Adapter les quantités injectées dans la colonne à la capacité de la colonne en réglant le volume d'injection, et non la concentration. Les volumes d'injection déterminés conformément aux prescriptions énoncées à l'article 10 doivent être utilisés à la fois pour les étalonnages et pour les analyses d'échantillons.

7.3 Conditions de réalisation des étalonnages

Les conditions de l'étalonnage doivent, à l'exception de la concentration des solutions d'injection, être identiques à celles des analyses d'échantillons.

7.4 Mesurage du volume/temps de rétention

Le volume de rétention ou le temps de rétention doit être mesuré à partir du début de l'injection jusqu'au point de la ligne de base où le pic atteint sa hauteur maximale. Pour déterminer ce point, une dérive, au niveau de la ligne de base, de 5 % de la hauteur de pic est admise, la mesure étant effectuée entre l'injection et la zone située après les pics d'impureté. Si la dérive est plus importante ou si la ligne de base est instable dans la zone du pic, l'analyse doit être répétée.

La répétabilité du temps d'analyse doit être meilleure que 0,3 %. Si l'on mesure le temps de rétention plutôt que le volume de rétention, il faut le contrôler par rapport à un étalon interne dont on connaît le temps de rétention, et le corriger si nécessaire.

7.5 Traçage de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage doit comporter $\log_{10} M_p$ en ordonnée et le volume de rétention V_e ou le temps de rétention corrigé t_R en abscisse. Au moins deux points d'étalonnage doivent être mesurés par puissance de 10 de la masse moléculaire, et il doit y avoir au moins cinq points d'étalonnage en tout. Dans la plage de masse moléculaire faible, la courbe d'étalonnage doit être extrapolée du pic d'hexylbenzène aux pics d'impureté. Dans la plage de masse moléculaire élevée, le pic du premier étalon élué doit se trouver avant la limite de masse moléculaire élevée de l'échantillon, et le volume d'exclusion de la colonne doit être déterminé.

Les résultats des étalonnages peuvent être mis sur ordinateur ou enregistrés sous forme de tableau ou d'une ou plusieurs courbes de régression. Ils doivent être disponibles à tout moment sur support papier, pour contrôle direct. L'évaluation des chromatogrammes impliquant leur conversion en courbes de distribution différentielles où la réciproque de la dérivée première de la courbe d'étalonnage est requise (voir 11.3), les prescriptions suivantes doivent être respectées:

- a) Si la courbe d'étalonnage s'exprime par une équation de la forme $\log_{10} M = f(V_e \text{ ou } t_R)$, il doit être possible de calculer la différentielle de l'équation.
- b) Dans tous les autres cas
 - la courbe d'étalonnage doit être décrite par au moins 20 paires de coordonnées par puissance de 10 de M , situées à égale distance les unes des autres, et les valeurs dans l'une des séries de coordonnées, $\log_{10} M$, V_e ou t_R , doivent être équidistantes;
 - la première dérivée doit être calculée par des analyses de régression sur un maximum de cinq paires de coordonnées consécutives.

Pour vérifier dans quelle mesure la courbe d'étalonnage ainsi produite correspond aux mesurages, le pourcentage d'écart pour chaque point d'étalonnage

$$\frac{M_p, \text{ valeur d'étalonnage} - M_p, \text{ calculée}}{M_p, \text{ valeur d'étalonnage}} \times 100 \quad \dots (5)$$

doit être tracé par rapport à V_e ou à t_R . Il doit être possible, à partir de ce graphe, d'évaluer si les écarts positifs ou négatifs sont aléatoires le long de l'axe V_e ou t_R . Les ajustements de courbe d'étalonnage qui montrent des tendances du graphique de la déviation dans des gammes d'élution particulières ne conviennent pas. Si le résiduel de la distribution ne peut pas être amélioré par les modèles de régression (voir annexe A) disponibles en laboratoire, il faut s'attendre à ce que les résultats contiennent des erreurs plus importantes, et cela doit être mentionné dans le rapport d'essai.

L'essai de résiduel de la distribution n'est pas approprié aux courbes d'étalonnage obtenues par des méthodes où les points mesurés et ceux de la courbe d'étalonnage coïncident automatiquement, comme c'est le cas avec une série reliée de lignes droites et avec des algorithmes spline non compensés. Avec ces méthodes, d'autres moyens doivent être utilisés pour s'assurer que les courbes d'étalonnage calculées ne comportent pas de zones physiquement impossibles, par exemple des régions à pente positive.

8 Échantillonnage

Prélever un échantillon représentatif du produit à essayer, selon l'ISO 15528.

Examiner et préparer chaque échantillon de peintures et vernis pour l'essai, selon l'ISO 1513.