
**Plastiques — Détermination du
caprolactame et de ses oligomères
cycliques et linéaires par CLHP**

*Plastics — Determination of caprolactam and its cyclic and linear oligomers
by HPLC*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 15033:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62dcaf05-aec9-42b5-a47f-03012943f82a/iso-15033-2000>



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 15033:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62dcaf05-aec9-42b5-a47f-03012943f82a/iso-15033-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62dcaf05-aec9-42b5-a47f-03012943f82a/iso-15033-2000>

© ISO 2000

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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 734 10 79
E-mail copyright@iso.ch
Web www.iso.ch

Imprimé en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Principe	1
2.1 Méthode A — Détermination des oligomères cycliques et linéaires du caprolactame	1
2.2 Méthode B — Détermination du caprolactame et du dimère cyclique du caprolactame	1
3 Réactifs	1
4 Appareillage	2
5 Échantillon pour essai	4
6 Mode opératoire	4
6.1 Méthode A — Détermination des oligomères cycliques et linéaires du caprolactame	4
6.2 Méthode B — Détermination du caprolactame et du dimère cyclique du caprolactame	4
7 Calculs	6
7.1 Méthode A — Détermination des oligomères cycliques et linéaires du caprolactame	6
7.2 Méthode B — Détermination du caprolactame et du dimère cyclique du caprolactame	9
8 Fidélité	10
9 Rapport d'essai	11
Annexe A (normative) Paramètres de la CLHP et programme des injections	12
Annexe B (informative) Appareillage	14

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.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments de la présente Norme internationale peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

La Norme internationale ISO 15033 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 61, *Plastiques*, sous-comité SC 5, *Propriétés physicochimiques*.

L'annexe A constitue un élément normatif de la présente Norme internationale. L'annexe B est donnée uniquement à titre d'information.

ISO 15033:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62dcaf05-aec9-42b5-a47f-03012943f82a/iso-15033-2000>

Introduction

La méthode de base spécifiée dans la présente Norme internationale peut être utilisée pour la détermination par CLHP des oligomères cycliques du caprolactame jusqu'à l'hexamère ($n = 6$) inclus, à l'aide d'un détecteur UV. Simultanément, après la dérivatisation post-colonne de l'amine primaire avec du dicarboxaldéhyde-1,2 phtalique, une détermination en continu des oligomères linéaires est réalisée, jusqu'à l'hexamère inclus.

La détermination n'est pas quantitative pour les oligomères au-delà de l'hexamère ($n > 6$). Lors de la détermination des oligomères cycliques, la sensibilité du tétramère et des oligomères supérieurs est constante, ce qui signifie qu'il convient de procéder à l'étalonnage jusqu'au tétramère ($n = 4$) inclus.

La détermination des oligomères linéaires est basée sur l'hypothèse que la sensibilité à la fluorescence du produit de la réaction entre l'amine primaire, le dicarboxaldéhyde-1,2 phtalique et l'acide 3-mercaptopropionique est uniquement déterminée par le groupe iso-indole, de sorte que l'étalonnage avec de l'acide ε -aminocaproïque ($n = 1$) est suffisant.

En général, la séparation entre le ε -caprolactame et le dimère cyclique est suffisante. Cependant, si le ε -caprolactame est largement excédentaire par rapport au dimère cyclique, ce dernier ne peut pas être déterminé quantitativement. Dans ces cas-là, une autre méthode de CLHP, utilisant le même équipement de base, est intégrée à la présente Norme internationale.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 15033:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62dcaf05-aec9-42b5-a47f-03012943f82a/iso-15033-2000>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 15033:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62dcaf05-aec9-42b5-a47f-03012943f82a/iso-15033-2000>

Plastiques — Détermination du caprolactame et de ses oligomères cycliques et linéaires par CLHP

AVERTISSEMENT — La présente Norme internationale peut impliquer des produits chimiques, des matériaux et des opérations dangereux. Elle n'est pas censée aborder tous les problèmes de sécurité liés à son utilisation. Il relève de la responsabilité de l'utilisateur de mettre en œuvre des pratiques de sécurité et d'hygiène adaptées et de déterminer l'applicabilité des limitations réglementaires avant toute utilisation.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale décrit une méthode de CLHP (chromatographie en phase liquide à haute performance) permettant de déterminer la concentration des oligomères cycliques du caprolactame de 0,01 % en masse et plus, et la concentration d'oligomères linéaires du caprolactame de 5 mg/kg et plus, ces deux concentrations s'appliquant jusqu'à l'hexamère ($n = 6$) du caprolactame inclus, dans des échantillons de polyamide 6, de caprolactame, et de mélanges de produits de recombinaison dans l'eau. Cependant, si le caprolactame ($n = 1$) est largement excédentaire par rapport au dimère cyclique ($n = 2$), ce dernier ne peut pas être déterminé quantitativement. Dans ces cas-là, une autre méthode est intégrée à la présente Norme internationale. Cette méthode emploie la CLHP permettant de déterminer les concentrations de caprolactame et le dimère cyclique du caprolactame à des concentrations de 0,01 % en masse et plus, dans des échantillons de polyamide 6, de caprolactame, et de mélanges de produits de recombinaison dans l'eau.

ISO 15033:2000

2 Principe

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62dcaf05-aec9-42b5-a47f-03012943f82a/iso-15033-2000>

2.1 Méthode A — Détermination des oligomères cycliques et linéaires du caprolactame

Un échantillon pour essai est dissous dans, ou dilué avec, de l'acide formique et les oligomères sont séparés en présence d'une phase mobile à faible pH, en utilisant une colonne remplie de matériau de remplissage type phase inverse. Les oligomères cycliques sont détectés par absorption UV à 200 nm. En même temps, les oligomères linéaires sont détectés par fluorescence après la dérivation post-colonne de l'amine primaire avec le dicarboxaldéhyde-1,2 phtalique et l'acide 3-mercaptopropionique. Les concentrations sont calculées en comparant les valeurs mesurées à celles des solutions d'étalonnage.

2.2 Méthode B — Détermination du caprolactame et du dimère cyclique du caprolactame

Un échantillon pour essai est dissous dans, ou dilué avec, de l'acide formique et les deux constituants sont séparés par CLHP en présence d'une phase mobile à faible pH, en utilisant une colonne remplie de matériau de remplissage type phase inverse. La détection est effectuée par absorption à 200 nm. Les concentrations sont calculées en comparant les valeurs mesurées à celles des solutions d'étalonnage.

3 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique.

3.1 Eau distillée, Millipore-Q ou bi-distillée.

3.2 Acide phosphorique, à 85 % en masse.

3.3 Acide phosphorique, à 1 mol/l.

Introduire 68 ml d'acide phosphorique (3.2) dans une fiole jaugée de 1 litre, compléter au trait repère avec de l'eau (3.1) et bien mélanger.

3.4 Acétonitrile.

3.5 Acide formique, concentré.

3.6 Caprolactame.

3.7 Dimère cyclique du caprolactame, isolé par CLHP (voir note).

3.8 Trimère cyclique du caprolactame, isolé par CLHP (voir note).

3.9 Mélange d'oligomères cycliques du caprolactame, isolés par CLHP (voir note).

3.10 Acide ϵ -aminocaproïque.

3.11 Hélium.

3.12 Éluant pour la méthode A: Ajouter 10 ml d'acétonitrile (3.4) et 10 ml d'acide phosphorique (3.3) à 900 ml d'eau (3.1). Compléter jusqu'à 1 litre et saturer avec de l'hélium (3.11).

3.13 Éluant pour la méthode B: Ajouter 150 ml d'acétonitrile (3.4) et 10 ml d'acide phosphorique (3.3) à 800 ml d'eau (3.1). Compléter jusqu'à 1 litre et saturer avec de l'hélium (3.11).

3.14 Acide borique.

3.15 Pastilles d'hydroxyde de potassium.

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62dcaf05-aec9-42b5-a47f-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62dcaf05-aec9-42b5-a47f-03012943f82a/iso-15033-2000)

3.16 Dicarboxaldéhyde-1,2 phtalique.

[03012943f82a/iso-15033-2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62dcaf05-aec9-42b5-a47f-03012943f82a/iso-15033-2000)

3.17 Éthanol, à 96 % en volume.

3.18 Acide 3-mercaptopropionique.

3.19 Réactif de dérivation post-colonne: Dissoudre 50 g d'acide borique (3.14) dans 1,5 litre d'eau (3.1). Ajuster le pH de la solution à 10 en utilisant des pastilles d'hydroxyde de potassium (3.15). Dissoudre 1,6 g de dicarboxaldéhyde-1,2 phtalique (3.16) dans 20 ml d'éthanol (3.17), puis ajouter cette solution au réactif d'acide borique. Ajouter 2 ml d'acide 3-mercaptopropionique (3.18) au réactif, puis compléter jusqu'à 2 litres et bien mélanger.

NOTE Le dimère cyclique, le trimère cyclique et le mélange d'oligomères cycliques du caprolactame peuvent être isolés d'un extrait de méthanol de PA6, par CLHP de préparation conformément à la méthode CLHP décrite ici. La pureté du dimère et la présence possible d'autres oligomères peuvent être vérifiées en utilisant la méthode A décrite dans la présente Norme internationale.

4 Appareillage

4.1 Équipement pour CLHP, ayant les spécifications suivantes:

- Pompe à éluant comprenant un mélangeur, un amortisseur de pulsations et un module manométrique, donnant un débit d'éluant de 1,2 ml/min et une perte de charge d'environ 140 bar.
- Injecteur, par exemple un échantillonneur automatique, permettant de réaliser des injections de 1 μ l à 50 μ l, capable d'effectuer un programme d'injections variable (voir annexe A). L'injecteur doit être en mesure de prélever au moins trois constituants dans la boucle de l'échantillon.

- Colonne:
 - acier inoxydable;
 - diamètre intérieur de 4 mm;
 - diamètre extérieur de 8 mm;
 - longueur de 250 mm;
 - température de 40 °C;
 - remplissage : phase inverse silice C18 ou équivalent;
 - granulométrie de 0,005 mm.
- Détecteur UV, longueur d'onde de 200 nm.

Et, en plus, pour la méthode A:

- Pompe à réactifs, comprenant un module manométrique et un amortisseur de pulsations, donnant un débit de réactif de 0,5 ml/min et une perte de charge du réactif d'environ 20 bar.
- Boucle de réaction:
 - acier inoxydable ou PEEK;
 - longueur de 12 m;
 - diamètre intérieur de 0,35 mm;
 - température de 25 °C.
- Détecteur de fluorescence:
 - excitation à 330 nm;
 - émission à 420 nm;
 - filtre > 390 nm;
 - constante de temps de 0,3 s;
 - cellule de détection de 12 µl.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 15033:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62dcaf05-acc9-42b5-a47f-03012943f82a/iso-15033-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/62dcaf05-acc9-42b5-a47f-03012943f82a/iso-15033-2000>

La résolution de la colonne doit permettre d'obtenir une séparation de la ligne de base entre les constituants concernés. Un schéma de l'équipement pour CLHP est donné à l'annexe B.

4.2 Microbalance, avec une exactitude de 0,1 mg.

4.3 Cuve à ultrasons.

4.4 Fiole jaugée, de 25 ml.

5 Échantillon pour essai

Pour le polyamide 6 et le caprolactame, la quantité maximale d'échantillon doit être de 0,5 g. Pour les mélanges de produits de recombinaison dans l'eau, une quantité maximale d'échantillon de 1,25 g doit être utilisée.

6 Mode opératoire

6.1 Méthode A — Détermination des oligomères cycliques et linéaires du caprolactame

6.1.1 Étalonnage

Préparer une série de trois solutions d'étalonnage de concentrations croissantes allant de 100 mg/l à 1 500 mg/l par dissolution dans de l'acide formique (3.5) pour le caprolactame, le dimère cyclique, le trimère cyclique et le mélange d'oligomères (3.6 à 3.9). Préparer une série de trois solutions d'acide ϵ -aminocaproïque (3.10) de concentrations croissantes allant de 2 mg/l à 15 mg/l par dissolution dans de l'acide formique (3.5). Régler le débit de l'éluant (3.12) dans la colonne à 1,2 ml/min. Injecter 5 μ l de la solution d'étalonnage dans la colonne conformément au programme des injections donné dans l'annexe A, en commençant par la solution d'étalonnage la moins concentrée de la série d'étalonnage. Éluer conformément au programme des gradients donné dans l'annexe A. Enregistrer le chromatogramme UV. Immédiatement après le détecteur UV, ajouter le réactif post-colonne (3.19) à un débit de 0,5 ml/min, en mélangeant l'éluant et le réactif dans la boucle de réaction. Enregistrer le chromatogramme de fluorescence. Mesurer la surface de pic du ou des constituant(s).

Répéter successivement l'injection de 5 μ l pour les deux autres solutions d'étalonnage du même constituant et pour la deuxième série d'étalonnage.

6.1.2 Détermination

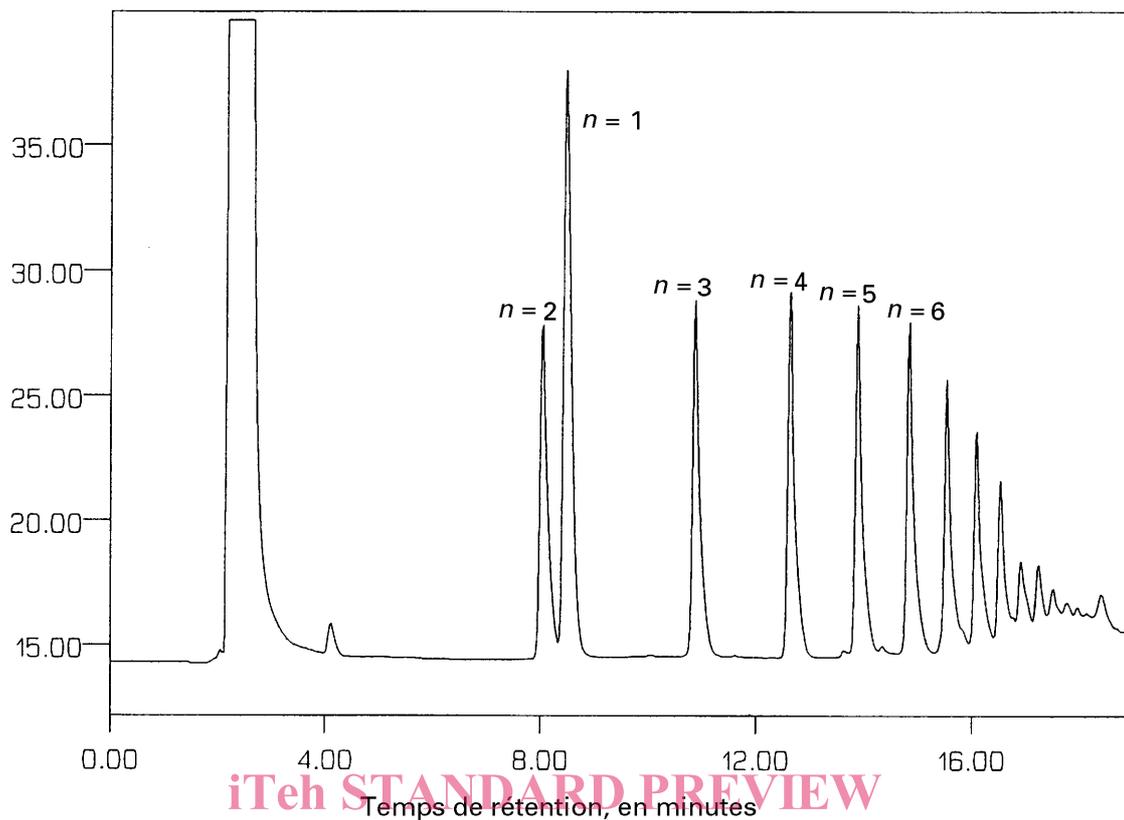
Introduire un échantillon pour essai (voir article 5) dans une fiole jaugée de 25 ml. Ajouter 20 ml d'acide formique (3.5), fermer la fiole et dissoudre l'échantillon, éventuellement en utilisant des ultrasons. Compléter au trait repère avec de l'acide formique (3.5). Régler le débit de l'éluant (3.12) dans la colonne à 1,2 ml/min. Injecter 5 μ l de la solution échantillon dans la colonne conformément au programme des injections donné dans l'annexe A. Éluer conformément au programme des gradients donné dans l'annexe A. Enregistrer le chromatogramme UV (voir Figure 1). Immédiatement après le détecteur UV, ajouter le réactif post-colonne (3.19) à un débit de 0,5 ml/min, en mélangeant l'éluant et le réactif dans la boucle de réaction. Enregistrer le chromatogramme de fluorescence (voir Figure 1). Mesurer les surfaces des pics des oligomères cycliques (détection UV) et des oligomères linéaires (détection par fluorescence) jusqu'à l'hexamère inclus.

6.2 Méthode B — Détermination du caprolactame et du dimère cyclique du caprolactame

6.2.1 Étalonnage

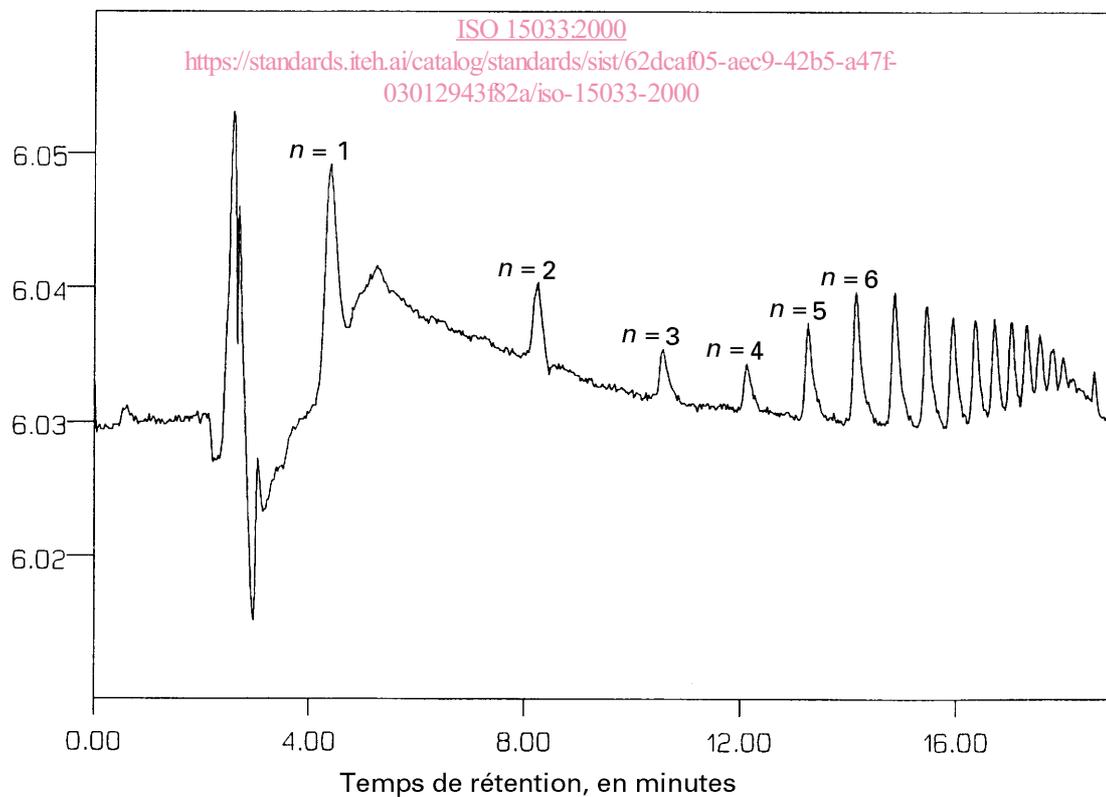
Préparer une série de trois solutions d'étalonnage de caprolactame (3.6) de concentrations croissantes allant de 100 mg/l à 1 500 mg/l par dissolution dans de l'acide formique (3.5). Préparer une série de trois solutions de dimère cyclique de caprolactame (3.7) de concentrations croissantes allant de 100 mg/l à 1 500 mg/l par dissolution dans de l'acide formique (3.5). Régler le débit de l'éluant (3.13) dans la colonne à 1,2 ml/min. Injecter 5 μ l de la solution d'étalonnage dans la colonne conformément au programme des injections donné dans l'annexe A, en commençant par la solution d'étalonnage la moins concentrée de la série. Éluer conformément au programme des gradients donné dans l'annexe A. Enregistrer le chromatogramme UV. Mesurer la surface de pic du constituant.

Répéter successivement l'injection de 5 μ l pour les deux autres solutions d'étalonnage du même constituant et pour la deuxième série d'étalonnage.



Temps de rétention, en minutes

(a) Oligomères cycliques



Temps de rétention, en minutes

(b) Oligomères linéaires

Figure 1 — Chromatogrammes obtenus avec la méthode A
(détermination des oligomères cycliques et linéaires du caprolactame)