

---

---

**Caoutchoucs vulcanisés — Dosage  
du soufre libre par chromatographie  
en phase gazeuse (CG) et  
chromatographie en phase liquide  
haute performance (HPLC)**

*Vulcanized rubber — Determination of free sulfur by  
gas chromatography (GC) and high performance liquid  
chromatography (HPLC)*  
iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

[ISO 20163:2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d7d0093-5cc5-4e1a-8d53-9f8f0ab68551/iso-20163-2019)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d7d0093-5cc5-4e1a-8d53-9f8f0ab68551/iso-20163-2019>



## iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 20163:2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d7d0093-5cc5-4e1a-8d53-9f8f0ab68551/iso-20163-2019)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d7d0093-5cc5-4e1a-8d53-9f8f0ab68551/iso-20163-2019>



### DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2019

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8  
CH-1214 Vernier, Genève  
Tél.: +41 22 749 01 11  
Fax: +41 22 749 09 47  
E-mail: [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web: [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Termes et définitions</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Principe</b> .....	<b>1</b>
<b>5</b> <b>Appareillage</b> .....	<b>2</b>
<b>6</b> <b>Réactifs et matériaux</b> .....	<b>3</b>
6.1    Solutions étalons.....	3
6.2    Matériaux pour préparation des échantillons.....	3
6.3    Réactifs utilisés en GC.....	3
6.4    Solvants d'éluion utilisés en HPLC.....	4
<b>7</b> <b>Préparation des solutions étalons et courbes d'étalonnage</b> .....	<b>4</b>
7.1    Méthode des ajouts dosés.....	4
7.2    Méthode d'étalonnage externe.....	4
<b>8</b> <b>Préparation des échantillons</b> .....	<b>5</b>
<b>9</b> <b>Mode opératoire par chromatographie</b> .....	<b>5</b>
9.1    Méthode A par mode opératoire GC.....	5
9.2    Méthode B par mode opératoire HPLC.....	6
9.2.1    Généralités.....	6
9.2.2    Méthode des ajouts dosés.....	6
9.2.3    Méthode d'étalonnage externe.....	6
<b>10</b> <b>Analyse de l'échantillon et calcul</b> .....	<b>7</b>
10.1    Généralités.....	7
10.2    Calcul à l'aide de la méthode des ajouts dosés.....	7
10.3    Analyse de l'échantillon et calcul à l'aide de la méthode d'étalonnage externe.....	8
<b>11</b> <b>Fidélité</b> .....	<b>8</b>
<b>12</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>8</b>
<b>Annexe A</b> (informative) <b>Étalonnage en utilisant la méthode des ajouts dosés</b> .....	<b>10</b>
<b>Annexe B</b> (normative) <b>Étalonnage en utilisant des solutions étalons externes</b> .....	<b>11</b>
<b>Annexe C</b> (informative) <b>Exemples de chromatogramme et de calcul</b> .....	<b>12</b>
<b>Annexe D</b> (informative) <b>Fidélité</b> .....	<b>14</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>19</b>

## 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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier, de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments du présent document 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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir [www.iso.org/brevets](http://www.iso.org/brevets)).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir [www.iso.org/avant-propos](http://www.iso.org/avant-propos).

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*, sous-comité SC 2, *Essais et analyses*.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse [www.iso.org/fr/members.html](http://www.iso.org/fr/members.html).

# Caoutchoucs vulcanisés — Dosage du soufre libre par chromatographie en phase gazeuse (CG) et chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC)

**AVERTISSEMENT 1** — Il convient que l'utilisateur du présent document connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Le présent document n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité, et de déterminer l'applicabilité de toute autre restriction.

**AVERTISSEMENT 2** — Certains modes opératoires spécifiés dans le présent document peuvent impliquer l'utilisation ou la génération de substances ou de déchets pouvant représenter un danger environnemental local. Il convient de se référer à la documentation appropriée concernant la manipulation et l'élimination après usage en toute sécurité.

## 1 Domaine d'application

Le présent document spécifie des méthodes chromatographiques pour la détermination du soufre libre inorganique (S<sub>x</sub>) non consommé pendant la vulcanisation d'un élastomère. Cette méthode est utilisée principalement pour comparer la teneur en soufre libre dans différents échantillons.

NOTE 1 Dans le présent document, «soufre libre» est utilisé à la place de «soufre libre inorganique».

NOTE 2 L'agent de vulcanisation résiduel contenant du soufre n'est pas concerné par cette mesure.

## 2 Références normatives

ISO 20163:2019  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d7d0093-5cc5-4e1a-8d53-9f8f0ab68551/iso-20163-2019>

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 1407:2011, *Caoutchouc — Détermination de l'extrait par les solvants*

## 3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

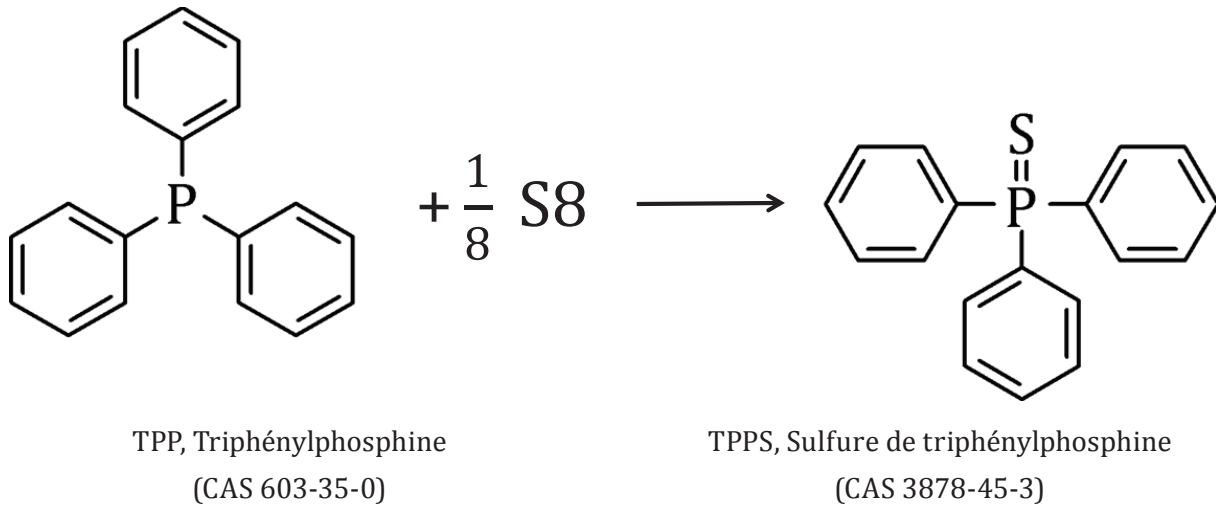
L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>

## 4 Principe

Le soufre libre est quantifié selon deux techniques: chromatographie en phase gazeuse/détecteur pour spectrométrie de masse (GC-MS) ou chromatographie en phase gazeuse/détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) (Méthode A) et chromatographie en phase liquide haute performance/détecteur ultraviolet (HPLC/UV) (Méthode B).

Un échantillon de caoutchouc vulcanisé est préalablement extrait en utilisant un solvant approprié conformément à l'ISO 1407:2011 (Méthode B). À la solution obtenue, une quantité connue de triphénylphosphine (TPP) est ajoutée. Le TPP réagit avec le soufre libre pour former un composé stable, le sulfure de triphénylphosphine (TTPS). Voir [Figure 1](#).



**Figure 1 — Réaction du TPP avec le soufre libre pour la dérivation**

Le TTPS, qui contient des groupements aromatiques, offre les avantages suivants:

- premièrement, de posséder un chromophore plus actif en UV que le soufre, donc d'être plus facilement décelable en HPLC/UV;
- deuxièmement, de présenter une stabilité thermique suffisante pour pouvoir être injecté en GC.

Les méthodes d'étalonnage suivantes sont possibles pour les deux types de chromatographie (CG et CLHP). La préparation des échantillons est la même pour GC et HPLC.

- La méthode des ajouts dosés est la méthode d'étalonnage préférentielle, utilisée pour corriger les effets de matrice et lorsque les échantillons contiennent des teneurs de soufre libre inconnues.
- Un étalonnage externe est utilisé en cas d'absence d'effet de matrice et pour vérifier la teneur connue en soufre libre.

## 5 Appareillage

**5.1 Balance**, précise à 0,01 mg.

**5.2 Extracteur Soxhlet**.

**5.3 Matériel pour la chromatographie en phase gazeuse (Méthode A).**

**5.3.1 Injecteur** pour injection split ou splitless;

**5.3.2 Détecteur pour spectrométrie de masse (MS) ou détecteur à ionisation de flamme (FID);**

**5.3.3 Spectromètre de masse** spécifié comme suit:

- température de la ligne de transfert: 300 °C;
- énergie d'ionisation: 70 eV;

- plage de balayage: 33 m/z à 600 m/z;
- mode d'analyse: balayage complet.

**5.3.4 Station de données**, utilisant un logiciel d'acquisition et de traitement des données.

**5.3.5 Colonne capillaire apolaire.**

Une colonne à 5 % de diphényl-diméthylsiloxane, de 30 m de long, de 0,25 mm de diamètre et de 0,25 µm d'épaisseur de film, est généralement appropriée.

L'utilisation d'un passeur d'échantillons est recommandée pour une meilleure précision.

**5.4 Matériel pour la chromatographie en phase liquide (Méthode B).**

**5.4.1 Unité de pompage des solvants**, permettant l'utilisation de gradients.

**5.4.2 Injecteur** permettant l'injection de volumes variables.

**5.4.3 Détecteur ultraviolet (UV).**

**5.4.4 Station de données**, utilisant un logiciel d'acquisition et de traitement des données.

**5.4.5 Colonne**, par exemple, une cartouche avec de la silice greffée type C18.

Une colonne de 15 cm de long, de 4,6 mm de diamètre et de 5 µm de taille de particule, est généralement appropriée.

[ISO 20163:2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d7d0093-5cc5-4e1a-8d53-9f8f0ab68551/iso-20163-2019)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d7d0093-5cc5-4e1a-8d53-9f8f0ab68551/iso-20163-2019>

**6 Réactifs et matériaux**

**6.1 Solutions étalons**

**6.1.1 TPP**, de qualité analytique.

**6.1.2 TPPS**, de qualité analytique.

**6.1.3 Tétrahydrofurane (THF)**, de qualité HPLC.

**6.2 Matériaux pour préparation des échantillons**

**6.2.1 Filtres polytétrafluoroéthylène (PTFE) à usage unique**, de diamètre 25 mm, de porosité 0,45 µm.

**6.2.2 Solvant pour extraction**, conformément à l'ISO 1407:2011, Tableau A.1, ou tout autre solvant approprié (par exemple, dichlorométhane).

**6.2.3 THF**, de qualité HPLC.

**6.3 Réactifs utilisés en GC**

**6.3.1 Hélium**, pureté ≥99,999 % ou pureté ≥99,999 9 %, comme gaz vecteur (l'hydrogène peut également être utilisé).

**6.3.2 Air et hydrogène**, pureté  $\geq 99,99$  %.

**6.3.3 Solvant de rinçage de la seringue**: cyclohexane de qualité analytique (ou un autre solvant pour la dissolution de l'échantillon).

**6.3.4 Solvant de rinçage utilisé entre chaque série d'injections**: THF, de qualité HPLC.

## 6.4 Solvants d'éluion utilisés en HPLC

**6.4.1 Eau**, de qualité ultrapure (résistivité  $\geq 18$  M $\Omega$ ·cm) utilisée pour la préparation de la solution tampon d'acétate d'ammonium (pH 6,7).

**6.4.2 Acétonitrile**, de qualité HPLC.

**6.4.3 Acétate d'ammonium**, de qualité analytique, utilisée pour la préparation de la solution tampon, en utilisant  $10^{-2}$  mol/l d'acétate d'ammonium.

## 7 Préparation des solutions étalons et courbes d'étalonnage

### 7.1 Méthode des ajouts dosés

Les solutions étalons de la méthode des ajouts dosés doivent être préparées comme spécifié ci-dessous.

Ajouter les solutions étalons variant en concentration à la solution échantillon en plusieurs aliquotes uniformes dans des fioles jaugées séparées de même volume.

Les solutions dosées A, B, C, D et E correspondent à la plage de concentration de  $5 \times 10^{-4}$  mol/l à  $5 \times 10^{-3}$  mol/l de TPPS. La préparation des solutions étalons doit être réalisée conformément au [Tableau A.1](#).

La plage de concentration doit être adaptée en fonction de la limite de quantification demandée.

Ajouter 0,5 ml de chaque solution étalon à la solution échantillon (F, préparée conformément à l'[Article 8](#)):

- G = F (0,5 ml) + A (0,5 ml);
- H = F (0,5 ml) + B (0,5 ml);
- I = F (0,5 ml) + C (0,5 ml);
- J = F (0,5 ml) + D (0,5 ml);
- K = F (0,5 ml) + E (0,5 ml).

Le volume injecté est de 1  $\mu$ l en GC (Méthode A) et de 20  $\mu$ l en HPLC (Méthode B).

La courbe d'étalonnage est obtenue en traçant l'aire des pics des solutions de G à K par rapport aux concentrations des étalons TPPS, A à E, voir exemple en [Figure 2](#).

En l'absence de passeur d'échantillons, répéter trois fois les injections et enregistrer la moyenne des trois valeurs.

### 7.2 Méthode d'étalonnage externe

Les différentes solutions sont préparées et correspondent à la plage de concentration de  $5 \times 10^{-3}$  mol/l à  $6 \times 10^{-5}$  mol/l de TPPS. La préparation des solutions étalons doit être réalisée conformément au [Tableau B.1](#).



La plage de concentration doit être adaptée en fonction de la limite de quantification demandée.

Le volume injecté est de 1 µl en GC (Méthode A) et de 20 µl en HPLC (Méthode B).

Les courbes d'étalonnage sont obtenues en traçant l'aire du pic en fonction de la concentration initiale en TTPS.

En l'absence de passeur d'échantillons, répéter trois fois les injections et enregistrer la moyenne des trois valeurs.

## 8 Préparation des échantillons

Peser une éprouvette de caoutchouc vulcanisé (4 g est couramment utilisé), puis la découper et l'extraire conformément à l'ISO 1407:2011 (Méthode B).

Évaporer la solution obtenue sous vide partiel à l'aide d'un évaporateur rotatif. Diluer le condensat en utilisant 5 ml de THF.

NOTE L'utilisation de cartouche SPE (extraction en phase solide), ayant une capacité volumique d'environ 2 ml ou 5 ml, peut améliorer la purification de l'extrait.

Introduire la solution dans une fiole de 10 ml; ajouter à cette solution 4 ml de solution de TPP 10<sup>-1</sup> mol/l. Compléter jusqu'à 10 ml avec du THF. Filtrer avec un filtre PTFE.

Pour obtenir une dérivation totale, il peut être nécessaire d'utiliser un volume plus important de TPP afin d'être en excès par rapport au soufre libre dans l'échantillon.

Les essais doivent être réalisés en double. Deux éprouvettes par échantillon sont extraites et dérivées.

## 9 Mode opératoire par chromatographie

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d7d0093-5cc5-4e1a-8d53-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d7d0093-5cc5-4e1a-8d53-98f0ab68551/iso-20163-2019)

[98f0ab68551/iso-20163-2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d7d0093-5cc5-4e1a-8d53-98f0ab68551/iso-20163-2019)

### 9.1 Méthode A par mode opératoire GC

Le rapport de division est de 42 et le débit de split est 50 ml/min.

La température de l'injecteur est de 250 °C.

Le débit du gaz vecteur (hélium) est réglé à 1,2 ml/min.

Dans le cas de détecteur FID, les débits de l'air et de l'hydrogène sont respectivement de 450 ml/min et de 40 ml/min. La température du détecteur est de 320 °C. La composition peut être ajustée.

La quantité injectée est de 1 µl.

Le programme thermique de la colonne du four est présenté dans le [Tableau 1](#).

**Tableau 1 — Programme thermique de la colonne du four**

Rampe du four	°C/min	Suivante °C	Maintien min
Initiale		50	0,00
Rampe 1	25,00	150	0,50
Rampe 2	10,00	250	0,00
Rampe 3	25,00	320	10,00
Après exécution	—	0,00	0,00

NOTE Pour information, les temps de rétention du TPP et du TTPS sont respectivement de 12,75 min et de 16,10 min.

Un exemple de chromatogramme pour la méthode A se trouve à la [Figure C.1](#)

## 9.2 Méthode B par mode opératoire HPLC

### 9.2.1 Généralités

Deux solvants d'élution sont utilisés dans cette méthode.

La température de la colonne est la température normale de laboratoire.

La longueur d'onde de détection est fixée à 260 nm.

La programmation du gradient d'élution utilisé est la suivante:

- solvant A: solution aqueuse tamponnée à pH = 6,7, en utilisant de l'acétate d'ammonium;
- solvant B: acétonitrile;
- débit: 1 ml/min.

NOTE 1 Les solvants peuvent être dégazés en continu.

NOTE 2 Pour information, les temps de rétention du TPPS et du TPP sont respectivement de 8,96 min et de 11,96 min.

Un exemple de chromatogramme pour la méthode B se trouve à la [Figure C.2](#)

### 9.2.2 Méthode des ajouts dosés

(standards.iteh.ai)

Les conditions opératoires pour les solutions dosées y compris l'échantillon sont données dans le [Tableau 2](#).

ISO 20163:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7d7d0093-5cc5-4e1a-8d53-9160ab0435f1/iso-20163-2019>

NOTE Les conditions de gradient peuvent être adaptées selon l'échantillon analysé.

**Tableau 2 — Conditions opératoires pour les solutions échantillon**

Temps <i>t</i> min	Solvant A %	Solvant B %
<i>t</i> = 0	50	50
<i>t</i> = 12 min	0	100
<i>t</i> = 30 min	0	100
<i>t</i> = 35 min	50	50
<i>t</i> = 45 min	50	50

### 9.2.3 Méthode d'étalonnage externe

Les conditions opératoires pour les solutions d'étalonnage externe sont données dans le [Tableau 3](#).

**Tableau 3 — Conditions opératoires pour les solutions d'étalonnage externe**

Temps <i>t</i> min	Solvant A %	Solvant B %
<i>t</i> = 0	50	50
<i>t</i> = 12 min	0	100

Tableau 3 (suite)

Temps <i>t</i> min	Solvant A %	Solvant B %
<i>t</i> = 13 min	50	50
<i>t</i> = 20 min	50	50

Les conditions opératoires pour la solution échantillon sont données dans le [Tableau 2](#).

## 10 Analyse de l'échantillon et calcul

### 10.1 Généralités

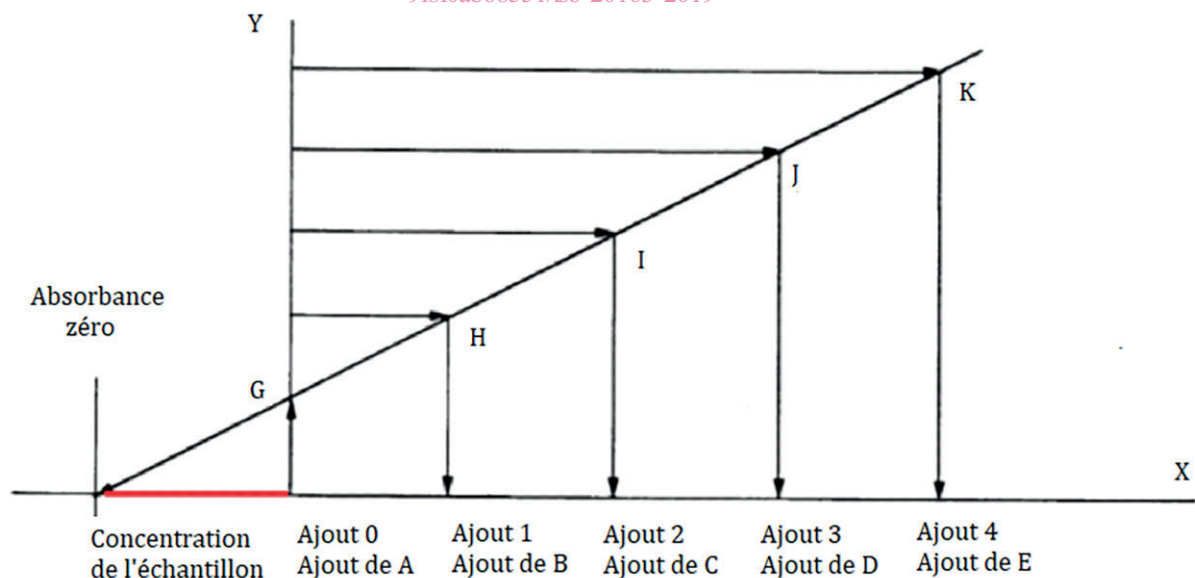
Vérifier que la courbe d'étalonnage est linéaire et que le coefficient de détermination  $r^2$  est supérieur à 0,99.

Afin d'obtenir des résultats quantitatifs, les règles chromatographiques de base doivent être respectées en termes de résolution, coélution, etc.

Vérifier dans le chromatogramme obtenu que la réaction de dérivation est complète, c'est-à-dire que le pic de TPP est saturé. Des exemples de chromatogrammes sont donnés en [Figure C.1](#) (GC) et [Figure C.2](#) (HPLC).

### 10.2 Calcul à l'aide de la méthode des ajouts dosés

La concentration en TPPS doit être calculée, en mol/l, en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage typiquement  $y = a x + b$ , où une régression linéaire est réalisée jusqu'au point sur l'axe des abscisses  $x$  où  $y = 0$ . En utilisant la pente ( $a$ ) et l'intersection  $y$  ( $b$ ), cette concentration  $x$  sera  $x = -b/a$ .



#### Légende

X concentration  
Y absorbance

Figure 2 — Courbe d'étalonnage des ajouts dosés