

# NORME INTERNATIONALE 3924

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

## 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*

Première édition — 1977-08-01 [standards.iteh.ai](https://standards.iteh.ai)

[ISO 3924:1977](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4b117dbf-efac-41ee-ba52-3e46b1bf8807/iso-3924-1977)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4b117dbf-efac-41ee-ba52-3e46b1bf8807/iso-3924-1977>

CDU 665.7 : 536.423.1 : 543.544.25

Réf. n° : ISO 3924-1977 (F)

**Descripteurs** : produit pétrolier, détermination, point d'ébullition, méthode chromatographique en phase gazeuse.

Prix basé sur 9 pages

## 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 confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

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.

La Norme internationale ISO 3924 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers*, et a été soumise aux comités membres en mai 1976.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Pérou
Allemagne	Ghana	Pologne
Autriche	Hongrie	Portugal
Belgique	Inde	Roumanie
Bésil	Iran	Suède
Bulgarie	Israël	Tchécoslovaquie
Canada	Italie	Turquie
Corée, Rép. dém. p. de	Mexique	U.R.S.S.
Espagne	Pays-Bas	U.S.A.

Le comité membre du pays suivant l'a désapprouvée pour des raisons techniques :

Royaume-Uni

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

## 1 OBJET ET 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 inférieur à 538 °C à la pression atmosphérique, quand il est mesuré selon la présente méthode. 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 DÉFINITIONS

Dans le cadre de la présente Norme internationale, les définitions suivantes sont applicables :

**2.1 point initial de distillation :** Température correspondante au point du chromatogramme pour lequel la surface cumulée est égale à 0,5 % de la surface totale du chromatogramme.

**2.2 point final de distillation :** Température correspondant au point du chromatogramme pour lequel la surface cumulée est égale à 99,5 % de la surface totale du chromatogramme.

## 3 PRINCIPE

Les hydrocarbures contenus dans une prise d'essai, introduite dans la colonne d'un chromatographe en phase gazeuse, sont séparés suivant l'ordre de leur point d'ébullition. La température de la colonne est élevée à une vitesse reproductible et la surface du chromatogramme est enregistrée durant cette opération. Des températures d'ébullition sont déduites d'une courbe d'étalonnage, obtenue dans les mêmes conditions en opérant sur un mélange connu d'hydrocarbures, et sont réparties sur l'axe des temps du chromatogramme. Ces données permettent de déterminer la répartition dans l'intervalle de distillation.

## 4 RÉACTIFS ET MATÉRIAUX

**4.1 Phase stationnaire liquide** pour les colonnes.<sup>1)</sup>

**4.2 Support :** la terre de diatomée convient généralement. Sa granulométrie et le taux d'imprégnation doivent être tels qu'ils conduisent à une résolution et à une durée d'analyse optimales. En général, un taux d'imprégnation de 3 à 10 % a été jugé très satisfaisant.

**4.3 Gaz vecteur :** hélium ou hydrogène, utilisé avec des détecteurs à conductivité thermique, ou azote, hélium ou argon, utilisé avec des détecteurs à ionisation de flamme.

**4.4 Mélange étalon :** mélange d'hydrocarbures dont les points d'ébullition connus couvrent l'intervalle de distillation de l'échantillon à analyser. Au moins un des constituants du mélange doit avoir un point d'ébullition inférieur au point initial de distillation de l'échantillon.

### NOTES

1 Si l'échantillon à analyser contient des quantités significatives de *n*-paraffines qui peuvent être identifiées sur le chromatogramme, les pics correspondants peuvent être utilisés comme points d'étalonnage interne.

2 Si des phases stationnaires autres que celles citées dans le renvoi de 4.1 sont utilisées, les temps de rétention de quelques alkylbenzènes (tels que l'orthoxyène, le *n*-butylbenzène, le tri-isopropylbenzène, le *n*-décylbenzène et le tétradécylbenzène), choisis pour se répartir dans l'intervalle de distillation, doivent aussi être déterminés de manière à vérifier que la colonne sépare effectivement les constituants dans l'ordre de leur point d'ébullition (voir annexe).

## 5 APPAREILLAGE

### 5.1 Chromatographe

Tout appareil de chromatographie en phase gazeuse répondant aux exigences suivantes peut être utilisé :

#### 5.1.1 Détecteur

Pour les échantillons dont l'intervalle de distillation est analogue à celui de l'essence, un détecteur à conductivité

1) Les matériaux suivants ont été utilisés avec succès comme phases liquides :

Silicone Gum Rubber UC-W98  
Silicone Gum Rubber GE-SE-30  
Silicone Gum Rubber OV-1  
Silicone Gum Rubber OV-101

thermique est recommandé, mais des études ont montré que, dans des conditions rigoureusement contrôlées et avec un échantillon très réduit (moins de  $0,3 \mu\text{l}$  absolu), l'utilisation de détecteurs à ionisation de flamme peut aussi être permise. Pour tous les autres types d'échantillons, un détecteur à conductivité thermique ou un détecteur à ionisation de flamme peut indifféremment être utilisé.

Le détecteur doit avoir une sensibilité suffisante pour déceler 1,0 % de dodécane en donnant, dans les conditions prescrites par la présente méthode, une hauteur de pic au moins égale à 10 % de l'échelle totale de l'enregistreur et sans qu'il y ait perte de la résolution telle qu'elle est définie en 5.3. 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%/h. Le détecteur doit être capable de fonctionner continuellement à la température maximale à laquelle la colonne sera utilisée. Le détecteur doit être connecté à la colonne de manière à éviter tout point froid.

NOTE — Il n'est pas conseillé de faire fonctionner le détecteur 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 du bruit de fond et à augmenter la dérive.

### 5.1.2 Programmeur de température

La température de la colonne doit pouvoir être programmée, de manière à obtenir un temps de rétention au moins égal à 1 min pour le point initial de distillation et de manière que la totalité de la prise d'essai soit éluée. Le programme doit être suffisamment reproductible pour que la répétabilité relative au temps de rétention de chacun des constituants du mélange étalon (4.4) soit inférieure ou égale à 6 s.

NOTE — Si le point initial de distillation est inférieur à  $93^\circ\text{C}$ , il peut être nécessaire que la température de départ 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 indiquées dans la présente méthode.

### 5.1.3 Injecteur

Le système d'injection doit pouvoir fonctionner de façon continue à la température maximale à laquelle sera portée la colonne; on peut aussi effectuer l'injection en tête de colonne, à condition qu'il existe un moyen de programmer la température de la colonne entière, y compris le point où sera injectée la prise d'essai jusqu'à la température maximale requise. L'injecteur doit être connecté à la colonne de manière à éviter tout point froid.

NOTE — Si l'injecteur est chauffé au-dessus de  $300^\circ\text{C}$ , un essai à blanc doit être fait après la mise en place d'une nouvelle pastille d'injection, de façon à voir s'il n'y a pas de pics parasites dus à des pertes au niveau de cette pastille. Dans les conditions de sensibilité habituelle de cette méthode, ce problème est minimisé en conditionnant la pastille d'injection en la maintenant à la température opérationnelle de l'injecteur pendant plusieurs heures. Il est recommandé de changer les pastilles d'injection à la fin d'une journée de travail plutôt qu'au début.

## 5.2 Enregistreur

Un potentiomètre enregistreur ayant sur toute l'échelle un temps de réponse inférieur ou égal à 2 s et dont la bande d'enregistrement a une largeur d'au moins 120 mm doit être utilisé.

## 5.3 Colonne

N'importe quelle colonne et n'importe quelle condition de fonctionnement 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 et pas supérieure à 8 (voir 6.2). La stabilité de la ligne de base étant l'une des exigences essentielles de cette méthode, l'utilisation de deux colonnes appareillées peut être nécessaire pour compenser les pertes de substance qui ne peuvent pas être éliminées complètement par le conditionnement de la colonne.

## 5.4 Intégrateur

Il est nécessaire de pouvoir déterminer les aires cumulées sur le chromatogramme. Cela peut être réalisé à l'aide d'un intégrateur électronique; pour certaines applications, un moyen mécanique tel qu'un intégrateur à disque peut être utilisé. Cependant, une meilleure fidélité et un fonctionnement automatique peuvent être obtenus par intégration électronique. Un dispositif d'horlogerie est utilisé pour que l'intégrateur imprime les résultats à des intervalles de temps égaux. Ce dispositif doit utiliser le même programme que celui qui a servi à déterminer les temps de rétention des constituants du mélange étalon; il est également possible, à partir de chacun des intervalles de temps, de déterminer, avec la courbe d'étalonnage, le point d'ébullition qui correspond à chacun des intervalles.

## 5.5 Contrôleurs de débit

Les chromatographes doivent être équipés de contrôleurs de débit aptes à maintenir le débit du gaz vecteur constant, à  $\pm 1\%$  près, sur toute l'étendue des températures de fonctionnement.

## 5.6 Microseringue

Une microseringue est nécessaire pour introduire la prise d'essai.

NOTE — Des dispositifs d'échantillonnage automatiques ou autres peuvent être utilisés, à condition qu'ils puissent fonctionner à une température suffisamment élevée pour que soient complètement vaporisés les hydrocarbures dont le point d'ébullition à la pression atmosphérique est de  $538^\circ\text{C}$  et à condition, également, qu'ils soient connectés à la colonne de manière qu'il n'y ait pas de points froids.

## 6 PRÉPARATION DE L'APPAREILLAGE

### 6.1 Préparation de la colonne

Utiliser n'importe quelle méthode qui conduise à une colonne répondant aux exigences spécifiées en 5.3. La colonne doit être conditionnée à la température maximale

de travail, de manière à réduire les dérivées de la ligne de base dues aux pertes de substance de la colonne.

#### NOTES

1 La colonne peut être conditionnée très rapidement et de façon très efficace en utilisant le procédé suivant :

- déconnecter la colonne et le détecteur;
- purger soigneusement la colonne, à la température ambiante, à l'aide du gaz vecteur;
- couper l'alimentation en gaz vecteur et laisser la colonne revenir à la pression atmosphérique;
- élever la température de la colonne jusqu'à la température maximale de travail et maintenir à cette température pendant au moins 1 h, sans faire passer le gaz vecteur;
- abaisser la température de la colonne à une valeur inférieure à 100 °C avant de faire à nouveau passer le gaz vecteur;
- programmer la température de la colonne de façon qu'elle atteigne la température maximale de travail, sous débit normal de gaz vecteur. Recommencer plusieurs fois. La colonne est alors prête à l'emploi.

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

entre les sommets des pics des deux paraffines et des largeurs  $Y_1$  et  $Y_2$  des deux pics à leur base, comme suit :

$$R = \frac{2(d_1 - d_2)}{Y_1 + Y_2}$$

La valeur de  $R$ , obtenue par cette équation, doit être au moins égale à 3 et ne doit pas être supérieure à 8.

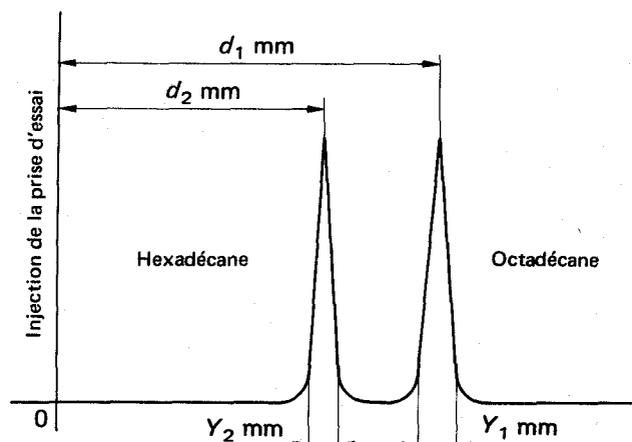


FIGURE 1 — Résolution  $R$  de la colonne

## 6.2 Vérification de la résolution de la colonne

Préparer un mélange à 1 % (V/V) de  $n$ -paraffine  $C_{16}$  et 1 % (V/V) de  $n$ -paraffine  $C_{18}$ , dans un solvant convenable (octane, par exemple). Injecter un volume de ce mélange égal au volume des prises d'essai (voir note 1 de 7.1) et obtenir un chromatogramme suivant le mode opératoire spécifié en 7.1. En utilisant la méthode indiquée à la figure 1, calculer la résolution  $R$ , à partir de la distance  $d$

## 6.3 Chromatographe

Mettre le chromatographe en service suivant les instructions du fabricant. Des conditions opératoires typiques sont données dans le tableau 1.

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

TABLEAU 1 — Conditions opératoires typiques

Caractéristique	1	2	3	4
Longueur de la colonne, m	1,2	1,5	0,6	0,6
Diamètre intérieur de la colonne, mm	4,8	2,3	4,8	4,8
Phase liquide	OV-1	SE-30	UC-W98	SE-30
Pourcentage de phase liquide	3	5	10	10
Support	S*	G**	G**	P****
Granulométrie du support, $\mu$ m	250/177	250/177	250/177	250/177
Température initiale de la colonne, °C	-20	-40	50	50
Température finale de la colonne, °C	360	350	350	350
Vitesse de montée en température, °C/min	10	6,5	8	7,5
Gaz vecteur	He	He	N <sub>2</sub>	He
Débit du gaz vecteur, ml/min	40	30	60	60
Détecteur	TC	FID	FID	TC
Température du détecteur, °C	360	360	350	390
Température d'injection, °C	360	370	200***	390
Volume de la prise d'essai, $\mu$ l	4	0,3	1	5
Résolution de la colonne, $R$	5,3	6,4	6,5	3

\* Diatoport S, traité au silane

\*\* Chromosorb G, lavé à l'acide, traité au diméthylsilane

\*\*\* Injection en tête de colonne

\*\*\*\* Chromosorb P, lavé à l'acide

## 7 MODE OPÉRATOIRE

**7.1** Amener la colonne à la température maximale qui devra être atteinte au cours de l'essai. Refroidir la colonne, en suivant une procédure rigoureusement normalisée, jusqu'à la température de départ et, au moment exact prévu par cette procédure, injecter une prise d'essai ayant le volume désiré (voir notes 1, 2 et 3). Élever immédiatement la température de la colonne, selon un programme qui conduira aux séparations spécifiées en 5.3. L'enregistreur et l'intégrateur doivent être mis en marche immédiatement après l'injection de la prise d'essai. Enregistrer les pics, en utilisant une sensibilité permettant les hauteurs de pics maximales compatibles avec la méthode de mesurage utilisée.

### NOTES

1 Avant l'injection manuelle des prises d'essai d'essence ou d'autres liquides volatils, l'échantillon et la microseringue doivent être refroidis à une température comprise entre 2 et 4 °C.

2 Veiller à ce que le volume de la prise d'essai ne conduise pas à obtenir certains pics pour lesquels la réponse du détecteur ne serait plus linéaire. Avec des détecteurs à ionisation de flamme, des prises d'essai comprises entre 0,2 et 1,0 µl conviennent généralement. Avec des détecteurs à conductivité thermique, des prises d'essai comprises entre 0,2 et 10 µl conviennent généralement.

3 Il est possible de surcharger la colonne ainsi que le détecteur. Une distorsion du chromatogramme et, en conséquence, une distorsion de la répartition dans l'intervalle de distillation est très possible avec une surcharge de faible pourcentage de la colonne et avec des colonnes de petits diamètres.

4 Une résolution complète de tous les pics n'est pas recherchée et, par conséquent, la sensibilité ne doit pas être modifiée en cours d'essai. Si un intégrateur à disque est utilisé pour mesurer les pics, la sensibilité doit être telle que le pic maximal du chromatogramme reste dans les limites de l'échelle de l'enregistreur. Si un intégrateur électronique est utilisé, la surface la plus grande doit être dans la plage de réponse linéaire de l'intégrateur.

**7.2** Intégrer continuellement la surface du chromatogramme. Si un intégrateur électronique est utilisé, intégrer cette surface au fur et à mesure, à des intervalles de temps qui ne soient pas supérieurs à 1 % du temps de rétention total équivalant à 538 °C, déduit de la courbe d'étalonnage établie selon le chapitre 8. Si un intégrateur à disque est utilisé, les mesurages doivent être effectués aux points suivants :

- a) aire totale limitée par le chromatogramme;
- b) temps et aire cumulée à 0,5 % de l'aire totale (P.I.D.);
- c) temps et aire cumulée à 99,5 % de l'aire totale (P.F.D.);
- d) temps et aire cumulée à des intervalles n'excédant pas 5 % de l'aire totale sur tout l'intervalle de distillation.

**7.3** Poursuivre jusqu'à ce que le chromatogramme revienne à la ligne de base et y demeure.

NOTE — L'identification du moment où le chromatogramme revient à la ligne de base et y demeure est l'un des points critiques de la méthode. Il convient de prêter une attention constante à tous les facteurs tels que perte de substance de remplissage, perte de la pastille d'injection, contrôle de la température du détecteur, constance du débit du gaz vecteur, fuites, dérive des instruments, etc. Des essais à blanc périodiques, conduits en suivant la procédure prescrite mais sans injection de prise d'essai, donneront des indications sur la stabilité de la ligne de base.

## 8 ÉTALONNAGE

Opérer sur le mélange étalon (4.4), suivant le mode opératoire spécifié en 7.1. Noter le temps de rétention de chacun des constituants. Pour obtenir la courbe d'étalonnage, tracer un graphique donnant la correspondance entre ces temps de rétention et les points d'ébullition à la pression atmosphérique. Une courbe d'étalonnage typique fait l'objet de la figure 2. À partir de la courbe d'étalonnage, attribuer un point d'ébullition à chacun des intervalles correspondant à chacun des mesurages de surface qui ont été faits.

### NOTES

1 Il est possible d'utiliser les pics correspondant aux *n*-paraffines contenues dans la prise d'essai comme points d'étalonnage, et dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser le mélange étalon. Cependant, pour identifier les pics des *n*-paraffines contenues dans la prise d'essai, il peut être utile de se reporter au chromatogramme du mélange étalon. En outre, la justesse de la méthode peut être améliorée dans certains cas, en ajoutant à la prise d'essai une *n*-paraffine choisie de manière à être détectée juste avant le premier pic de la prise d'essai et qui servira en tant que point supplémentaire de la courbe d'étalonnage.

2 Les points d'ébullition des *n*-paraffines sont donnés dans le tableau 2.

3 Le volume de mélange étalon injecté doit être choisi de manière à éviter la distorsion des pics de chacune des paraffines et, en conséquence, la distorsion des temps de rétention correspondants (voir notes 2 et 3 de 7.1).

4 La fidélité de la méthode est meilleure si la courbe d'étalonnage est plus linéaire. En général, plus le point initial de distillation de la prise d'essai est bas, plus il faut que la température de départ de la colonne soit basse. Si cette température est trop élevée, la partie basse de la courbe sera incurvée et il en découlera une fidélité moindre. Du fait qu'il est peu pratique d'agir sur la température de la colonne de manière à éliminer complètement la courbure de la partie basse de la courbe, qui correspond à des points d'ébullition inférieurs à la température ambiante, il est essentiel qu'au moins l'un des points de la courbe d'étalonnage corresponde à un point d'ébullition plus bas que le point initial de distillation de la prise d'essai. Les extrapolations dans la partie supérieure de la courbe d'étalonnage sont plus précises, mais pour une meilleure précision, il faut que les points d'étalonnage encadrent l'intervalle de distillation de la prise d'essai.

5 La courbe d'étalonnage doit être vérifiée au moins chaque jour.

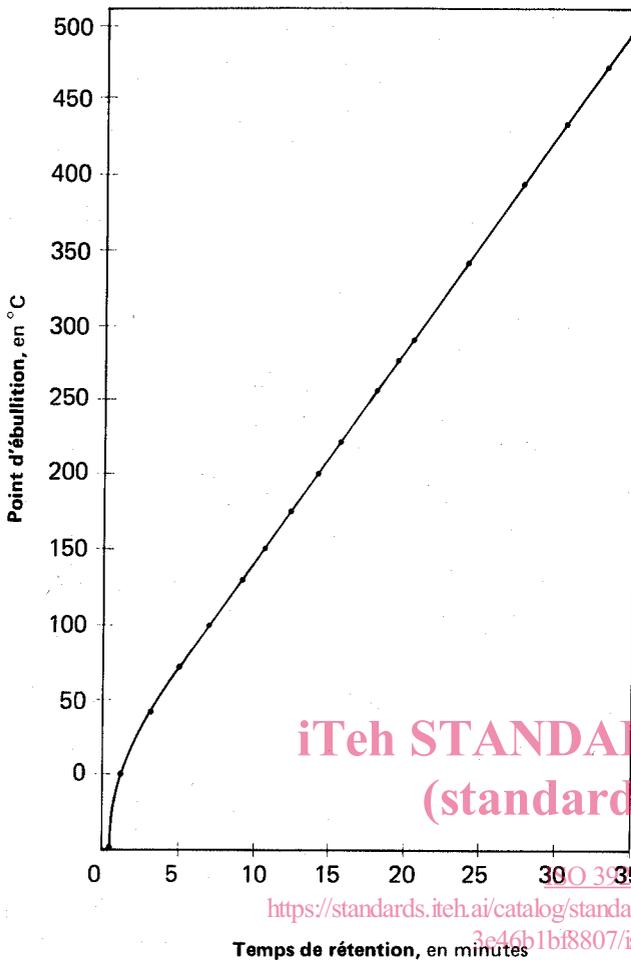


FIGURE 2 – Courbe d'étalonnage

TABLEAU 2 – Points d'ébullition des n-paraffines

Nombre d'atomes de carbone	Point d'ébullition, ° C
2	- 89
3	- 42
4	0
5	36
6	69
7	98
8	126
9	151
10	174
11	196
12	216
13	235
14	253
15	271
16	287
17	302
18	317
19	331
20	344
21	356
22	369
23	380
24	391
25	402
26	412
27	422
28	432
29	441
30	450
31	459
32	468
33	476
34	483
35	491
36	498
37	505
38	512
39	518
40	525
41	531
42	537
43	543
44	548

9 EXPRESSION DES RÉSULTATS

9.1 Noter les aires du chromatogramme cumulées à chacun des intervalles choisis.

9.2 Relever l'aire cumulée totale, qui correspond au point du chromatogramme où la courbe rejoint la ligne de base et y demeure de façon stable, et rechercher l'aire cumulée qui correspond à 99,5 % de l'aire cumulée totale. Indiquer le point correspondant comme le point final de distillation.

NOTE – La localisation du point final de distillation est, le plus souvent, l'étape la plus difficile de la méthode. Certains échantillons donnent une courbe qui traîne dans sa partie finale, par suite de la présence de produits lourds qui sont détectés progressivement. Ce fait, associé aux phénomènes tels que perte de substance de remplissage, perte de la pastille d'injection, élution de traces de produits lourds provenant d'un essai précédent, qui ont tendance à

remonter la ligne de base à la fin de l'essai, peut empêcher le chromatogramme de revenir exactement au niveau où se situe la ligne de base avant l'injection de la prise d'essai. La manière la plus satisfaisante d'opérer consiste donc à examiner attentivement le chromatogramme et le relevé des aires cumulées, qui correspondent à la fin de l'essai, et à déterminer le point où la variation du signal chromatographique a atteint une valeur constante et faible, inférieure à 0,01 % du total des aires cumulées précédentes. Dans quelques cas peu fréquents, il peut arriver qu'un échantillon donne à la fin de l'essai des pics séparés, le chromatogramme rejoignant la ligne de base entre chacun de ces pics. Dans de tels cas, il est évident que le point correspondant à l'aire cumulée totale est quelque part après le dernier pic détecté.

9.3 Rechercher l'aire cumulée qui, au début du chromatogramme, correspond à 0,5 % de l'aire cumulée totale. Indiquer le point correspondant comme le point initial de distillation.

9.4 Diviser l'aire cumulée corrigée, correspondant à chaque intervalle entre le point initial de distillation et le point final de distillation, par l'aire cumulée totale (voir 9.2). Ces opérations donnent le pourcentage de prise d'essai récupéré dans chaque intervalle.

9.5 Récapituler, dans un tableau, les pourcentages récupérés à chaque intervalle et la température d'ébullition attribuée à cet intervalle à partir de la courbe d'étalonnage (voir note 1 du chapitre 8).

NOTE — Si un graphique est désiré, utiliser un papier quadrillé selon des divisions uniformes et marquer les points correspondant à chaque température d'ébullition et au pourcentage de récupération correspondant. Faire correspondre le point initial de distillation à 0 % et le point final de distillation à 100 %. Tracer la courbe passant par l'ensemble des points.

## 10 FIDÉLITÉ<sup>1)</sup>

La fidélité de la méthode, obtenue à partir de l'examen statistique des résultats d'essais interlaboratoires, est la suivante :

### 10.1 Répétabilité

La différence entre des résultats d'essais successifs, obtenus par le même opérateur avec le même appareillage, dans des conditions opératoires identiques et sur un même produit, ne doit, au cours d'une longue série d'essais effectués en

appliquant correctement et normalement la méthode d'essai, dépasser la valeur suivante qu'une fois sur vingt :

Pourcentage de récupération	Répétabilité, °C
Point initial de distillation	3,9
5	1,7
10-40	2,2
40-90	2,2
95	2,8
Point final de distillation	6,7

### 10.2 Reproductibilité

La différence entre deux résultats d'essais uniques et indépendants, obtenus par différents opérateurs travaillant dans des laboratoires différents sur un même produit, ne doit, au cours d'une longue série d'essais effectués en appliquant correctement et normalement la méthode d'essai, dépasser la valeur suivante qu'une fois sur vingt :

Pourcentage de récupération	Reproductibilité, °C
Point initial de distillation	8,3
5	3,3
10-40	3,9
40-90	4,5
95	5,6
Point final de distillation	13,4

## 11 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Noter les résultats comme étant la répartition dans l'intervalle de distillation et faire référence à la présente Norme internationale.

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

1) Les données indiquées concernant la fidélité ont été tirées d'un programme coopératif d'essais effectués en utilisant des détecteurs à conductivité thermique, uniquement pour des échantillons dont l'intervalle de distillation est analogue à celui de l'essence. De telles données n'ont pas encore été établies, pour des échantillons dont l'intervalle de distillation est analogue à celui de l'essence, en utilisant des détecteurs à ionisation de flamme.

## ANNEXE

## POINTS D'ÉBULLITION DES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES NON NORMAUX

**A.1** Il existe une divergence apparente dans la relation liant le point d'ébullition au temps dans le cas de certains composés polycycliques à point d'ébullition élevé. Quand les temps de rétention de ces composés sont comparés à ceux des *n*-paraffines qui ont un point d'ébullition équivalant à la pression atmosphérique, on constate qu'ils sont élevés plus tôt dans les colonnes au silicone. La figure 3 montre la position des points correspondant à 36 composés marqués le long de la courbe correspondant aux *n*-paraffines, le tableau 3 permettant l'identification de ces composés selon les points numérotés de la figure. Dans cette figure, les points d'ébullition à la pression atmosphérique sont marqués en fonction des temps de rétention observés. Si l'on utilisait des colonnes ayant un taux de remplissage différent ou des programmes de montée en température différents, le tracé et la pente de la courbe correspondant aux *n*-paraffines resteraient sensiblement les mêmes. Les écarts entre les points d'ébullition, tels qu'ils ont été estimés d'après la courbe, et les points d'ébullition réelle sont donnés, pour un certain nombre de produits, dans le tableau 4. Ces écarts sont donnés pour des points d'ébullition à 101,325 kPa et à 1,333 kPa et sont bien plus faibles à 1,333 kPa. Cela indique que les informations sur la distillation obtenues par chromatographie correspondent à des approximations très proches des résultats d'une distillation sous pression réduite. Du fait que les courbes pression de vapeur-températures des composés polycycliques n'ont ni la même allure ni la même pente que les mêmes courbes dans le cas des *n*-paraffines, il y a une apparente anomalie à utiliser les points d'ébullition à pression atmosphérique de ces *n*-paraffines.

**A.2** Cependant, la divergence constatée n'introduit pas d'erreur significative lorsque l'on compare avec la distillation réelle, parce que la pression doit être réduite, dans ce dernier cas, quand la température atteint approximativement 260 °C, de façon à éviter le craquage de l'échantillon. Il s'ensuit que les données obtenues par distillation sont sujettes aux mêmes déviations que celles obtenues par chromatographie en phase gazeuse. Une comparaison des données obtenues par distillation et par chromatographie en phase gazeuse, dans le cas de trois fractions pétrolières à points d'ébullition élevés, fait l'objet du tableau 5. Les distillations correspondantes ont été faites à 0,133 kPa des colonnes à 100 plateaux théoriques.

**A.3** Les données du tableau 5 relatives à l'huile décantée sont particulièrement intéressantes, car ce produit contenait un pourcentage élevé de composés aromatiques polycycliques. De même, le gas-oil de cokerie à haute teneur en soufre contenait des composés hétérocycliques soufrés et des oléfines complexes.

ISO 3924:1977

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4b117dbf-efac-41ee-ba52-3e46b1b8807/iso-3924-1977>