
Norme internationale



5282

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

Hydrocarbures aromatiques — Dosage du soufre — Méthode par réduction et spectrophotométrie de Pitt-Ruprecht

Aromatic hydrocarbons — Determination of sulphur content — Pitt-Ruprecht reduction and spectrophotometric method

Première édition — 1982-01-15

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 5282:1982](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8c815dc7-0770-4aeb-804c-c908726afabf/iso-5282-1982>

CDU 661.715.4/.7 : 543.42 : 546.22

Réf. n° : ISO 5282-1982 (F)

Descripteurs : hydrocarbure aromatique, analyse chimique, dosage, soufre, méthode par réduction, méthode spectrophotométrique.

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 5282 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 78, *Hydrocarbures aromatiques*, et a été soumise aux comités membres en septembre 1979.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée : [ISO 5282:1982](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8c815dc7-0770-4aeb-804c-c90872668b82/iso-5282-1982>

Afrique du Sud, Rép. d'	Inde	Roumanie
Allemagne, R. F.	Italie	Royaume-Uni
Autriche	Jamahiriya arabe libyenne	Tchécoslovaquie
Corée, Rép. de	Pays-Bas	URSS
France	Philippines	
Hongrie	Pologne	

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Hydrocarbures aromatiques — Dosage du soufre — Méthode par réduction et spectrophotométrie de Pitt-Ruprecht

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de dosage du soufre dans les hydrocarbures aromatiques bouillant au-dessous de 200 °C.

La méthode est directement applicable aux teneurs en soufre allant de 0,1 à 30 mg/kg; les plus fortes teneurs peuvent être déterminées par dilution appropriée de l'échantillon.

Les alkylsulfones, les acides arylsulfoniques et les arylsulfonates conduisent tous à un dosage incomplet du soufre.

2 Référence

ISO 1995, *Hydrocarbures aromatiques — Échantillonnage*.

3 Principe

Réduction des composés soufrés en sulfure de nickel par du nickel de Raney.

Libération du sulfure d'hydrogène en milieu chlorhydrique et absorption dans une solution alcaline d'acétate de zinc. Formation de bleu de méthylène avec du sulfate de *N, N*-diméthyl-*p*-phénylène diamine et du sulfate double de fer(III) et d'ammonium.

Détermination de l'absorbance de la solution de couleur bleue à la longueur d'onde de 667 nm.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

4.1 Hydroxyde de potassium, solution glycolique.

Dissoudre 4 g d'hydroxyde de potassium dans 100 ml d'éthylène glycol.

4.2 Hydroxyde de sodium, solution, $c(\text{NaOH}) = 2,5 \text{ mol/l}$.

4.3 Acide chlorhydrique, solution, $c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol/l}$.

4.4 Acétate de zinc, solution à 10 g/l.

4.5 Propanol-2, de qualité telle que l'utilisation de différents volumes pour l'essai à blanc (par exemple 25 et 50 ml) ne conduise à aucune différence d'absorbance. Si tel n'est pas le cas, l'essai à blanc doit être effectué en employant du toluène exempt de soufre, dont les instructions pour sa préparation sont données dans l'annexe.

4.6 Nickel de Raney.

Le nickel de Raney consiste en un mélange de $50 \pm 5 \%$ de nickel et $50 \pm 5 \%$ d'aluminium.

Le pouvoir réducteur du nickel de Raney doit être contrôlé régulièrement, par exemple au moyen d'un échantillon de référence.

4.7 Soufre, solution étalon.

Peser, à 1 mg près, environ 320 mg de thiophène (pureté > 99 %), transvaser quantitativement dans une fiole jaugée à un trait de 500 ml contenant 250 ml de propanol-2 (4.5), compléter au trait repère avec le propanol-2 et mélanger.

Transvaser, au moyen d'une pipette, 25 ml de cette solution dans une deuxième fiole jaugée à un trait de 500 ml, compléter au trait repère avec le propanol-2 et mélanger.

1 ml de cette solution étalon contient $3,81 \times 10^{-5} m$ mg de S, où m est la masse réelle, en milligrammes, de thiophène prélevée.

4.8 Sulfate double de fer(III) et d'ammonium, solution.

Dissoudre 120,6 g de sulfate double de fer(III) et d'ammonium dodécahydraté $[\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ dans 750 ml d'eau; ajouter, en refroidissant et en agitant 27 ml d'acide sulfurique ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$), diluer à 1 000 ml avec de l'eau et mélanger.

4.9 Sulfate de *N, N*-diméthyl-*p*-phénylène diamine, solution.

Dissoudre 930 mg de sulfate de *N, N*-diméthyl-*p*-phénylène diamine dans 75 ml d'eau; ajouter, en refroidissant et en agitant, 187 ml d'acide sulfurique ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$), diluer à 1 000 ml avec de l'eau et mélanger.

4.10 Dichromate de potassium-acide nitrique, solution.

Dissoudre 50 g de dichromate de potassium dans 500 ml d'eau; ajouter, en agitant, 500 ml d'acide nitrique ($\rho = 1,40$ g/ml) et mélanger.

4.11 Azote, exempt d'oxygène.**4.12 Acétone.****5 Appareillage**

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Appareillage pour le dosage du soufre dans les hydrocarbures aromatiques à bas point d'ébullition (voir figures 1 et 2).

Utiliser du PVC ou tout autre plastique exempt de soufre pour les raccords à l'alimentation en azote. Les tubes en caoutchouc ne conviennent pas parce qu'ils contiennent du soufre et ne doivent pas être employés.

Nettoyer un appareillage nouveau avec la solution de dichromate de potassium dans l'acide nitrique (4.10). Rincer soigneusement avec de l'eau et sécher dans une étuve, entre les dosages, nettoyer l'appareillage avec de l'eau et de l'acétone (4.12).

5.2 Spectrophotomètre, approprié aux mesurages à 667 nm, muni de cuves de 20 mm de parcours optique.

5.3 Fioles jaugées à un trait, de 50, 250, 500 et 1 000 ml de capacités.

5.4 Plaque chauffante, avec agitateur magnétique.

6 Échantillonnage

Prélever un échantillon représentatif, d'au moins 1 000 ml, sur le produit en vrac.

Des méthodes recommandées d'échantillonnage sont données dans l'ISO 1995.

7 Mode opératoire**7.1 Prise d'essai**

Prélever, au moyen d'une pipette, une prise d'essai, selon la teneur présumée en soufre, comme indiqué dans le tableau 1.

Tableau 1 — Volume de la prise d'essai

Teneur présumée en soufre	Volume de la prise d'essai
mg/kg	ml
0,1 à 1	50
1 à 2	25
2 à 5	10
5 à 10	5
10 à 30	1

7.2 Essai à blanc

Parallèlement au dosage (7.4), effectuer un essai à blanc en employant les mêmes quantités de tous les réactifs, mais en utilisant 50 ml de propanol-2 (4.5) au lieu de la prise d'essai.

7.3 Préparation de la courbe d'étalonnage

7.3.1 Préparation des solutions témoins, se rapportant à des mesurages effectués en cuves de 20 mm de parcours optique.

Dans une série de six fioles jaugées de 500 ml, introduire les volumes de la solution étalon de soufre (4.7) indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2 — Solutions étalons

Solution étalon de soufre (4.7)	Concentration correspondante en soufre
ml	mg/l
0*	0
5,0	$m \times 0,381 \times 10^{-3}$
10,0	$2 m \times 0,381 \times 10^{-3}$
15,0	$3 m \times 0,381 \times 10^{-3}$
20,0	$4 m \times 0,381 \times 10^{-3}$
25,0	$5 m \times 0,381 \times 10^{-3}$

* Essai à blanc d'étalonnage.

Compléter le contenu de chaque fiole au trait repère avec le propanol-2 (4.5), mélanger et poursuivre comme décrit en 7.4.2, 7.4.3 et 7.4.4, mais en utilisant 50 ml de solution témoin au lieu de la prise d'essai.

7.3.2 Tracé de la courbe

Déduire l'absorbance de l'essai à blanc d'étalonnage de celles des autres solutions témoins, et tracer une courbe ayant, par exemple, les absorbances en abscisses et les concentrations correspondantes en soufre, en milligrammes par litre, en ordonnées.

7.4 Dosage**7.4.1 Préparation du nickel de Raney**

Introduire $0,5 \pm 0,05$ g de nickel de Raney (4.6) dans le ballon à réduction A (voir figures 1 et 2), ajouter 10 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (4.2), couvrir le ballon avec un verre de montre et attendre jusqu'à ce que le dégagement violent de l'hydrogène soit terminé.

Placer le ballon dans un bain d'eau bouillante et brasser le liquide qui s'y trouve pour faciliter la dissolution de l'aluminium et pour amener au fond du ballon le nickel adhérent à ses parois.

Après environ 10 min, lorsque tout l'aluminium est dissous, retirer le ballon du bain d'eau, faire passer l'azote (4.11) dans le ballon par l'intermédiaire du tube B et enlever le liquide surnageant par aspiration à l'aide d'un petit tube en verre pointu.

Laver le col du ballon avec 10 à 15 ml d'eau.

Secouer vigoureusement le ballon pour disperser le résidu de nickel, le laisser déposer, puis enlever de nouveau le liquide surnageant par aspiration.

Répéter cette opération trois fois avec de l'eau, puis avec 10 ml de propanol-2 (4.5).

Finalement, ajouter 10 ml de propanol-2.

7.4.2 Réduction

Introduire la prise d'essai (7.1) dans le ballon et relier ce dernier à l'appareillage. Laisser entrer l'eau de refroidissement dans le réfrigérant.

Transvaser 10 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.3) dans l'entonnoir à robinet C. Transvaser 5 ml de la solution d'acétate de zinc (4.4) et 0,5 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (4.2) dans le récipient d'absorption F et placer ce dernier de manière que le tube à dégagement E arrive très près du fond du récipient d'absorption.

Purger l'appareillage avec de l'azote [purifié par passage d'abord à travers le flacon laveur contenant la solution glycolique d'hydroxyde de potassium (4.1) puis à travers la laine de verre dans le second flacon] à un débit d'écoulement d'environ 1,5 à 1,7 l/h; maintenir ce débit pendant toute la durée de la réduction.

Au moyen de l'agitateur magnétique (voir 5.4), agiter à une vitesse suffisante pour permettre au nickel activé d'être réparti d'une façon aussi homogène que possible au sein du liquide. Chauffer le ballon à une vitesse telle que son contenu arrive à ébullition en environ 10 min.

Maintenir le chauffage durant encore 30 min, de manière à obtenir un mélange bouillant doucement au reflux.

Laisser la solution d'acide chlorhydrique s'écouler doucement dans le ballon (10 ml en 5 à 10 min). (Le sulfure d'hydrogène formé est entraîné par l'azote dans le récipient d'absorption.) Continuer à faire bouillir doucement au reflux durant encore 20 min afin de compléter l'entraînement et l'absorption du sulfure d'hydrogène.

Retirer le récipient d'absorption F et le tube à dégagement E de l'appareillage, et arrêter l'agitateur, le chauffage et le courant d'azote.

7.4.3 Développement de la coloration

Ajouter 10 ml d'eau dans le récipient (la spirale du tube à dégagement doit être 10 à 20 mm en dessous de la surface du liquide).

Homogénéiser la solution en l'agitant avec le tube à dégagement.

Prélever, au moyen d'une pipette, 5 ml de la solution de sulfate de *N, N*-diméthyl-*p*-phénylène diamine (4.9) et les introduire dans le tube à dégagement (ce liquide qui est lourd tombe au fond du récipient d'absorption).

Pour éviter des pertes en sulfure d'hydrogène, effectuer cette addition de manière qu'une couche blanche (de 5 à 10 mm d'épaisseur) surnage à la surface du liquide dans le récipient d'absorption.

Prélever immédiatement, au moyen d'une pipette, 1 ml de la solution de sulfate de fer(III) et d'ammonium (4.8), l'introduire dans le tube à dégagement et laver avec aussi peu d'eau que possible.

Mélanger, au moyen du tube à dégagement, de manière que ce soit d'abord la partie inférieure puis la partie supérieure du liquide qui soit homogénéisée (au cours de cette opération, la spirale entière doit rester en dessous de la surface du liquide).

Agiter vigoureusement durant 1 min.

Transvaser quantitativement la solution colorée en bleu dans une fiole jaugée de 50 ml (5.3), compléter au trait repère avec de l'eau et mélanger.

7.4.4 Mesurage spectrophotométrique

Déterminer, après 5 min, dans une cuve de 20 mm de parcours optique, l'absorbance (E) de la solution à la longueur d'onde de 667 nm, après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à l'eau.

De la même manière, déterminer l'absorbance (E_0) de la solution de l'essai à blanc (7.2).

Déterminer, à partir de la courbe d'étalonnage, la concentration en soufre, c_0 , en milligrammes par litre, correspondant à $E - E_0$.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul

La teneur en soufre, c_S , exprimée en milligrammes par kilogramme, est donnée par l'équation

$$c_S = \frac{c_0 \times V_1}{V \times \rho}$$

où

c_0 est la concentration corrigée en soufre, en milligrammes par litre, de la solution d'essai, correspondant à $E - E_0$ (voir 7.4.4);

V est le volume, en millilitres, de la prise d'essai (7.1);

V_1 est le volume, en millilitres, de la fiole jaugée (voir 7.4.3) (c'est-à-dire 50 ml);

ρ est la masse volumique, en grammes par millilitre, de l'échantillon.

8.2 Fidélité

8.2.1 Répétabilité (r)

La valeur en dessous de laquelle la différence absolue entre les résultats individuels de deux essais sur un même produit, obtenus par un même opérateur dans un même laboratoire avec le même appareillage, dans un intervalle de temps réduit, en utilisant la même méthode normalisée, peut être obtenue avec une probabilité de 95 %, est donnée dans le tableau 3.

8.2.2 Reproductibilité

La valeur en dessous de laquelle la différence absolue entre les résultats individuels de deux essais sur un même produit, obtenus par des opérateurs différents dans des laboratoires différents, en utilisant la même méthode normalisée, peut être obtenue avec une probabilité de 95 %, est donnée dans le tableau 3.

Tableau 3 — Fidélité

Teneur en soufre mg/kg	r	R
0,5	0,05	0,15
1,5	0,15	0,30
5	0,62	0,97

9 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir au moins les informations suivantes :

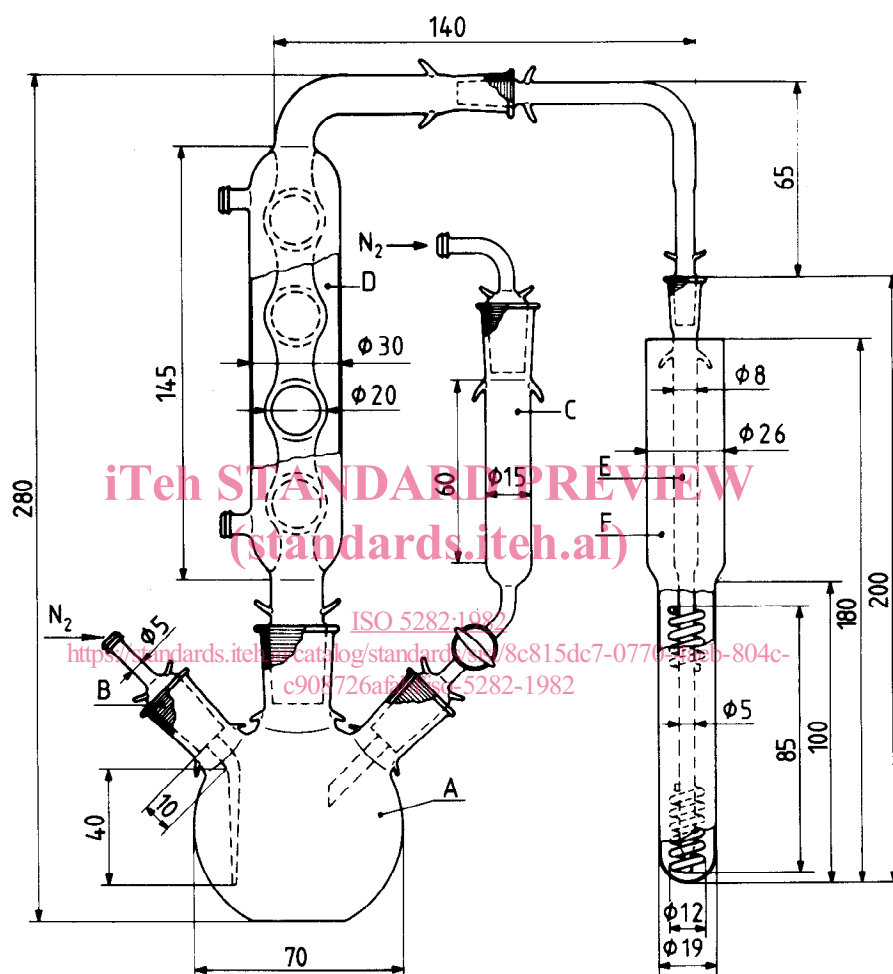
- le type et l'identification du produit essayé;
- une référence à la présente Norme internationale;
- toute modification, par accord ou autrement, du mode opératoire spécifié;
- le résultat de l'essai;
- la date de l'essai.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 5282:1982](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8c815dc7-0770-4aeb-804c-c908726afabf/iso-5282-1982)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8c815dc7-0770-4aeb-804c-c908726afabf/iso-5282-1982>

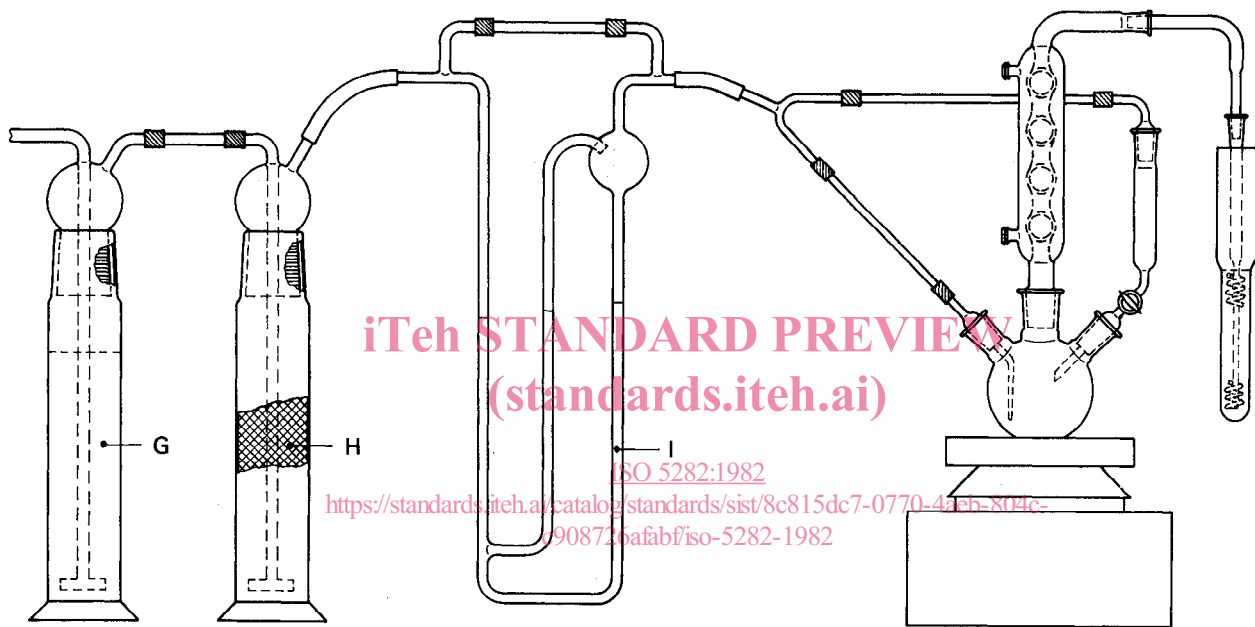
Dimensions approximatives en millimètres



A Ballon à réduction
 B Entrée d'azote
 C Entonnoir à robinet

D Réfrigérant à reflux
 E Tube à dégagement avec serpentin
 F Récipient d'absorption

Figure 1 — Ballon à réduction et équipement associé



- G Flacon laveur contenant la solution glycolique d'hydroxyde de potassium (4.1)
- H Flacon laveur contenant de la laine de verre
- I Débitmètre

Figure 2 — Montage pour réduction

Annexe

Préparation du toluène exempt de soufre

Mélanger un peu plus que la quantité de toluène nécessaire avec le tiers de son propre volume de solution éthanolique d'hydroxyde de potassium [$c(\text{KOH}) = 1 \text{ mol/l}$], jusqu'à ce qu'une solution homogène soit obtenue.

Après 1 h, laver à trois reprises avec un égal volume d'eau.

Filtrer le toluène pour enlever l'eau en excédent et transvaser le filtrat dans un système de lavage convenable pour un traitement intensif à l'acide sulfurique concentré (par exemple mélangeur à déflecteur et agitateur à turbine).

Traiter le toluène à trois reprises avec 5 % de son propre volume d'acide sulfurique ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$) durant 30 min. Ensuite, laver le toluène avec 5 % de son propre volume de solution d'hydroxyde de sodium (4.2), puis avec de l'eau.

Filtrer pour enlever l'eau en excédent et transvaser le filtrat dans une ampoule à décanter.

Ajouter un volume de mercure qui est d'environ 1 % du volume de toluène et secouer durant 10 min.

AVERTISSEMENT — Il faut faire attention aux dangers inhérents à l'utilisation du mercure. Cet élément émet des vapeurs très toxiques avec le danger des effets cumulatifs. Éviter l'inhalation des vapeurs et le contact avec les yeux et la peau.

Décanner le toluène et filtrer dans une autre ampoule à décanter.

Répéter le traitement avec des portions successives de mercure jusqu'à ce qu'aucune décoloration du mercure ne soit observée.

Transvaser le toluène dans un ballon à distiller contenant de la tournure de cuivre (qui a été lavée dans un solvant exempt de soufre, puis séchée), et distiller au travers d'une colonne de Vigreux.

Rejeter les premiers 5 % du distillat et recueillir les 90 % suivants de toluène exempt de soufre.

STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 5282:1982

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8c815dc7-0770-4aeb-804c-c908726afabf/iso-5282-1982>

Bibliographie

Die Bestimmung von Mikrogrammen Gesamtschwefel in Reinbenzol und anderen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen. *Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie*, **22** pp.684-687 (1969).