
**Produits pétroliers — Détermination de
l'indice de brome des distillats et des
oléfines aliphatiques — Méthode
électrométrique**

*Petroleum products — Determination of bromine number of distillates
and aliphatic olefins — Electrometric method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 3839:1996

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/86fad700-75be-4ca4-b5ec-041357f0d674/iso-3839-1996>



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 3839 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 3839:1978), dont elle constitue une révision technique.

L'annexe A de la présente Norme internationale est donnée uniquement à titre d'information.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/86fad700-75be-4ca4-b5ec-041357f0d674/iso-3839-1996>

© ISO 1996

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 central@iso.ch
X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isocs; s=central

Version française tirée en 1998

Imprimé en Suisse

Produits pétroliers — Détermination de l'indice de brome des distillats et des oléfines aliphatiques — Méthode électrométrique

AVERTISSEMENT — L'utilisation de la présente Norme internationale implique l'intervention de produits, d'opérations et d'équipements à caractère dangereux. La présente Norme internationale n'est pas censée aborder tous les problèmes de sécurité concernés par son usage. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de consulter et d'établir des règles de sécurité et d'hygiène appropriées et de déterminer l'applicabilité des restrictions réglementaires avant utilisation.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

1 Domaine d'application

ISO 3839:1996

La présente Norme internationale prescrit une méthode de détermination de l'indice de brome des produits suivants:

- a) distillats de pétrole réellement exempts de produits plus légers que le 2-méthylpropane et dont la température du point 90 % (V/V) de distillation est inférieure à 327 °C. La méthode est généralement applicable aux essences (y compris les carburants sans plomb, plombés et contenant des oxygénés), aux kérosènes et aux distillats de la gamme des gas-oils compris dans les limites ci-dessous:

Température de distillation au point 90 % (V/V) de distillation (ISO 3405)	Indice de brome maximal (voir note 1)
< 205 °C	175
205 °C à 327 °C	10

- b) oléfines commerciales constituées essentiellement par des mélanges de mono-oléfines aliphatiques, compris dans l'intervalle des indices de brome de 95 à 165 (voir note 1).

La méthode est satisfaisante pour des produits comme le trimère et le tétramère de propène commercial, le dimère du butène et les mélanges de nonènes, octènes et heptènes. La méthode n'est pas satisfaisante pour les alpha-oléfines normales.

NOTES

- 1 Ces limites sont imposées car la fidélité de la méthode a été déterminée dans l'intervalle de ces indices de brome.
- 2 La valeur de l'indice de brome donne une indication sur la quantité de constituants réagissant sur le brome, mais pas une identification de ces constituants; l'annexe A et le tableau A.1 donnent des informations par rapport à l'utilisation de cette valeur en tant que mesure de l'insaturation oléfinique.

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 Norme internationale. 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 Norme internationale 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.

ISO 3405:1988, *Produits pétroliers — Détermination des caractéristiques de distillation.*

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai.*

3 Définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, la définition suivante s'applique:

3.1 indice de brome: Masse, en grammes, de brome réagissant sur 100 g d'échantillon, dans des conditions normalisées.

4 Principe

Une masse connue d'échantillon, dissoute dans un solvant déterminé, maintenue entre 0 °C et 5 °C, est titrée par une solution volumétrique titrée de bromure-bromate. Le point final indiqué par un appareil de titrage électrométrique est atteint lorsque la présence de brome libre provoque un changement subit de la conductibilité électrique du système.

ISO 3839:1996

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/86fad700-75be-4ca4-b5ec-041357f0d674/iso-3839-1996>

5 Produits et réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau conforme à la qualité 3 de l'ISO 3696.

5.1 1,1,1-Trichloroéthane (CH₃CCl₃).

AVERTISSEMENT — Le 1,1,1-trichloroéthane est dangereux pour l'environnement. On recherche activement un substitutif.

5.2 Méthanol (CH₃OH).

5.3 Iodure de potassium, solution à 150 g/l.

Dissoudre 150 g d'iodure de potassium (KI) dans de l'eau et étendre à 1 litre.

5.4 Acide sulfurique, solution diluée (1:5).

Mélanger soigneusement 1 volume d'acide sulfurique concentré [H₂SO₄, 98 % (m/m) (c'est-à-dire de fraction massique 98 %) minimum] avec 5 volumes d'eau.

5.5 Solvant de titrage.

Préparer 1 litre de solvant de titrage en mélangeant les volumes suivants de produits: 714 ml d'acide acétique (5.9), 134 ml de 1,1,1-trichloroéthane (5.1), 134 ml de méthanol (5.2) et 18 ml de la solution d'acide sulfurique (5.4).

5.6 Solution de bromure-bromate, $c(\text{Br}_2) = 0,250 \text{ mol/l}$.

Dissoudre dans de l'eau 51,0 g \pm 0,1 g de bromure de potassium (KBr) et 13,92 g \pm 0,01 g de bromate de potassium (KBrO_3), séchés à 105 °C pendant 30 min, et étendre à 1 litre.

NOTE — Si les indices de brome, sur les oléfines de référence indiquées dans l'article 7, obtenues avec cette solution ne sont pas dans les limites prescrites, ou s'il existe quelque incertitude sur la qualité des réactifs de base, il est recommandé de déterminer la concentration (mol/l) de la solution en la titrant, et d'utiliser dans les calculs la concentration ainsi obtenue. Le mode opératoire du titrage est le suivant:

Mettre 50 ml d'acide acétique (5.9) et 1 ml d'acide chlorhydrique concentré (5.10) dans une fiole à indice d'iode de 500 ml. Refroidir la solution dans un bain de glace pendant environ 10 min et, tout en agitant continuellement le contenu de la fiole, ajouter, au moyen d'une burette étalonnée de 10 ml, 5,00 ml \pm 0,01 ml de la solution de bromure-bromate à titrer à la vitesse de 1 ou 2 gouttes par seconde. Boucher immédiatement la fiole, agiter le contenu, la placer à nouveau dans le bain de glace et ajouter 5 ml de la solution d'iodure de potassium (5.3) dans le réservoir annulaire de la fiole. Au bout de 5 min, enlever la fiole du bain de glace et laisser couler la solution d'iodure de potassium dans la fiole en enlevant lentement le bouchon. Agiter vigoureusement. Ajouter 100 ml d'eau de façon à rincer le bouchon, le réservoir annulaire et les parois de la fiole, et titrer rapidement avec la solution de thiosulfate de sodium (5.7). Vers la fin du tirage, ajouter 1 ml de la solution d'amidon (5.8) et titrer lentement jusqu'à disparition de la couleur bleue. Calculer la concentration $c_1(\text{Br}_2)$, exprimée en moles par litre, de la solution de bromure-bromate de la façon suivante:

$$c_1 = \frac{V_0 c_0}{2V_1}$$

où

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution de thiosulfate de sodium nécessaire pour le titrage de la solution de bromure-bromate;

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution de bromure-bromate (nominalement 5,00);

c_0 est la concentration, en moles par litre, de la solution de thiosulfate de sodium;

2 est le nombre d'électrons transférés lors de la réaction d'oxydo-réduction du bromure-bromate.

Recommencer le titrage de la solution jusqu'à ce que deux résultats successifs ne diffèrent pas de leur moyenne de plus de $\pm 0,002 \text{ mol/l}$.

5.7 Thiosulfate de sodium, solution de concentration 0,1 mol/l.

Dissoudre dans de l'eau 25,0 g \pm 0,1 g de thiosulfate de sodium pentahydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et ajouter 0,01 g de carbonate de sodium (Na_2CO_3) pour stabiliser la solution. Étendre à 1 litre et mélanger soigneusement en agitant. Titrer selon une méthode reconnue pour donner la concentration avec une erreur inférieure à $\pm 0,000 2 \text{ mol/l}$. Retirer assez souvent pour déceler des changements de concentration de $\pm 0,000 5 \text{ mol/l}$.

5.8 Amidon, solution.

Broyer 5 g d'empois d'amidon et 5 mg à 10 mg d'iodure de mercure(II) (HgI_2) avec 3 ml à 5 ml d'eau. Ajouter cette suspension à 2 litres d'eau bouillante et faire bouillir pendant 5 min à 10 min. Laisser refroidir et décanter le liquide clair surnageant dans des flacons à bouchon en verre rodé.

AVERTISSEMENT — L'iodure de mercure (II) est toxique. On recherche activement un substitutif.

5.9 Acide acétique glacial, de pureté minimale 99,0 % (*m/m*) (c'est-à-dire de fraction massique 99,0 %).

5.10 Acide chlorhydrique, concentré, 35,4 % (*m/m*) de HCl (c'est-à-dire de fraction massique 35,4 %).

5.11 Acide nitrique, concentré, 69,0 % à 70,5 % (*m/m*) (c'est-à-dire de fraction massique 69,0 % à 70,5 %).

6 Appareillage

6.1 Appareillage de titrage électrométrique.

Tout appareil conçu pour pratiquer des titrages, avec des points finals réglés à l'avance, peut être utilisé, avec une alimentation de courant de polarisation à haute impédance capable de maintenir 0,8 V entre deux électrodes de platine et avec une sensibilité telle qu'une variation de tension d'environ 50 mV, entre ces électrodes, suffise pour indiquer le point final.

NOTE — D'autres types de titrimètres électriques commercialisés ainsi que certains pH-mètres sont également appropriés.

6.2 Récipient de titrage.

Il s'agit d'un récipient en verre à double paroi d'environ 120 mm de hauteur et 45 mm de diamètre intérieur, et tel qu'il puisse être maintenu de manière commode à une température comprise entre 0 °C et 5 °C.

6.3 Agitateur.

Tout système avec agitateur magnétique peut être utilisé.

6.4 Électrodes.

Utiliser une paire d'électrodes en fil de platine dont chaque fil a environ 12 mm de longueur et 1 mm de diamètre. Les fils doivent être distants de 5 mm et à environ 55 mm au-dessous du niveau du solvant de titrage. Nettoyer la paire d'électrodes à intervalles réguliers avec de l'acide nitrique (5.11) et rincer à l'eau avant usage.

6.5 Burette.

ISO 3839:1996

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/86fad700-75be-4ca4-b5ec->

Tout système capable de mesurer le réactif de titrage avec des graduations au moins tous les 0,05 ml peut être utilisé.

7 Vérification

En cas de doute dans l'application du mode opératoire, les réactifs et les techniques doivent être vérifiés par des déterminations sur du cyclohexène ou du diisobutène fraîchement purifié. Opérer conformément à l'article 8, avec une prise d'essai de 0,6 g à 1 g de cyclohexène ou de diisobutène (voir tableau 1), ou de 6 g à 10 g d'une solution à 10 % (*m/m*) (c'est-à-dire une fraction massique de 10 %) de ces produits dans le 1,1,1-trichloroéthane (5.1). Si les réactifs et les techniques sont corrects, on obtiendra des valeurs comprises dans les intervalles suivants:

Étalon	Indice de brome
Cyclohexène, purifié (voir notes 1, 2 et 3)	187 à 199 (voir note 4)
Cyclohexène, solution à 10 %	18 à 20
Diisobutène, purifié (voir notes 2 et 3)	136 à 144 (voir note 4)
Diisobutène, solution à 10 %	13 à 15

NOTES

1 Les échantillons purifiés de cyclohexène et de diisobutène peuvent être préparés à partir de produits riches en cyclohexène distillant dans l'intervalle 81 °C à 83 °C et de produits riches en diisobutène (isomère du 2,2,4-triméthylpent-1-ène seulement) distillant dans l'intervalle 100 °C à 102 °C, de la façon suivante:

Mettre 65 g de gel de silice activé (granulométrie 75 µm à 150 µm, préparé pour produire une polymérisation minimale des oléfines) dans une colonne, d'environ 16 mm de diamètre et 760 mm de longueur, comportant un robinet à sa partie inférieure et contenant un petit tampon de laine de verre juste au-dessus de ce dernier. Une burette de 100 ml convient, ou toute colonne conduisant à un rapport hauteur:diamètre de gel de silice d'au moins 30:1. Tapoter la colonne au cours de l'introduction du gel pour assurer un garnissage uniforme.

Dans la colonne, verser 30 ml d'oléfine à purifier. Lorsque l'oléfine disparaît dans le gel, remplir la colonne avec le méthanol (5.2). Rejeter les premiers 10 ml de l'effluent et recueillir les 10 ml suivants constituant l'oléfine purifiée pour l'essai de l'indice de brome. Mesurer à 20 °C et noter la masse volumique et l'indice de réfraction des échantillons purifiés. Rejeter le reste de l'effluent.

2 S'il est nécessaire d'effectuer une distillation de ces oléfines comme étape de prépurification, on mettra quelques pastilles d'hydroxyde de potassium (KOH) dans le ballon de distillation et la distillation ne sera pas poussée au-delà de 90 % (V/V) (c'est-à-dire de fraction volumique 90 %), de manière à réduire les risques de décomposition de certains peroxydes qui peuvent être présents.

3 Les oléfines de référence donnant les résultats précédents sont caractérisées par les propriétés indiquées dans le tableau 1.

4 Les indices de brome théoriques du cyclohexène et du diisobutène sont respectivement de 194,5 et 142,4.

Tableau 1 — Propriétés physiques des oléfines purifiées

Composé	Point d'ébullition °C	Masse volumique à 20°C kg/m ³	Indice de réfraction n_D^{20}
Cyclohexène	82,5 à 83,5	810,0	1,446 5
Diisobutène	101,0 à 102,5	717,5 ± 1,5	1,411 2

ITeCh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

8 Mode opératoire

ISO 3839:1996

8.1 Mettre 10 ml de 1,1,1-trichloroéthane (5.1) dans une fiole jaugée de 50 ml et, à l'aide d'une pipette, introduire une prise d'essai dont la masse est choisie selon les indications du tableau 2. Calculer la masse de la prise d'essai introduite, soit par différence des pesées (à 1 mg près) de la fiole avant et après addition de la prise d'essai, soit à partir du volume introduit si la masse volumique est connue avec précision. Remplir la fiole jaugée jusqu'au repère avec du 1,1,1-trichloroéthane et bien mélanger.

Tableau 2 — Masse de la prise d'essai conseillée

Indice de brome	Masse de la prise d'essai g
0 à 10	20 à 16
Au-dessus de 10 et jusqu'à 20	10 à 8
Au-dessus de 20 et jusqu'à 50	5 à 4
Au-dessus de 50 et jusqu'à 100	5 à 1,5
Au-dessus de 100 et jusqu'à 150	1,0 à 0,8
Au-dessus de 150 et jusqu'à 200	0,8 à 0,6

NOTES

1 Si l'ordre de grandeur de l'indice de brome d'une prise d'essai est inconnu, un essai de sélection est recommandé, en utilisant une prise d'essai de 2 g pour obtenir la valeur approximative de l'indice de brome. Cet essai sera suivi d'une autre détermination, en utilisant une quantité de prise d'essai conforme au tableau 2. La masse de prise d'essai sera également telle que le volume de solution titrée de bromure-bromate utilisé ne dépassera pas 10 ml et qu'aucune séparation du mélange réactionnel en deux phases ne surviendra au cours du titrage.

2 On peut avoir des difficultés à dissoudre les prises d'essai de produits à haut point d'ébullition dans le solvant de titrage; cette difficulté peut être évitée par addition d'une faible quantité de toluène.

8.2 Refroidir le récipient de titrage (6.2) entre 0 °C et 5 °C et le maintenir à cette température pendant le titrage. Mettre en marche le titrimètre (6.1) et laisser le circuit électrique se stabiliser.

8.3 Introduire dans le récipient de titrage 110 ml de solvant de titrage (5.5) et y ajouter, à la pipette, une partie aliquote de 5 ml de la solution d'essai (8.1), prélevée dans la fiole jaugée de 50 ml. Mettre en marche l'agitateur (6.3) et le régler pour avoir une agitation rapide, mais en évitant toute formation de bulles d'air dans la solution.

8.4 Régler le potentiel du point final. Avec chaque appareil, il faut suivre les instructions du fabricant pour le réglage du point final et pour obtenir la sensibilité du circuit des électrodes de platine indiquée en 6.1.

8.5 En fonction de l'appareil de titrage, ajouter la solution de bromure-bromate (5.6) par petites quantités au moyen de la burette, manuellement ou automatiquement.

Avec les titrimètres du commerce, une variation rapide de potentiel est visible sur l'appareil de mesure ou sur le cadran de l'instrument lorsqu'on approche le point final. Lorsque la variation de potentiel persiste durant 30 s, cela indique que le point final du titrage est atteint.

8.6 Faire en double des titrages à blanc pour chaque série de solvants et de réactifs de titrage en répétant le mode opératoire complet, en utilisant 5 ml de 1,1,1-trichloroéthane au lieu de la partie aliquote de la solution d'essai. Si plus de 0,1 ml de solution de bromure-bromate est nécessaire pour atteindre le point final, rejeter l'analyse, préparer de nouveaux solvants et réactifs de titrage, et répéter l'analyse.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

9 Calculs

Calculer l'indice de brome de la façon suivante:

$$\text{Indice de brome} = \frac{(V_1 - V_2) c_1 \times 15,98}{m}$$

ISO 3839:1996
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/86fad700-75be-4ca4-b5ec-041357f0d674/iso-3839-1996

où

V_1 est le volume, en millilitres, de solution de bromure-bromate nécessaire pour le titrage de la partie aliquote de la solution d'essai;

V_2 est le volume, en millilitres, de solution de bromure-bromate nécessaire pour le titrage à blanc;

c_1 est la concentration, exprimée en moles de brome par litre, de la solution de bromure-bromate;

m est la masse, en grammes, de prise d'essai contenue dans la partie aliquote;

15,98 est le facteur pour convertir les grammes de brome par 100 g d'échantillon, pour introduire la masse moléculaire relative du brome (comme Br_2) et pour convertir les millilitres en litres.

10 Expression des résultats

Indiquer le résultat, arrondi à 0,1 près pour les indices de brome inférieurs à 10,0 et au nombre entier le plus proche pour les indices de brome supérieurs à 10,0.

11 Fidélité

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

11.1 Répétabilité, r

La différence entre deux résultats d'essais, obtenus par le même opérateur avec le même appareillage, dans des conditions opératoires identiques et sur un même produit, ne devrait pas, à long terme, en appliquant normalement et correctement la méthode d'essai, dépasser les valeurs suivantes plus d'une fois sur 20.

Distillats du pétrole:

- a) dont le point 90 % (V/V) de distillation est inférieur à 205 °C

$$r = 0,11(X^{0,70})$$

- b) dont le point 90 % (V/V) de distillation est compris entre 205 °C et 327 °C

$$r = 0,11(X^{0,67})$$

où X est la valeur moyenne des indices de brome pour les échantillons soumis à l'essai.

Oléfines commerciales:

$$r = 3$$

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

11.2 Reproductibilité, R

ISO 3839:1996

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/86fad700-75be-4ca4-b5ec->

La différence entre deux résultats uniques et indépendants, obtenus par différents opérateurs travaillant dans des laboratoires différents sur des produits réputés identiques, ne devrait pas à long terme, en appliquant normalement et correctement la méthode d'essai, dépasser la valeur suivante plus d'une fois sur 20.

Distillats du pétrole:

- a) dont le point 90 % (V/V) de distillation est inférieur à 205 °C

$$R = 0,72(X^{0,70})$$

- b) dont le point 90 % (V/V) de distillation est compris entre 205 °C et 327 °C

$$R = 0,78(X^{0,67})$$

où X est la valeur moyenne des indices de brome pour les échantillons soumis à l'essai.

Oléfines commerciales:

$$R = 12^{1)}$$

1) Valeur provisoire obtenue à partir d'un nombre limité de résultats.