

Première édition
2008-10-01

Version corrigée
2009-03-01

**Produits pétroliers liquides —
Détermination des groupes
d'hydrocarbures et de la teneur en
composés oxygénés de l'essence
automobile pour moteurs — Méthode par
chromatographie multidimensionnelle en
phase gazeuse**

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.itih.ai)

Liquid petroleum products — Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline — Multidimensional gas chromatography method

<https://standards.itih.ai/catalog/standards/sist/032fcafc-4b3d-40d8-b843-6736ea92a2a9/iso-22854-2008>



Numéro de référence
ISO 22854:2008(F)

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 22854:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/032fcafc-4b3d-40d8-b843-6736ea92a2a9/iso-22854-2008>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2008

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 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	2
4 Principe	2
5 Produits et réactifs	3
6 Appareillage	3
7 Échantillonnage	4
8 Mode opératoire	4
9 Calculs	5
10 Expression des résultats	9
11 Fidélité	9
12 Rapport d'essai	10
Annexe A (informative) Spécifications instrumentales	11
Annexe B (informative) Exemples de chromatogrammes typiques	13
Bibliographie	17

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 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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 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.

L'ISO 22854 a été élaborée par le comité technique CEN/TC 19, *Carburants et combustibles gazeux et liquides, lubrifiants et produits connexes, d'origine pétrolière, synthétique et biologique*, du Comité européen de normalisation (CEN), en collaboration avec le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*, conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

La présente version corrigée de l'ISO 22854:2008 inclut les corrections suivantes:

- dans tout le texte, les termes chimiques ont été corrigés en remplaçant «éthyle», «méthyle», «butyle» et «amyle» par «éthyl», «méthyl», «butyl» et «amyl»;
- dans tout le texte, le terme «solution étalon» a été remplacé par «solution de référence»;
- dans l'Article 1, alinéa précédant la Note 4, le terme «essences de reformage» a été remplacé par «reformats»;
- dans la définition de 3.2, le terme «groupe oxygène» a été remplacé par «groupe oxygéné»;
- dans le Tableau 3 (paragraphe 9.2), la masse volumique du benzène est fixée à 884,3, alors qu'elle n'était pas spécifiée.

Introduction

La première édition de l'ISO 22854 est une mise à jour de l'EN 14517:2004 (voir Référence [10]). Les résultats récents des essais interlaboratoires y ont été incorporés afin de vérifier si les valeurs de fidélité pour de nouveaux composés oxygénés correspondent à celles données dans le Tableau 5. Le domaine d'application a été mis à jour et une configuration des appareils a été ajoutée à l'Annexe A informative pour décrire une installation optimale. De plus, les Tableaux 1 et 2, donnant les facteurs de réponse, ont été actualisés à partir des données expérimentales récentes.

Ce document était destiné à l'origine au dosage des hydrocarbures saturés, oléfiniques et aromatiques dans l'essence automobile conforme aux spécifications européennes des carburants. La méthode est applicable aux essences automobile finies ayant une teneur totale d'aromatiques de 50 % (VII) au plus et une teneur totale d'oléfines comprise entre 1,5 % (VII) environ et 30 % (VII) au plus.

L'étude interlaboratoires du CEN a été menée sur des échantillons d'essence automobile ayant une teneur maximale de 30 % (VII) d'oléfines. Il existe, dans certains pays, un besoin pour des teneurs en oléfines plus élevées, et une étude interlaboratoires a été entreprise afin de déterminer les données de fidélité à des teneurs en oléfines allant jusqu'à 50 % (VII). Dans les premiers essais circulaires, aucun échantillon ayant une teneur aussi élevée en oléfines n'a été testé et n'a pu donc être pris en compte (voir le texte après la Note 3, dans le Domaine d'application). Aussitôt les prochains résultats connus, la présente Norme internationale sera remise à jour.

L'applicabilité de la présente méthode d'essai a aussi été vérifiée pour le dosage du *n*-propanol, de l'acétone et du *di*-isopropyl éther (DIPE). Cependant, les données de fidélité n'ont pas été déterminées pour ces composés. Les données de fidélité dérivées pour le méthanol ne correspondent pas aux calculs de fidélité présentés dans la présente Norme internationale. Les données de fidélité pour le méthanol n'ont pas été calculées, puisque le besoin n'en a pas été exprimé. Si l'un de ces composés oxygénés est présent dans l'échantillon d'essence automobile, il conviendrait de contrôler sa teneur par d'autres méthodes d'essai, par exemple celles données dans l'EN 228 (voir Référence [1]).

La méthode d'essai décrite dans la présente Norme internationale est harmonisée avec l'ASTM D 6839 (voir Référence [2]).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 22854:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/032fcafc-4b3d-40d8-b843-6736ea92a2a9/iso-22854-2008>

Produits pétroliers liquides — Détermination des groupes d'hydrocarbures et de la teneur en composés oxygénés de l'essence automobile pour moteurs — Méthode par chromatographie multidimensionnelle en phase gazeuse

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie la méthode par chromatographie gazeuse (CG) pour la détermination des teneurs en hydrocarbures saturés, oléfiniques et aromatiques, dans les essences automobiles. En outre, les teneurs en benzène, en composés oxygénés et en oxygène total peuvent être déterminées par cette méthode.

La présente Norme internationale est applicable aux essences automobiles finies ayant une teneur totale en aromatiques allant jusqu'à 50 % (VII), une teneur totale en oléfines allant d'environ 1,5 % (VII) jusqu'à 30 % (VII), une teneur en composés oxygénés allant de 0,8 % (VII) jusqu'à 15 % (VII), une teneur totale en oxygène allant de 1,5 % (m/m) environ à 3 % (m/m) environ et une teneur en benzène allant jusqu'à 2 % (VII).

NOTE 1 Pour les besoins du présent document, les expressions «% (m/m)» et «% (VII)» sont utilisées pour désigner respectivement les fractions massiques et les fractions volumiques.

NOTE 2 Au moment du développement de la présente méthode, le point d'ébullition final était limité à 215 °C.

NOTE 3 En ce qui concerne les composés oxygénés, la fidélité n'a été établie que sur des échantillons d'essence automobile contenant de l'éthyl-*tert*-butyl éther (ETBE), du méthyl-*tert*-butyl éther (MTBE), du *tert*-amyl-méthyl éther (TAME), de l'*iso*-propanol, de l'*iso*-butanol, du *tert*-butanol, du méthanol et de l'éthanol. Les données de fidélité dérivées pour le méthanol ne correspondent pas aux calculs de fidélité présentés dans la présente Norme internationale. L'applicabilité de la présente Norme internationale, en outre, a été vérifiée pour le dosage du *n*-propanol, de l'acétone et du *di*-isopropyl éther (DIPE). Cependant, la fidélité n'a pas été déterminée pour ces composés.

Bien que la présente méthode d'essai puisse être utilisée pour déterminer des teneurs plus élevées en oléfines, allant jusqu'à 50 % (VII), la fidélité pour les oléfines a seulement été établie pour des teneurs comprises entre 1,5 % (VII) environ et 30 % (VII) environ.

Bien qu'elle ait été développée spécialement pour l'analyse des essences automobiles contenant des produits oxygénés, la présente Norme internationale peut aussi être appliquée à d'autres produits hydrocarbonés de domaine d'ébullition voisin, tels que les naphthas ou les reformats.

NOTE 4 Il peut y avoir un chevauchement entre les aromatiques en C9 et en C10. Cependant, le total est précis. L'isopropylbenzène est séparé des aromatiques en C8 et sort avec les autres aromatiques en C9.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application 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 3170:2004, *Produits pétroliers liquides — Échantillonnage manuel*

ISO 3171:1988, *Produits pétroliers liquides — Échantillonnage automatique en oléoduc*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1

groupe d'hydrocarbures

famille d'hydrocarbures, telle que les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures oléfiniques, etc.

3.1.1

hydrocarbure saturé

type d'hydrocarbure à chaîne droite ou cyclique ne comprenant pas de liaisons doubles et ayant de 3 à 12 atomes de carbone

EXEMPLE *n*-paraffines, *iso*-paraffines, naphthènes et polynaphthènes.

3.1.2

hydrocarbure oléfinique

oléfine

type d'hydrocarbure comprenant des liaisons doubles ou triples et ayant de 3 à 10 atomes de carbone

EXEMPLE *n*-oléfines, *iso*-oléfines et oléfines cycliques.

3.1.3

hydrocarbure aromatique

aromatique

type d'hydrocarbure cyclique comprenant des liaisons doubles ou triples

EXEMPLE Benzène, toluène et homologues supérieurs ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et naphthalènes ayant jusqu'à 12 atomes de carbone.

3.2

composé oxygéné

type d'hydrocarbure à chaîne droite ou cyclique comprenant un groupe oxygéné, dont l'ajout est autorisé selon les spécifications actuelles de l'essence pour automobiles

EXEMPLE Alcools et éthers.

NOTE Voir la Note 3 de l'Article 1.

3.3

groupe partiel

PG

nombre de carbone dans un groupe individuel, celui-ci étant soit un composé particulier, comme le toluène, soit un mélange d'isomères, comme le *n*-butane et l'*iso*-butane

4 Principe

4.1 L'échantillon d'essence automobile à analyser est séparé en familles d'hydrocarbures par une technique de chromatographie en phase gazeuse utilisant des procédures particulières de couplage de colonnes et de commutation de colonnes.

L'échantillon d'essence automobile est injecté dans le système chromatographique en phase gazeuse et, après vaporisation, il est séparé en ses différents groupes. La détection est toujours effectuée au moyen d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

4.2 La concentration en masse de chaque composé ou de chaque groupe d'hydrocarbures détecté est déterminée en appliquant les facteurs de réponse relatifs (voir 9.1) aux aires des pics détectés et en normalisant à 100 %. Pour les échantillons d'essences automobiles contenant des composés oxygénés qui ne peuvent pas être dosés par la présente méthode, les pics d'hydrocarbures sont normalisés à 100 % en excluant les composés oxygénés dosés par une autre méthode. La concentration en volume liquide de chaque composé ou groupe d'hydrocarbures détecté est déterminée en appliquant les facteurs de masse

volumique (voir 9.2) aux concentrations massiques calculées sur les pics détectés, puis en normalisant à 100 %.

IMPORTANT — Il est essentiel, pour l'application correcte de la méthode, de porter une grande attention afin d'assurer que tous les composés sont correctement identifiés. Cela s'applique tout particulièrement à l'identification des composés oxygénés du fait des larges écarts de leur facteur de réponse. Il est ainsi hautement recommandé, pour une identification correcte, de contrôler les éventuels composés oxygénés inconnus en utilisant un mélange de référence qui contient ces produits purs.

4.3 Après cette analyse, l'essence automobile est séparée en familles d'hydrocarbures, puis par nombres d'atomes de carbone. En utilisant les facteurs de réponse relatifs correspondants, les distributions par masse des groupes présents dans l'essence automobile peuvent être calculées.

5 Produits et réactifs

5.1 Gaz

NOTE L'installation de filtres contre l'humidité est recommandée pour les lignes d'hélium et d'hydrogène.

5.1.1 Hydrogène, pur à 99,999 %.

DANGER — L'hydrogène est explosif en présence d'air lorsque sa concentration est comprise entre 4 % (V/V) et 75 % (V/V). Voir les manuels des constructeurs concernant les fuites dans le circuit.

5.1.2 Hélium, pur à 99,999 %.

5.1.3 Air comprimé.

5.2 Flacons, hermétiques et inertes, par exemple munis de couvercles constitués d'une membrane de caoutchouc couverte d'un joint de polytétrafluoroéthylène (PTFE) autoscellant.

5.3 Solutions de référence, essence(s) automobile(s) finie(s) utilisée(s) comme référence, ayant des composants et des niveaux de concentration similaires à ceux rencontrés dans l'échantillon soumis à essai.

Il convient d'avoir déterminé la composition des solutions de référence par un essai circulaire ou par une autre méthode.

ATTENTION — Inflammable. Nocif à l'inhalation.

NOTE Les composés contenant du soufre sont adsorbés de manière irréversible sur les pièges à oléfines et peuvent réduire leur capacité à retenir les oléfines. Le soufre peut aussi être adsorbé sur les pièges à alcools et les pièges à éther-alcool-aromatique. Bien que l'effet de faibles quantités de composés soufrés sur les différents pièges et colonnes soit très faible, il est important de faire attention aux échantillons d'essence automobile dont le taux de soufre est élevé.

6 Appareillage

6.1 Chromatographe en phase gazeuse (CG), contrôlé par ordinateur, multidimensionnel, équipé d'un injecteur et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), de colonnes appropriées, de pièges et de catalyseurs d'hydrogénation, dont un exemple est décrit en Annexe A.

6.2 Vannes de commutation, utilisées pour transférer les produits d'une colonne du chromatographe à l'autre.

Elles doivent être dotées d'une surface chimiquement inactive et d'un faible volume mort.

6.3 Pièges, colonnes courtes appropriées (voir un exemple en Annexe A) servant à retenir certains groupes chimiques de l'essence automobile en utilisant le contrôle de température.

L'absorption des composés doit être réversible.

EXEMPLE Voici une séquence classique, donnée à titre d'exemple.

- En premier lieu, les alcools et les aromatiques à haut point d'ébullition sont absorbés dans un piège (colonne I remplie de sulfate). Les aromatiques restants sont séparés des autres composés sur une colonne polaire (par exemple OV 275).
- Les éthers sont séparés de la fraction restante sur un autre piège (colonne II remplie de sulfate).
- Les oléfines sont séparées des hydrocarbures saturés par un piège à oléfines (par exemple un sel d'argent) en deux étapes. Cela est rendu nécessaire par la capacité limitée de tels pièges à retenir des quantités importantes de butène ou d'oléfinas totales. Si la capacité du piège est suffisante compte tenu de la concentration en oléfines, il est possible de réaliser la séparation en une seule étape.
- Ensuite, les hydrocarbures saturés restants sont séparés sur une colonne de tamis moléculaire 13X en paraffines et en naphthènes, selon leur nombre d'atomes de carbone.
- Les éthers sont alors élués du piège (colonne II remplie de sulfate), puis séparés et détectés selon leurs points d'ébullition.
- Les oléfines sont désorbées du piège à oléfines et hydrogénées dans une colonne de platine. Elles sont séparées et détectées comme les composés saturés correspondants sur une colonne de tamis moléculaire 13X.
- Les alcools et les aromatiques à haut point d'ébullition sont élués de la colonne polaire et du piège (colonne I remplie de sulfate), puis séparés sur colonne apolaire (par exemple méthyl silicone OV 101), et détectés selon leurs points d'ébullition.

ISO 22854:2008

Les Figures B.1 et B.2 montrent des exemples de chromatogrammes typiques avec cet ordre d'éluion des fractions hydrocarbonées.

7 Échantillonnage

Sauf spécification contraire dans les normes nationales ou dans les réglementations en vigueur relatives à l'échantillonnage de l'essence automobile, les échantillons doivent être prélevés conformément à l'ISO 3170, pour un échantillonnage manuel, ou conformément à l'ISO 3171, pour un échantillonnage automatique en oléoduc.

8 Mode opératoire

8.1 Conditionnement

Conditionner l'appareil conformément aux instructions du fabricant après les arrêts.

8.2 Préparation d'un échantillon pour analyse

Refroidir l'échantillon pour analyse afin d'éviter toute perte par évaporation. Verser une prise d'essai de l'échantillon pour analyse dans un flacon (5.2) et le fermer immédiatement de façon hermétique à l'aide d'un couvercle de PTFE autoscellant.

Il est conseillé de refroidir l'échantillon pour analyse à une température comprise entre 0 °C et 5 °C.

8.3 Volume d'injection de l'échantillon pour analyse

Choisir le volume d'échantillon à injecter de manière à ne pas dépasser la capacité des colonnes et à rester dans la zone de linéarité du détecteur.

NOTE L'expérience montre qu'un volume injecté de 0,1 µl est satisfaisant.

8.4 Vérification de l'équipement et des conditions d'essai

Passer la solution de référence (5.3) et contrôler les paramètres de l'appareil, les temps de coupure et ceux de groupage. Si l'un d'eux n'est pas correct, régler l'appareil selon les recommandations du fabricant et repasser la solution de référence.

Il convient de faire attention aux composés qui, comme le benzène, les oléfines et les composés oxygénés, se trouvent dans la zone frontière de la séparation des colonnes sélectives des groupes. Il convient de veiller à identifier précisément les composés oxygénés. Il est recommandé de contrôler l'identité des éventuels composés oxygénés en utilisant un produit de référence qui contient le produit pur. L'Annexe B montre plusieurs chromatogrammes, spécialement pour les composés oxygénés, mettant en évidence leurs temps d'élution et d'éventuelles interférences.

8.5 Validation

Repasser la solution de référence de contrôle et comparer les teneurs obtenues avec les valeurs admises. L'écart absolu par rapport aux valeurs admises ne doit pas être supérieur à la reproductibilité pour les paramètres listés dans l'Article 11.

Il est fortement recommandé de passer la solution de référence de contrôle chaque semaine, afin de vérifier le bon fonctionnement de l'appareillage.

Il convient que la ou les solution(s) de référence de contrôle contienne(nt) les composés présents dans les échantillons soumis à analyse en quantité similaire. Il convient de valider l'appareil avant d'analyser de nouveaux produits oxygénés.

8.6 Préparation de l'échantillon à analyser

Préparer l'échantillon à analyser comme spécifié en 8.2 et en 8.3.

8.7 Préparation de l'appareil et des conditions d'essai

Préparer l'appareil conformément à 8.1 et le contrôler conformément à 8.4.

9 Calculs

9.1 Calculs en fraction massique, %

Les aires sous les pics, mesurées par intégration, sont utilisées pour les calculs. Les pics sont ordonnés selon les groupes définis à l'Article 3. Les Tableaux 1 et 2 donnent les facteurs de réponse relatifs des groupes partiels et pour les composés oxygénés. Après correction avec les facteurs de réponse, les contributions massiques pour tous les groupes sont calculées et normalisées à 100 % (*m/m*). Les groupes partiels sont alors classés en fonction de la famille chimique et du nombre d'atomes de carbones.

Si des composés particuliers, par exemple des composés oxygénés, sont dosés par une autre méthode acceptée, par exemple l'EN 1601 (voir Référence [3]), l'ASTM D 4815 (voir Référence [4]), l'EN 13132 (voir Référence [5]) ou l'ASTM D 5599 (voir Référence [6]), ils doivent être exclus de l'intégration. L'aire totale est alors non pas normalisée à 100 %, mais à 100 % moins les composants dosés en externe. Le recours à une quantification externe doit être reporté dans le rapport d'essai.