
**Diméthylether (DME) pour carburants
et combustibles — Détermination
des impuretés — Méthode par
chromatographie en phase gazeuse**

Dimethyl ether (DME) for fuels — Determination of impurities — Gas chromatographic method

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 17196:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/04c6aac5-c125-491e-b729-486dfeda8a35/iso-17196-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/04c6aac5-c125-491e-b729-486dfeda8a35/iso-17196-2014>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 17196:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/04c6aac5-c125-491e-b729-486dfeda8a35/iso-17196-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/04c6aac5-c125-491e-b729-486dfeda8a35/iso-17196-2014>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2014

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
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	1
4 Principe	2
5 Analyses et prescriptions d'analyse	2
5.1 Appareillage et matériaux.....	2
5.1.1 Système d'analyse.....	2
5.1.2 Mélanges de gaz de référence.....	2
5.2 Résolution.....	3
6 Modes opératoires	3
6.1 Configuration du système d'analyse.....	3
6.2 Préparation de l'échantillon.....	3
6.3 Injection.....	4
6.3.1 Injection en phase gazeuse.....	4
6.3.2 Injection de liquide avec vanne d'injection de liquide.....	4
7 Étalonnage, calculs et graphes de contrôle	4
7.1 Étalonnage.....	4
7.2 Calculs.....	4
7.3 Graphes de contrôle.....	5
8 Fidélité	5
9 Rapport d'essai	5
Annexe A (informative) Exemples de systèmes et conditions chromatographiques (1)	7
Annexe B (informative) Exemples de systèmes et conditions chromatographiques (2)	13
Annexe C (informative) Exemple de mélange gazeux de référence de travail	16
Annexe D (informative) Rapport sur les essais interlaboratoires	18
Annexe E (informative) Solubilité du CO et du CO₂ dans le DME	23
Bibliographie	26

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).

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. 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 sur la liste ISO des déclarations de brevets reçues (voir www.iso.org/patents).

Les éventuelles appellations commerciales utilisées dans le présent document sont données pour information à l'intention des utilisateurs et ne constituent pas une approbation ou une recommandation.

Pour une explication de 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'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [Avant-propos — Informations supplémentaires](http://www.iso.org/standards.html).

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*, sous-comité SC 4, *Classifications et spécifications*.

Introduction

Le diméthylether (DME) peut contenir des impuretés à toutes les phases du processus de fabrication. Il est en outre possible que le DME soit contaminé lors du chargement et du transport par voie maritime ou terrestre. Parmi ces impuretés, on peut citer le méthanol, l'eau, le dioxyde de carbone, l'éther éthylique méthylique, le soufre, les résidus, etc.

La chromatographie en phase gazeuse est recommandée pour l'analyse de nombreux types d'impuretés vaporisables.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 17196:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/04c6aac5-c125-491e-b729-486dfeda8a35/iso-17196-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/04c6aac5-c125-491e-b729-486dfeda8a35/iso-17196-2014>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 17196:2014

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/04c6aac5-c125-491e-b729-486dfeda8a35/iso-17196-2014>

Diméthylether (DME) pour carburants et combustibles — Détermination des impuretés — Méthode par chromatographie en phase gazeuse

AVERTISSEMENT — L'utilisation de la présente Norme internationale peut impliquer 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.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale décrit une méthode d'analyse quantitative par chromatographie en phase gazeuse des constituants suivants susceptibles d'être contenus dans le DME: méthanol, CO, CO₂, formiate de méthyle, éther éthylique méthylique et hydrocarbures jusqu'à C₄, dans la gamme de concentration précisée dans l'ISO 16861.

NOTE La fidélité de cette méthode a été étudiée sur un nombre limité d'échantillons et de niveaux de contenu et par une quantité limitée de laboratoires. Elle permet l'établissement d'une spécification de qualité du DME mais ne peut pas être considérée comme une détermination de fidélité conforme à la méthodologie statistique habituelle de l'ISO 4259.

(standards.iteh.ai)

2 Références normatives

ISO 17196:2014

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/04c6aac5-c125-491e-b729-486cda558c-17196-2014>

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 6975, *Gaz naturel — Analyse étendue — Méthode par chromatographie en phase gazeuse*

ISO 16861, *Produits pétroliers — Combustibles (classe F) — Spécifications du diméthyléther (DME)*

ISO 29945, *Combustibles gazeux non pétroliers liquéfiés réfrigérés — Diméthyléther (DME) — Méthode d'échantillonnage manuel sur des terminaux à terre*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 6975 ainsi que les suivants s'appliquent.

3.1

constituants

DME, méthanol, éther éthylique méthylique, formiate de méthyle, dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, hydrocarbures jusqu'à C₄

3.2

hydrocarbures (jusqu'à C₄)

constituants tels que les suivants: Éthane (C₂H₆), éthylène (C₂H₄), propane (C₃H₈), propylène (C₃H₆), i-butane (i-C₄H₁₀), n-butane (n-C₄H₁₀), i-butène (i-C₄H₈), 1-butène (1-C₄H₈), trans-2-butène (trans-2-C₄H₈), cis-2-butène (cis-2-C₄H₈), 1,3-butadiène (1,3-butadiène)

3.3 mélange gazeux de référence de travail WRM

mélanges utilisés comme étalons de travail pour l'étalonnage courant du système de mesurage

Note 1 à l'article: Les mélanges gazeux WRM peuvent être préparés selon la méthode gravimétrique conformément à l'ISO 6142, ou certifiés et validés par comparaison avec les mélanges gazeux conformément à l'ISO 6143.

4 Principe

Les constituants à identifier dans un échantillon de gaz sont séparés par chromatographie en phase gazeuse et comparés aux données d'étalonnage obtenues dans les mêmes conditions.

Les constituants sont séparés dans les colonnes remplies ou à tube ouvert d'un chromatographe en phase gazeuse et détectés par un TCD ou FID ou FID à méthaniseur.

5 Analyses et prescriptions d'analyse

5.1 Appareillage et matériaux

5.1.1 Système d'analyse

Le système d'analyse doit comprendre un chromatographe en phase gazeuse et un système adapté d'exploitation des données.

NOTE Des exemples de systèmes et de conditions d'analyse sont proposés pour information dans la présente norme (voir [Annexe A](#) et [Annexe B](#)).

L'unité chromatographe en phase gazeuse peut comprendre un ou plusieurs chromatographe(s) en phase gazeuse capables de fonctionner à température constante et/ou programmée, équipé(s) d'un TCD et d'un FID, ainsi que d'un système chauffé de transfert et d'injection des échantillons. Le méthaniseur est facultatif.

Il est préférable de transférer l'échantillon sous forme de phase gazeuse au système d'injection grâce à un système à volume constant conformément aux annexes.

Si un échantillon est transféré sous forme de phase gazeuse, il est nécessaire d'avoir une procédure spéciale permettant la vaporisation complète de l'échantillon liquide (voir [6.3.1](#)).

Il est également possible d'utiliser une vanne d'échantillonnage de liquide pour injecter l'échantillon en phase liquide.

5.1.2 Mélanges de gaz de référence

5.1.2.1 Mélange gazeux de référence de travail

La concentration de chaque constituant dans le WRM doit se situer à l'intérieur des plages de tolérances indiquées dans le [Tableau 1](#), qui sont les valeurs maximales autorisées par la spécification ISO 16861.

Il convient de préparer les WRM des constituants ci-dessous.

CO, CO₂, méthanol, formiate de méthyle, propane, butane, éther éthylique méthylique.

Des WRM pour d'autres hydrocarbures jusqu'à C₄ peuvent également être préparés.

Il se peut que des réactifs ou gaz standard pour l'éther éthylique méthylique ne soient pas largement disponibles sur le marché. Cependant, il est nécessaire d'obtenir ce mélange afin de mettre en œuvre les méthodes d'essai décrites dans la présente norme.

Un exemple de WRM est donné en [Annexe C](#).

Tableau 1 — Plage de tolérances entre la concentration des constituants du WRM et celle de l'échantillon

Concentration du constituant autorisée dans la spécification ISO 16861 % en masse	Écart de concentration du constituant dans le WRM (% par rapport à la valeur spécifiée dans l'ISO 16861)
Jusqu'à 0,1	±50
0,1 à 1	±25

5.1.2.2 Mélange test

Un mélange test est un mélange gazeux sous haute pression qui contient tous les constituants présents dans le mélange gazeux de référence de travail. Un échantillon de mélange gazeux dont la composition est étroitement liée à celle du WRM peut être utilisé.

Un mélange test s'utilise pour calculer la moyenne (p) et l'écart-type (a) de la concentration des constituants détectés.

5.2 Résolution

La résolution entre deux pics adjacents ne doit pas être inférieure à 2.

Au cas où une vanne serait manœuvrée au cours de l'analyse multicolonne, la résolution entre le pic du constituant élué avant la manœuvre de la vanne et le pic du constituant qui serait élué sans la manœuvre de la vanne ne doit pas être inférieure à 4.

Si la résolution n'est pas satisfaisante, il convient que la sélection des colonnes de chromatographe et/ou les conditions d'analyse soient optimisées jusqu'à l'obtention de la résolution attendue.

6 Modes opératoires

6.1 Configuration du système d'analyse

Configurer tout le système d'analyse conformément aux instructions du fabricant et aux méthodes d'analyse choisies.

La condensation et la sorption doivent être évitées dans le système d'échantillonnage. La bouteille contenant l'échantillon, la ligne de transfert et tous les équipements de laboratoire doivent se trouver dans un local correctement climatisé, ou à défaut, la bouteille contenant l'échantillon et la ligne de transfert doivent être chauffées à au moins 10 °C au-dessus de la température d'échantillonnage ou de la température ambiante, la température la plus élevée étant retenue. Si nécessaire, utiliser un vaporisateur chauffé pour assurer une vaporisation complète. En cas de transfert et d'injection en phase gazeuse, des précautions particulières doivent être prises pour toute partie du système présentant une chute de pression.

6.2 Préparation de l'échantillon

Les échantillons doivent être prélevés selon l'ISO 29945.

NOTE Étant donné que le DME est un gaz liquéfié, suivant le niveau de remplissage et la pression, le CO et CO₂ peuvent se trouver plus concentrés dans la phase vapeur du récipient contenant l'échantillon. La concentration de CO et CO₂ dans la phase vapeur peut être calculée si le coefficient de distribution du CO et du CO₂ en phase liquide et en phase vapeur est connu à une pression donnée. Voir le coefficient de distribution en [Annexe E](#).

6.3 Injection

L'une quelconque des deux procédures suivantes peut être utilisée:

6.3.1 Injection en phase gazeuse

Raccorder la bouteille contenant l'échantillon à l'injecteur d'échantillon. Replacer en laissant l'échantillon de gaz s'écouler dans le tuyau de mesure. Purger la ligne de transfert et la boucle d'échantillonnage pendant suffisamment longtemps. Ensuite, injecter l'échantillon de gaz dans la colonne en faisant passer l'injecteur d'échantillon et en mesurant l'aire de pic.

Noter qu'il convient que l'échantillon soit prélevé dans la phase liquide de la bouteille contenant l'échantillon. Il est nécessaire de prendre des mesures en vue d'assurer une évaporation complète de l'échantillon et également afin d'éviter toute condensation de l'échantillon.

Voir les pratiques en [Annexe A](#) pour un exemple d'injection d'échantillon en phase gazeuse.

6.3.2 Injection de liquide avec vanne d'injection de liquide

Si l'on utilise une vanne d'injection de liquide, il convient de maintenir l'échantillon sous pression afin d'éviter toute évaporation, et garantir ainsi la répétabilité de l'injection. S'assurer que le DME liquide s'écoule bien à l'événement de la vanne d'échantillonnage de liquide avant injection dans la colonne.

7 Étalonnage, calculs et graphes de contrôle

7.1 Étalonnage

Une analyse du WRM conformément à la présente procédure est effectuée périodiquement ou si nécessaire par l'inspection des graphes de contrôle (voir [7.3](#)).

ISO 17196:2014
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/04c6aac5-c125-491e-b729-486dfeda8a35/iso-17196-2014>

7.2 Calculs

Obtenir la concentration (% du volume) de chaque constituant dans l'échantillon de gaz d'après la [Formule \(1\)](#). Calculer ensuite la teneur (% en masse) de chaque composition jusqu'à la quatrième décimale d'après la [Formule \(2\)](#) afin de convertir le % du volume en % en masse et arrondir à trois décimales.

$$C_{vi} = \frac{A_i \times P_i}{A_{si}} \tag{1}$$

où

C_{vi} est la concentration calculée (% de volume) du composé i de l'échantillon;

A_i est l'aire de pic des composés i de l'échantillon;

A_{si} est l'aire de pic des composés i dans la dernière analyse du WRM;

P_i est la concentration (% de volume) des composés i dans la dernière analyse du WRM.

$$C_{wi} = \frac{C_{vi} \times M_i}{\sum_{i=1}^n (C_{vi} \times M_i)} \tag{2}$$

où

C_{wi} est la concentration calculée (% en masse) du composé i de l'échantillon;

M_i est la masse moléculaire (g) des composés i de l'échantillon;

n est le nombre total de composés.

7.3 Graphes de contrôle

Se référer à l'ISO 6975 pour une description détaillée des graphes de contrôle.

Analyser le mélange test (5.1.2.2) avant chaque série d'échantillon. Sa composition étant stable, les résultats de cette analyse peuvent servir à indiquer si la méthode ne fonctionne plus de manière satisfaisante, ou si un réétalonnage s'impose, ou bien les deux à la fois.

8 Fidélité

Les valeurs de fidélité provisoires de cette méthode ont été établies lors d'essais interlaboratoires concernant un échantillon de DME avec la teneur de constituants illustrée ci-dessous. Elles ont été déterminées à l'aide d'une analyse statistique des résultats, et elles sont présentées dans le [Tableau 2](#). Voir le rapport d'essais interlaboratoires en [Annexe D](#).

NOTE L'objectif de l'étude interlaboratoires était de confirmer que l'échantillon analysé satisfait ou non à la spécification ISO 16861, plutôt que d'établir une méthode analytique applicable à un large éventail. La reproductibilité déterminée n'est qu'indicative et ne doit pas être considérée comme établie selon les procédures statistiques normales de l'ISO 4259. Les chiffres sont provisoires et les travaux futurs sont destinés à améliorer l'estimation donnée.

Répétabilité, r : La différence entre deux résultats d'essais, obtenus par le même opérateur utilisant 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 normalement et correctement la méthode d'essai, dépasser la valeur suivante qu'une fois sur vingt.

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

Se référer à l'ISO 5725-2 pour la définition détaillée de la répétabilité, r et de la reproductibilité, R .

Tableau 2 — Fidélité de la méthode d'essai

Constituants	Teneur en DME	Répétabilité	Reproductibilité
	% en masse	r % en masse	R % en masse
CO	0 à 0,010	0,46X	0,69X
CO ₂	0 à 0,10	0,28X	0,28X
Méthanol	0 à 0,050	0,16X	0,45X
Formiate de méthyle	0 à 0,50	0,17X	0,41X
Éther éthylique méthylique	0 à 0,20	0,50X	1,50X
Hydrocarbures jusqu'à C ₄	0 à 0,050	0,14X	0,41X

NOTE X représente la teneur mesurée moyenne de chaque constituant.

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir au moins les informations suivantes:

- la référence à la présente Norme internationale, i.e. ISO 17196:2014;

ISO 17196:2014(F)

- b) la référence au système de chromatographie en phase gazeuse;
- c) tous renseignements nécessaires à la pleine identification de l'échantillon, par exemple: ISO 29945
 - la date de l'échantillonnage,
 - la partie du système de canalisations où l'échantillon a été prélevé;
- d) la méthode d'échantillonnage utilisée (y compris la taille et le matériau de la bouteille haute-pression utilisée);
- e) la liste complète de tous les constituants déterminés ou détectés;
- f) tout écart par rapport au mode opératoire prescrit;
- g) tout fait inhabituel constaté au cours de la détermination (c'est-à-dire sur le chromatogramme).

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 17196:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/04c6aac5-c125-491e-b729-486dfeda8a35/iso-17196-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/04c6aac5-c125-491e-b729-486dfeda8a35/iso-17196-2014>