
**DME comme carburant ou
combustible — Détermination de la
teneur en soufre total — Méthode par
Fluorescence Ultraviolet**

*Dimethyl ether (DME) for fuels — Determination of total sulfur,
ultraviolet fluorescence method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 17198:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/42899eb8-b522-4495-91d8-2c5fc501a9d1/iso-17198-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/42899eb8-b522-4495-91d8-2c5fc501a9d1/iso-17198-2014>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 17198:2014

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/42899eb8-b522-4495-91d8-2c5fc501a9d1/iso-17198-2014>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2014

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées 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 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 Principe	1
4 Réactifs et produits	1
5 Appareillage	3
6 Modes opératoires	4
6.1 Préparation de l'appareillage.....	4
6.2 Étalonnage et vérification de l'appareillage.....	4
6.3 Vérification.....	7
6.4 Échantillonnage et mesurage.....	8
6.5 Calcul et résultat.....	10
7 Fidélité	10
8 Rapport	11
Annexe A (informative) Rapport des essais interlaboratoires	12
Bibliographie	14

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 17198:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/42899eb8-b522-4495-91d8-2c5fc501a9d1/iso-17198-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/42899eb8-b522-4495-91d8-2c5fc501a9d1/iso-17198-2014>

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, 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, www.iso.org/brevets.

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, aussi bien que pour des informations au-sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC) voir le lien suivant: Foreword - Supplementary information.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/42899eb8-b522-4495-91d8-3c5f501a9d1/iso-17198-2014>

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*, sous-comité SC 4, *Classifications et spécifications*.

Introduction

De manière générale, de grandes quantités de DME peuvent être utilisées dans le commerce international et le transport domestique. Leur transport se fait par bateau et/ou par voie terrestre. À partir de la charge de gaz de synthèse pour la production de DME, et tout au long du chargement et du transport, il peut exister un risque d'augmentation de la teneur en soufre.

Tous les composés soufrés utilisés pour le DME contribuent aux émissions de SO_x. Ils peuvent également corroder les équipements. Par conséquent, la teneur en soufre doit être précisément soumise à essai dans les charges, dans les produits finis, et pour les déterminations de conformité imposées par les organismes de régulation. Il est d'usage d'analyser le soufre, soit par fluorescence UV soit par microcoulométrie oxydante.

La présente Norme internationale spécifie un mode opératoire pour la méthode par fluorescence UV.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 17198:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/42899eb8-b522-4495-91d8-2c5fc501a9d1/iso-17198-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/42899eb8-b522-4495-91d8-2c5fc501a9d1/iso-17198-2014>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 17198:2014

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/42899eb8-b522-4495-91d8-2c5fc501a9d1/iso-17198-2014>

DME comme carburant ou combustible — Détermination de la teneur en soufre total — Méthode par Fluorescence Ultraviolet

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 spécifie le mode opératoire d'essai de la teneur en soufre dans le diméthylether (DME) pour les carburants par la méthode par fluorescence ultraviolet (UV). Ce mode opératoire permet de déterminer la quantité de soufre total jusqu'à la valeur indiquée dans l'ISO 16861.

Cette méthode d'essai ne mesure pas le soufre non volatil dans les conditions pratiques de l'essai, à savoir à température ambiante et sous pression atmosphérique.

NOTE La fidélité de cette méthode a été étudiée pour un ensemble limité d'échantillons et des niveaux de teneur d'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 précision totale en ligne avec la méthodologie statistique habituelle établie dans l'ISO 4259.

ISO 17198:2014

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/42899eb8-b522-4495-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/42899eb8-b522-4495-91d8-2c5fc501a9d1/iso-17198-2014)

2 Références normatives

Les documents suivants, en totalité ou en partie, sont référencés de manière normative dans le présent document et sont indispensables pour son application. 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 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 Principe

Un échantillon de diméthyléther (DME) est directement injecté dans un détecteur de fluorescence UV. L'échantillon entre dans un tube de combustion à haute température (1 000 °C à 1 100 °C), dans lequel le soufre est oxydé pour obtenir du dioxyde de soufre (SO₂) en atmosphère riche en oxygène. L'eau produite lors de la combustion de l'échantillon est extraite, et les gaz de combustion de l'échantillon sont exposés aux rayonnements ultraviolets (UV). Le SO₂ absorbe l'énergie dégagée par le rayonnement ultraviolet, puis passe à l'état de dioxyde de soufre excité (SO₂*). La fluorescence émise par le SO₂* excité lors du retour à l'état fondamental du SO₂ est détectée par un tube photomultiplicateur, le signal obtenu représentant une mesure de la teneur en soufre présent dans l'échantillon.

4 Réactifs et produits

4.1 Gaz inerte, (argon ou hélium) de pureté élevée d'au moins 99,998 % en volume.

4.2 Oxygène, de pureté élevée d'au moins 99,75 % en volume.

4.3 Solvant.

Utiliser le solvant spécifié en [4.3.2](#) ou [4.3.3](#) ou un solvant analogue à celui de l'échantillon faisant l'objet de l'analyse. Une correction de la contribution de soufre à partir des solvants utilisés dans la préparation étalon et une dilution de l'échantillon sont requises. D'autre part, l'utilisation d'un solvant avec contamination au soufre indétectable par rapport à l'échantillon inconnu rend inutile la correction du blanc.

4.3.1 n-Hexane, réactif pur.

4.3.2 Toluène, réactif pur.

4.4 Composés de soufre, composés présentant une pureté minimale de 99 % en masse. Des exemples sont donnés en [4.4.2](#) à [4.4.5](#). Si la pureté de ces composés est inférieure à 99 % en masse, les concentrations et la nature de toutes les impuretés doivent être établies. Des produits de référence certifiés par des fournisseurs agréés sont des alternatives acceptables aux composés figurant en [4.4.2](#) à [4.4.5](#).

4.4.1 Sulfure de dibutyle (DBS).

4.4.2 Disulfure de dibutyle (DBDS).

4.4.3 Dibenzothiophène (DBT).

4.4.4 Thionaphthène (benzothiophène) (TNA).

4.5 Solution mère de soufre.

ISO 17198:2014
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/42899eb8-b522-4495-91d8-2c5fc501a9d1/iso-17198-2014>

Préparer une solution mère présentant une teneur en soufre d'environ 1 000 mg/l en pesant précisément la quantité appropriée de composé soufré ([4.4](#)) dans une fiole jaugée ([5.9](#)). S'assurer de la dissolution complète avec le solvant ([4.3](#)). Calculer la concentration en soufre exacte de la solution mère à 1 mg/l près. Cette solution mère est utilisée pour préparer les solutions d'étalonnage. Un autre mode opératoire consiste à préparer une solution mère de composé soufré d'environ 1 000 mg/kg en pesant précisément la quantité appropriée de celui-ci ([4.4](#)). Prendre les précautions nécessaires pour s'assurer que l'évaporation du solvant et/ou des composés soufrés ne génère pas d'erreurs de pesée.

4.6 Solutions d'étalonnage.

Préparer les solutions d'étalonnage en diluant la solution mère ([4.5](#)) avec le solvant sélectionné ([4.3](#)). Calculer la teneur exacte en soufre de chaque solution d'étalonnage.

Les solutions d'étalonnage dont la concentration en soufre est connue, exprimée en milligrammes par litre (ou la teneur exprimée en milligrammes par kilogramme) peuvent être obtenues avec une dilution volume/volume (ou masse/masse, respectivement) de la solution mère à 1 000 mg/l (ou milligrammes par kilogramme, respectivement). D'autres pratiques sont possibles, mais celles indiquées ci-dessus évitent toute correction de densité.

Il convient de préparer régulièrement de nouvelles solutions d'étalonnage selon la fréquence d'utilisation et l'âge. Les solutions d'étalonnage conservées à basse température (en général dans un réfrigérateur) et dont la teneur en soufre est supérieure à 30 mg/kg (ou mg/l) peuvent être utilisées pendant au moins un mois. Si la teneur en soufre est inférieure à 30 mg/kg, il convient de réduire la durée de conservation.

4.7 Échantillons de contrôle de la qualité.

Il s'agit d'échantillons stables représentatifs des matériaux en cours d'analyse, dont la teneur en soufre est connue par cette méthode d'essai sur une période assez longue. D'autre part, il s'agit de matériaux normalisés dont la valeur est certifiée et qui sont disponibles dans le commerce. Avant utilisation, s'assurer que la durée de conservation du matériau n'a pas expiré.

5 Appareillage

5.1 Four, composé d'un dispositif électrique et en mesure de maintenir une température suffisante pour pyrolyser la totalité des échantillons et oxyder tous les soufres en dioxyde de soufre (SO₂). Définir la température conformément aux instructions du fabricant.

Il peut être en position horizontale ou verticale.

5.2 Tube de combustion, en quartz conçu pour assurer l'injection directe de l'échantillon dans la zone d'oxydation chauffée du four (5.1).

Le tube de combustion doit être doté de tubes latéraux pour l'introduction de l'oxygène et du gaz porteur. La section d'oxydation doit être suffisamment large pour permettre la combustion complète de l'échantillon. Le tube de combustion peut être en position horizontale ou verticale.

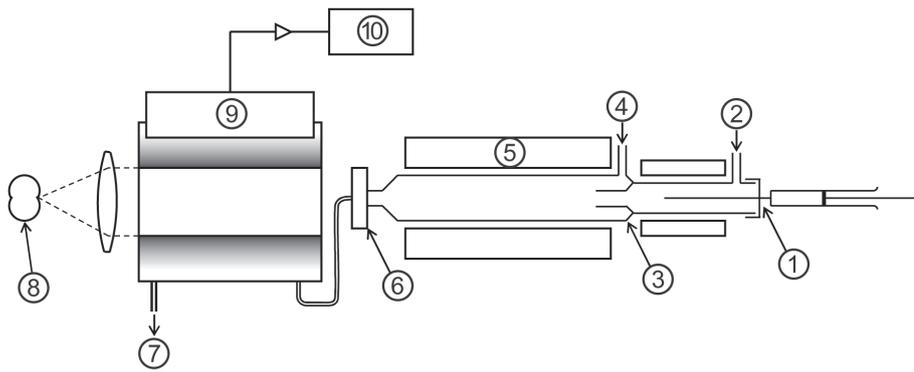
5.3 Régulateurs de débit, capables de maintenir une alimentation constante en oxygène et en gaz porteur.

5.4 Séchoir à vapeur, capable d'extraire la vapeur d'eau formée lors de la combustion avant le mesurage par le détecteur (5.5).

5.5 Détecteur de fluorescence UV, sélectif et quantitatif capable de mesurer le rayonnement émis de la fluorescence du dioxyde de soufre par le rayonnement ultraviolet.

5.6 Microseringue, capable de délivrer des quantités comprises entre 5 µl et 50 µl. Déterminer la longueur d'aiguille requise conformément aux instructions du fabricant. Pour l'injection verticale, les seringues à piston en polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont recommandées.

5.7 Chambre d'injection de l'échantillon, placée à la verticale ou à l'horizontale. Elle doit être composée d'une chambre à injection directe capable de délivrer la quantité de matériau à analyser dans un flux porteur d'entrée qui achemine l'échantillon dans la zone d'oxydation, à une vitesse contrôlée et répétable. Un mécanisme d'entraînement de seringue permettant d'évacuer l'échantillon de la microseringue à une vitesse constante d'environ 1 µl/s au maximum est requis.



Légende

- | | | | |
|---|--------------------------------|----|---|
| 1 | trou d'injection d'échantillon | 6 | déshumidificateur |
| 2 | gaz inerte | 7 | sortie de gaz |
| 3 | tube de combustion | 8 | source de lumière ultraviolette |
| 4 | oxygène | 9 | détecteur de fluorescence ultraviolette |
| 5 | four à combustion | 10 | indicateur de nombre de titrages |

Figure 1 — Appareillage d'essai pour la méthode par fluorescence UV (exemple)

5.8 Balance, permettant de procéder à des pesées à 0,1 mg près au minimum.

5.9 Fioles jaugées, à un trait de classe A conformes à l'ISO 1042, de capacité appropriée, y compris 100 ml, permettant de préparer la solution mère de soufre (4.5) et les solutions d'étalonnage (4.6).

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/42899eb8-b522-4495-91d8-2c5fc501a9d1/iso-17198-2014>

6 Modes opératoires

6.1 Préparation de l'appareillage

6.1.1 Assembler l'appareillage et vérifier l'absence de fuite conformément aux instructions du fabricant.

6.1.2 Régler la pression d'entrée et le débit de chaque gaz conformément aux instructions du fabricant.

6.1.3 Se référer aux instructions du fabricant pour définir la température du four (5.1) suffisamment élevée pour assurer la pyrolyse et l'oxydation totale du soufre, en général 1100°C pour les fours à une zone de température ou 750 °C pour les fours à pyrolyse et entre 1 000 °C et 1 100 °C pour l'oxydation dans le cas des fours à deux zones de température.

6.1.4 Régler la sensibilité et la stabilité de l'appareillage, puis procéder à l'obturation de l'instrument conformément aux instructions du fabricant. Vérifier que le rayonnement ultraviolet est stable avant le mesurage.

NOTE Pour le rayonnement ultraviolet, un temps de chauffage d'au moins 30 min est généralement requis.

6.2 Étalonnage et vérification de l'appareillage

6.2.1 Étalonnage multi-points

6.2.1.1 Préparer une série de solutions d'étalonnage (5.6) en diluant la solution mère (5.5) avec le solvant sélectionné (5.3) afin de couvrir la plage de fonctionnement (voir [Tableau 1](#) pour les exemples).

Le nombre de solutions d'étalonnage utilisées dans la construction de la courbe d'étalonnage peut varier, mais il convient qu'il ne soit pas inférieur à quatre.

Tableau 1 — Exemples de solutions d'étalonnage

Valeur approximative de la teneur en soufre de l'échantillon (mg/kg)	Teneur en soufre des témoins (µg/l)
0,5	1
1	2
2	4
5	10

6.2.1.2 Rincer plusieurs fois la microseringue (5.6) avec la solution à analyser et vérifier que la colonne de liquide finale dans la seringue ne contient pas de bulles.

6.2.1.3 Utiliser l'une des techniques décrites en 6.2.1.3.1 ou 6.2.1.3.2 pour procéder à l'analyse quantitative d'une quantité appropriée d'échantillon conformément aux instructions du fabricant, avant injection dans le tube de combustion pour analyse.

NOTE L'injection d'une quantité d'échantillon constante ou équivalente pour tous les matériaux analysés dans une plage de fonctionnement sélectionnée favorise des conditions de combustion cohérentes.

6.2.1.3.1 Pour les mesures volumétriques, remplir la seringue jusqu'au niveau choisi et rétracter le piston de manière à aspirer l'air et à amener le bas du ménisque liquide jusqu'au repère 10 %. Enregistrer le volume de liquide dans la seringue. Après l'injection, rétracter de nouveau le piston de manière à amener le bas du ménisque liquide jusqu'au repère 10 %, puis enregistrer le volume de liquide dans la seringue. La différence entre les deux mesures est le volume d'échantillon injecté.

NOTE Un dispositif d'échantillonnage et d'injection automatique peut être utilisé à la place du mode opératoire d'injection manuelle décrit.

6.2.1.3.2 Pour mesurer la masse, peser la seringue avec son aiguille remplie avant injection, puis la seringue et l'aiguille après l'injection afin de déterminer la masse de la prise d'essai injectée.

NOTE La mesure massique peut être plus précise que la mesure volumique pour les échantillons moins volatils si une balance offrant une précision d'au moins $\pm 0,01$ mg est utilisée.

6.2.1.4 Une fois mesuré la quantité d'échantillon appropriée dans la microseringue, injecter rapidement et quantitativement l'échantillon dans l'appareillage. Pour l'injection directe, insérer avec précaution la seringue dans l'orifice d'entrée du tube de combustion (5.2) et l'entraînement de seringue. Dès la stabilité rétablie, attendre que les résidus d'échantillon soient purgés de l'aiguille (ébauche d'aiguille). Démarrer l'analyse dans les meilleurs délais. Retirer la seringue dès que l'appareillage est redevenu stable.

6.2.1.5 Générer chaque courbe d'étalonnage selon l'une des techniques décrites de 6.2.1.5.1 à 6.2.1.5.2.

6.2.1.5.1 Pour la générer manuellement, analyser trois fois les solutions d'étalonnage et le blanc à l'aide du mode opératoire décrit de 6.2.1.2 à 6.2.1.4. Soustraire la réponse de blanc moyenne de chaque analyse du témoin avant de déterminer la réponse intégrée moyenne. Générer une courbe en traçant la réponse moyenne du détecteur intégré (ordonnées) par rapport à la quantité, Q , en nanogrammes, de soufre