
**Produits pétroliers liquides —
Détermination des groupes
d'hydrocarbures et des composés
oxygénés de l'essence pour moteurs
automobiles et du carburant pour
automobiles éthanol (E85) —
Méthode par chromatographie
multidimensionnelle en phase gazeuse**

*Liquid petroleum products — Determination of hydrocarbon types
and oxygenates in automotive-motor gasoline and in ethanol (E85)
automotive fuel — Multidimensional gas chromatography method*



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 22854:2016

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b101b8de-8bdf-421e-90cb-79d540e06181/iso-22854-2016>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2016, Publié en Suisse

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
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland
Tel. +41 22 749 01 11
Fax +41 22 749 09 47
copyright@iso.org
www.iso.org

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	2
3 Termes et définitions	2
4 Principe	3
5 Produits et réactifs	4
5.1 Gaz	4
6 Appareillage	4
7 Échantillonnage	5
8 Mode opératoire	5
8.1 Conditionnement.....	5
8.2 Préparation d'un échantillon.....	5
8.2.1 Mode opératoire B uniquement – dilution de l'échantillon.....	5
8.2.2 Modes opératoires A et B – refroidissement de l'échantillon.....	6
8.3 Volume d'injection de l'échantillon d'essai.....	6
8.4 Vérification de l'équipement et des conditions d'essai.....	6
8.5 Validation.....	6
8.6 Préparation de l'échantillon d'essai.....	6
8.7 Préparation de l'appareil et des conditions d'essai.....	6
9 Calculs	6
9.1 Généralités.....	6
9.2 Calculs en fractions massiques.....	7
9.3 Calculs en fractions volumiques.....	8
9.4 Calcul de la teneur totale en oxygène en fraction massique.....	9
9.5 Traitement des résultats selon les spécifications de l'essence pour moteurs automobile.....	10
10 Expression des résultats	10
10.1 Mode opératoire A.....	10
10.2 Mode opératoire B.....	10
11 Fidélité	10
11.1 Généralités.....	10
11.2 Répétabilité, r	11
11.3 Reproductibilité, R	11
12 Rapport d'essai	12
Annexe A (informative) Spécifications instrumentales	13
Annexe B (informative) Exemples de chromatogrammes typiques	15
Bibliographie	20

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 dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

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://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b101b8de-8bdf-421e-90cb-79d540e06181/iso-22854-2016).

L'ISO 22854 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et produits connexes d'origine synthétique ou biologique*.

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 22854:2014), qui présentait une erreur sérieuse dans son domaine d'application en ce qui concerne les niveaux de teneur en oxygène.

Introduction

La présente Norme internationale est une légère actualisation de la deuxième édition (ISO 22854:2014), qui était, à son tour, une révision pour étendre le domaine d'application de la première édition. L'ISO 22854:2008 (ainsi que le document qui le précédait, l'EN 14517:2004) était destiné à l'origine au dosage des hydrocarbures saturés, oléfiniques, aromatiques et oxygénés dans l'essence pour moteurs automobiles conforme aux spécifications européennes des carburants. De récents essais interlaboratoires ont montré que le domaine d'application de la méthode peut être actualisé pour inclure les essences dont la teneur en oxygène est supérieure à celle mentionnée dans la première édition et que la méthode est applicable aux essences pour moteurs automobiles jusqu'au E10 inclus.

Une étude interlaboratoire qui a été menée au sein du CEN a montré que la méthode peut aussi être utilisée sur des essences dont la teneur en éthanol est élevée [comme les carburants pour automobiles éthanol (E85)], pourvu que l'échantillon soit dilué avec un produit qui n'interfère avec aucun composant ou groupe de composants qui nécessitent d'être analysés. Les précisions pour réaliser un tel essai sont données en [8.2](#).

Les données de fidélité dérivées pour le méthanol ne correspondent pas aux calculs de fidélité présentés dans la présente méthode. Les données de fidélité pour le méthanol n'ont pas été calculées, puisque le besoin n'en a été exprimé. Si du méthanol est présent dans l'échantillon d'essence, il convient de contrôler sa teneur par une autre méthode d'essai appropriée, par exemple celles données dans l'EN 228[1](#).

La méthode d'essai décrite dans le présent document est semblable à l'ASTM D 6839[2](#).

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 22854:2016](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b101b8de-8bdf-421e-90cb-79d540e06181/iso-22854-2016>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 22854:2016

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b101b8de-8bdf-421e-90cb-79d540e06181/iso-22854-2016>

Produits pétroliers liquides — Détermination des groupes d'hydrocarbures et des composés oxygénés de l'essence pour moteurs automobiles et du carburant pour automobiles éthanol (E85) — Méthode par chromatographie multidimensionnelle en phase gazeuse

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode pour la détermination par chromatographie en phase gazeuse (GC) des teneurs en hydrocarbures saturés, oléfiniques et aromatiques dans les essences pour moteurs automobile et dans les carburants automobiles à base d'éthanol [carburants pour automobiles éthanol (E85)]. En outre, les teneurs en benzène, en composés oxygénés et en oxygène total peuvent être mesurées par cette méthode.

NOTE 1 Pour les besoins de la présente Norme européenne, les termes % (fraction massique) et % (fraction volumique) sont utilisés pour représenter respectivement la fraction massique, μ , et la fraction volumique, φ , d'un produit.

La présente Norme internationale définit deux modes opératoires A et B.

Le mode opératoire A est applicable aux essences pour moteurs automobile dont la teneur en aromatiques totaux est au plus de 50 % (fraction volumique), la teneur en oléfines totales est comprise entre 1,5 % (fraction volumique) environ et 30 % (fraction volumique) au plus, la teneur en composés oxygénés est au moins de 0,8 % (fraction volumique) et au plus de 15 % (fraction volumique), la teneur en oxygène total est comprise entre 1,5 % (fraction massique) environ et 3,7 % (fraction massique) environ, et la teneur en benzène est inférieure à 2 % (fraction volumique). Le mode opératoire peut être applicable à des produits ayant des éthers avec 5 atomes de carbone ou plus dont la fraction volumique ne dépasse pas 22 % mais la fidélité n'a pas été établie à ce niveau.

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

Bien que cette méthode ait été développée pour l'analyse d'essences pour moteurs automobile qui contiennent des oxygénés, celle-ci peut aussi être appliquée à d'autres bases hydrocarbonées dont l'intervalle d'ébullition est voisin, tels que les naphthas et les réformats.

NOTE 2 Pour le mode opératoire A, des valeurs de fidélité ont été établies pour les composés oxygénés dans des échantillons d'essences pour moteurs automobile contenant de l'éthyl tertio-butyl éther (ETBE), du méthyl tertio-butyl éther (MTBE), du tertio-amyl méthyl éther (TAME), de l'isopropanol, de l'isobutanol, du tertio-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 méthode. L'applicabilité de la présente méthode d'essai a, en outre, 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.

Le mode opératoire B décrit le mode opératoire pour l'analyse de groupes oxygénés (éthanol, méthanol, éthers et alcools C3-C5) dans des carburants éthanol pour automobiles (E85) contenant de l'éthanol entre 50 % et 85 % (fraction volumique). L'essence est diluée avec un composant non oxygéné pour abaisser la teneur en éthanol à une valeur inférieure à 20 % (fraction volumique) avant l'analyse GC. Si la teneur en éthanol est inconnue, il est conseillé de diluer à 4:1 pour l'analyse de l'échantillon.

L'échantillon peut être totalement analysé y compris les familles d'hydrocarbures. Les valeurs de fidélité pour les échantillons dilués ne sont disponibles que pour les groupes oxygénés.

NOTE 3 Pour le mode opératoire B, les valeurs de fidélité peuvent être utilisées pour une fraction d'éthanol d'environ 50 % (fraction volumique) jusqu'à 85 % (fraction volumique). Pour la fraction éther, la fidélité telle que spécifiée dans le [Tableau 6](#) peut être utilisée pour des échantillons contenant au moins 11 % (fraction volumique) d'éthers. Pour la fraction des alcools supérieurs, trop peu de données ont été recueillies pour établir véritablement des valeurs de fidélité, ainsi les valeurs présentées dans le [Tableau 6](#) ne sont-elles données qu'à titre indicatif.

NOTE 4 Au moment du développement de la présente méthode, le point d'ébullition final était limité à 215 °C.

NOTE 5 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, en totalité ou en partie, sont référencés normativement dans ce 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 3170, *Produits pétroliers liquides — Échantillonnage manuel*

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

ISO 4259, *Produits pétroliers — Détermination et application des valeurs de fidélité relatives aux méthodes d'essai*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

3 Termes et définitions

ISO 22854:2016

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b101b8de-8bdf-421e-90cb->

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

saturé

famille d'hydrocarbures n'ayant aucune double liaison constitués de 3 à 12 atomes de carbone

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

3.1.2

hydrocarbure oléfinique

oléfine

famille d'hydrocarbures ayant des doubles ou des triples liaisons constitués de 3 à 10 atomes de carbone

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

3.1.3

hydrocarbure aromatique

aromatique

famille d'hydrocarbures cycliques présentant une alternance de liaisons doubles et de liaisons simples entre les atomes de carbone des cycles

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

3.2**oxygéné
composé oxygéné**

hydrocarbure ayant un groupe oxygéné dont l'ajout est permis par les spécifications de l'essence

EXEMPLE Alcools et éthers

Note 1 à l'article: Voir la NOTE 2 de [l'Article 1](#).

3.3**groupe partiel
PG**

groupe individuel avec le même nombre de carbones, celui-ci étant soit un composé particulier, comme le toluène, soit un mélange d'isomères

EXEMPLE *n*-Butane et *iso*-butane

4 Principe

4.1 La même technique de séparation et la même procédure d'analyse sont employées dans les modes opératoires A et B. La différence entre les deux réside dans la dilution de l'échantillon qui est prescrite dans le mode opératoire B. Le solvant de dilution n'est pas pris en compte dans l'intégration. Ceci permettant de reporter les résultats de l'échantillon non dilué après normalisation à 100 %.

4.2 L'échantillon d'essence pour moteurs automobile soumis à l'analyse est séparé en familles d'hydrocarbures par une technique de chromatographie en phase gazeuse (GC) utilisant des couplages de colonnes et des commutations de colonnes.

L'échantillon d'essence pour moteurs automobile est injecté dans le système GC et, après vaporisation, est séparé en ses différents groupes. La détection est toujours faite au moyen d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

4.3 La concentration en masse de chaque composé détecté ou chaque groupe d'hydrocarbures est déterminée en appliquant les facteurs de réponse relatifs (voir [9.2](#)) aux aires des pics détectés et en normalisant à 100 %. Pour les échantillons d'essence pour moteurs automobile contenant des oxygénés qui ne peuvent pas être dosés par la présente méthode, les résultats d'hydrocarbures sont normalisés à 100 % en excluant ces oxygénés dosés par une autre méthode. La concentration en volume liquide de chaque composé ou groupe d'hydrocarbures détecté est déterminée en appliquant les valeurs de masse volumique (voir [9.3](#)) 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 soient 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.

4.4 Après cette analyse, l'essence pour moteurs automobile est séparée en familles d'hydrocarbures et ensuite par nombre de carbone. En utilisant les facteurs de réponse relatifs correspondants, les répartitions massiques des groupes dans l'échantillon d'essence pour moteurs automobile peuvent être calculées.

5 Produits et réactifs

5.1 Gaz

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

5.1.1 Hydrogène, pur à 99,995 %

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

5.1.2 Hélium ou azote, pur à 99,995 %

Les paramètres opératoires du système, tels que les températures de colonne et de piège, les débits de gaz vecteurs, les temps de commutations des vannes dépendent du type de gaz vecteur utilisé. L'utilisation de l'azote comme gaz vecteur n'est pas possible pour toutes les configurations. Contacter le fabricant d'équipement pour des informations et des instructions spécifiques concernant l'utilisation d'azote.

5.1.3 Air comprimé

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

5.3 Solutions de référence, une ou des essence(s) finie(s) pour moteurs automobile utilisée(s) comme référence contenant des composés à des concentrations comparables à ceux de l'échantillon d'essai.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b101b8de-8bdf-421e-90cb-79d540e06181/iso-22854-2016>

Il est recommandé que la composition de la solution de référence ait été déterminée au cours d'un essai circulaire ou par d'autres méthodes.

DANGER — Inflammable. Nocif à l'inhalation.

5.4 Solvant de dilution, utilisé dans le mode opératoire B, il ne doit interférer avec aucun autre composé de l'essence à analyser. Le dodécane (C₁₂H₂₆) et le tridécane (C₁₃H₂₈) sont recommandés.

6 Appareillage

6.1 Chromatographe multidimensionnel en phase gazeuse (CG), contrôlé par ordinateur, 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 donné en [Annexe A](#).

6.2 Vannes de commutation, utilisées pour transférer les composés d'une colonne à l'autre dans le chromatographe.

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 en utilisant un contrôle de température.

L'absorption des composés piégés doit être réversible.

EXEMPLE Une séquence classique est donnée à titre d'exemple:

- Les alcools et les aromatiques à haut point d'ébullition sont absorbés dans un piège (colonne sulfate I). 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 sulfate II).
- Les oléfines sont séparées des saturés par un piège à oléfines (par exemple un sel d'argent) en deux étapes. Ceci est rendu nécessaire par la capacité limitée de tels pièges à retenir des quantités importantes de butène ou d'oléfines totales. Si la capacité du piège est suffisante pour la concentration en oléfines, il est possible de réaliser la séparation en une seule étape.
- Les hydrocarbures saturés restants sont séparés sur une colonne de tamis moléculaire 13X en paraffines et naphthènes selon leur nombre d'atomes de carbone.
- Les éthers sont ensuite élués du piège (colonne sulfate II) 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 de sulfate I), puis séparés sur colonne apolaire (par exemple méthyl silicone OV 101), et détectés selon leurs points d'ébullition.

Des exemples de chromatogrammes usuels montrant cet ordre d'éluion des fractions hydrocarbonées sont montrés en [Figures B.1](#) et [B.2](#). En ce qui concerne le mode opératoire B en particulier, un chromatogramme classique est présenté en [Figure B.6](#).

IMPORTANT — 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 pour moteurs automobile dont le taux de soufre est élevé.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b101b8de-8bdf-421e-90cb-79d540e06181/iso-22854-2016>

7 Échantillonnage

Sauf spécifications contraires prescrites dans des normes nationales prescrivant les exigences sur les carburants ou dans des réglementations s'appliquant à l'échantillonnage de l'essence pour moteurs automobile, les échantillons doivent être prélevés conformément à l'ISO 3170 pour l'échantillonnage manuel ou à l'ISO 3171 pour l'échantillonnage automatique en oléoduc.

8 Mode opératoire

8.1 Conditionnement

Conditionner l'appareil comme indiqué dans les instructions du fabricant après les arrêts.

8.2 Préparation d'un échantillon

8.2.1 Mode opératoire B uniquement – dilution de l'échantillon

Le mode opératoire tel que décrit dans cet article est utilisé pour analyser les échantillons d'essence contenant une quantité importante d'éthanol tel que le carburant pour automobiles éthanol (E85) avec une teneur en éthanol comprise entre 50 % et 85 % (fraction volumique).

Comme le piège de la colonne de sulfate I (voir [Tableau A.1](#)) ne peut pas piéger d'importantes quantités d'éthanol, l'échantillon doit être dilué. Le solvant de dilution choisi ([5.4](#)) ne doit pas interférer avec l'analyse. Il convient que le taux de dilution soit choisi de telle sorte que la teneur finale en éthanol n'excède pas 20 % (fraction volumique). Si la teneur en éthanol est inconnue, il est conseillé de diluer l'échantillon à analyser à un taux de 4:1.