
**Produits pétroliers — Détermination
de la teneur en soufre des carburants
pour automobiles — Méthode par
fluorescence ultraviolette**

*Petroleum products — Determination of sulfur content of automotive
fuels — Ultraviolet fluorescence method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 20846:2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a0f5249f-d4fb-4a36-bd22-3ae9cd70de21/iso-20846-2019)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a0f5249f-d4fb-4a36-bd22-3ae9cd70de21/iso-20846-2019>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 20846:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a0f5249f-d4fb-4a36-bd22-3ae9cd70de21/iso-20846-2019>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2019

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
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	2
4 Principe	2
5 Produits et réactifs	2
6 Appareillage	4
7 Échantillonnage et manipulation des échantillons	5
8 Montage de l'appareillage	6
9 Vérification et étalonnage de l'appareil	6
9.1 Étalonnage multipoints.....	6
9.2 Étalonnage mono-point.....	8
9.3 Vérification.....	9
10 Mode opératoire	9
11 Calculs	9
11.1 Cas de l'étalonnage multipoints.....	9
11.2 Cas de l'étalonnage mono-point.....	10
11.3 Calculs.....	11
12 Expression des résultats	11
13 Fidélité	11
13.1 Généralités.....	11
13.2 Répétabilité, r	11
13.3 Reproductibilité, R	11
14 Rapport d'essai	12
Bibliographie	13

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 attirée 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 nature volontaire des normes, 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'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir www.iso.org/avant-propos.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et produits connexes, combustibles et lubrifiants d'origine synthétique ou biologique*.

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 20846:2011), qui a fait l'objet d'une révision technique. La principale modification apportée par rapport à l'édition précédente consiste en un élargissement du domaine d'application qui comprend désormais les huiles végétales hydrotraitées ainsi que les carburants liquides produits à partir de gaz («gas to liquid», GTL).

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse www.iso.org/fr/members.html.

Produits pétroliers — Détermination de la teneur en soufre des carburants pour automobiles — Méthode par fluorescence ultraviolette

AVERTISSEMENT — L'utilisation du présent document implique l'intervention de produits, d'opérations et d'équipements à caractères dangereux. Le présent document n'a pas la prétention d'aborder tous les problèmes de sécurité concernés par son usage. Il est de la responsabilité de l'utilisateur du présent document de prendre les mesures appropriées pour assurer la sécurité et préserver la santé du personnel avant l'application du document et de déterminer l'applicabilité de toute autre restriction à cette fin.

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode par fluorescence ultra-violette (FUV) pour le dosage du soufre dans les produits suivants:

- ceux dont la teneur en soufre est comprise dans l'intervalle de 3 à 500 mg/kg:
 - les essences automobiles contenant jusqu'à 3,7 % (m/m) en oxygène [les mélanges avec de l'éthanol jusqu'à environ 10 % (V/V) inclus],
 - les carburants diesel, dont ceux contenant jusqu'à 30 % (V/V) d'esters méthyliques d'acides gras.
- ceux dont la teneur en soufre est comprise dans l'intervalle de 3 à 45 mg/kg:
 - les carburants synthétiques, tels que les huiles végétales hydrogénées (HVO) et les carburants liquides produits à partir de gaz («gas to liquid», GTL).

D'autres produits peuvent être analysés et d'autres teneurs en soufre peuvent être déterminées suivant cette méthode, cependant, il n'a pas été établi de données de fidélité pour des produits autres que les carburants pour automobiles et pour des résultats en dehors de la gamme spécifiée pour le présent document. Les halogènes, à des concentrations supérieures à environ 3 500 mg/kg, interfèrent.

NOTE 1 Certains catalyseurs utilisés dans le raffinage chimique et pétrolier peuvent être pollués lorsque des composés soufrés sont présents en trace dans les charges.

NOTE 2 Cette méthode peut être utilisée pour déterminer la teneur en soufre des charges et peut aussi être utilisée pour contrôler la teneur en soufre des effluents.

NOTE 3 Pour les besoins du présent document, «% (m/m)» et «% (V/V)» sont utilisés pour désigner respectivement la fraction massique, w , et la fraction volumique, φ , d'un produit.

NOTE 4 Le facteur de conversion des sulfates dans l'éthanol n'est pas le même que celui des composés organiques sulfurés dans l'éthanol. Ils sont cependant proches.

NOTE 5 Une interférence avec l'azote peut avoir lieu, voir [6.5](#) pour plus de précisions.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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 1042, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait*

ISO 3170, *Produits pétroliers liquides — Échantillonnage manuel*

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

ISO 3675, *Pétrole brut et produits pétroliers liquides — Détermination en laboratoire de la masse volumique — Méthode à l'aréomètre*

ISO 12185, *Pétroles bruts et produits pétroliers — Détermination de la masse volumique — Méthode du tube en U oscillant*

3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>

4 Principe

Un échantillon d'hydrocarbure est soit injecté directement soit placé dans une nacelle à échantillon. Puis, l'échantillon entre dans un tube de combustion à haute température (1 000 °C à 1 100 °C) où le soufre est oxydé en dioxyde de soufre (SO₂) dans une 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 ultra-violet (UV). Le SO₂ absorbe l'énergie dégagée par le rayonnement UV et passe ainsi à l'état de dioxyde de soufre excité (SO₂*). La fluorescence émise lors du retour à l'état fondamental du SO₂* excité est détectée par un tube photomultiplicateur et le signal obtenu représente une mesure de la teneur en soufre présent dans l'échantillon.

5 Produits et réactifs

5.1 **Gaz inerte**, argon ou hélium, de pureté élevée, supérieure à 99,998 % (V/V).

5.2 **Oxygène**, de pureté élevée, supérieure à 99,75 % (V/V).

AVERTISSEMENT — L'oxygène accélère vigoureusement la combustion.

5.3 **Solvant.**

5.3.1 Généralités

Utiliser soit un des solvants spécifiés en 5.3.2 ou 5.3.3, soit un autre solvant, de composition chimique proche de celle de l'échantillon à analyser. Une correction due à la contribution du soufre apporté par le solvant est nécessaire lors de la préparation des étalons et de la dilution des échantillons. Autrement, l'utilisation d'un solvant dont la teneur en soufre est négligeable, par rapport à celle contenue dans l'échantillon inconnu, rend la correction de blanc inutile.

5.3.2 **Toluène**, pour analyses.

5.3.3 **Isooctane**, pour analyses.

AVERTISSEMENT — Solvants inflammables.

5.4 Composés soufrés

5.4.1 Généralités

Composés de pureté élevée, supérieure à 99 % (*m/m*). Des exemples sont donnés de 5.4.2 à 5.4.4. Lorsque la pureté de ces composés est inférieure à 99 % (*m/m*), il est nécessaire de connaître la concentration et la nature de toutes les impuretés présentes.

NOTE 1 Une correction relative aux impuretés chimiques est envisageable lorsque la teneur en soufre est connue avec précision.

NOTE 2 Les matériaux de référence certifiés (CRM) produits en conformité avec l'ISO 17034^[3] sont des alternatives possibles aux composés cités de 5.4.2 à 5.4.4.

5.4.2 Dibenzothiophène (DBT), de masse molaire 184,26 g/mol, avec une teneur en soufre nominale de 17,399 % (*m/m*).

5.4.3 Di-*n*-butylsulfure (DBS), de masse molaire 146,29 g/mol, avec une teneur en soufre nominale de 21,915 % (*m/m*).

5.4.4 Thionaphtène (benzothiophène) (TNA), de masse molaire 134,20 g/mol, avec une teneur en soufre nominale de 23,890 % (*m/m*).

5.5 Solution mère de soufre

Préparer une solution mère à environ 1 000 mg/l de soufre, en pesant avec précision la quantité appropriée de composé soufré (5.4) dans une fiole jaugée (6.9). S'assurer que la dissolution dans le solvant (5.3) est complète. Calculer la concentration exacte en soufre de la solution mère, à 1 mg/l près. Cette solution mère est utilisée pour la préparation des solutions d'étalonnage. En tant que mode opératoire alternatif, une solution mère à environ 1 000 mg/kg de soufre peut être préparée en pesant avec précision la quantité appropriée de composé soufré (5.4) dans une fiole jaugée (6.9) et en repesant la fiole jaugée une fois qu'elle aura été complétée jusqu'au trait avec le solvant (5.3). S'assurer que l'évaporation du solvant et/ou des composés soufrés ne cause pas d'erreurs de pesée.

La masse appropriée des composés soufrés décrits de 5.4.2 à 5.4.4 à ajouter à la fiole de 100 ml est de 0,574 8 g (DBT); de 0,456 3 g (DBS) et 0,418 6 g (TNA).

NOTE Lorsqu'elle est conservée à basse température, typiquement au réfrigérateur, la durée de validité de la solution mère est d'environ trois mois.

5.6 Solutions d'étalonnage

Préparer les solutions d'étalonnage par dilution de la solution mère (5.5) dans le solvant choisi (5.3).

Calculer la teneur exacte en soufre de chaque solution d'étalonnage.

Des solutions d'étalonnage avec une teneur en soufre connue en milligrammes par litre (ou 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 1 000 mg/kg respectivement). D'autres pratiques sont envisageables, mais celles présentées ci-dessus évitent le recours à une correction de masse volumique.

Il convient de préparer régulièrement de nouvelles solutions d'étalonnage en fonction de la fréquence d'utilisation et de l'âge. Lorsqu'elles sont conservées à basse température, typiquement au réfrigérateur, les solutions d'étalonnage dont la teneur en soufre est supérieure à 30 mg/kg (ou mg/l) ont une durée de validité d'un mois au minimum. En dessous de cette teneur (30 mg/kg), il convient de diminuer la durée de validité.

5.7 Échantillons de contrôle

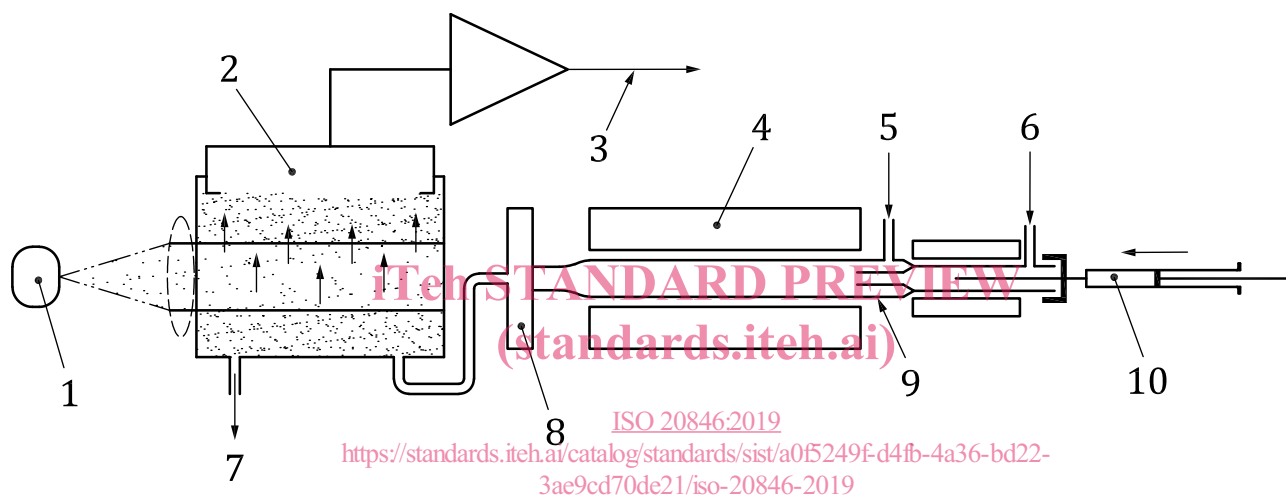
Ces produits sont soit des échantillons stables représentatifs des produits à analyser, ayant une teneur en soufre contrôlée périodiquement par la présente méthode d'essai, soit des produits étalon, avec une valeur certifiée, disponibles commercialement. S'assurer, avant l'utilisation, que la date de validité de ce produit n'est pas dépassée.

5.8 Laine de quartz

Suivre les recommandations du constructeur.

6 Appareillage

La [Figure 1](#) représente les pièces de base de l'équipement pour la méthode par fluorescence ultra-violette (FUV).



Légende

- | | | | |
|---|---------------------|----|-----------------------|
| 1 | source UV | 6 | arrivée de gaz inerte |
| 2 | photomultiplicateur | 7 | sortie des gaz |
| 3 | signal de sortie | 8 | sécheur (6.4) |
| 4 | four (6.1) | 9 | tube en quartz |
| 5 | arrivée d'oxygène | 10 | seringue microlitre |

Figure 1 — Schéma de l'appareil

6.1 Four, comprenant un dispositif électrique, capable de maintenir une température suffisante, de 1 000 à 1 100 °C, pour pyrolyser tous les échantillons et oxyder toutes les espèces soufrées en dioxyde de soufre (SO₂).

Il peut être placé en position horizontale ou verticale.

6.2 Tube de combustion, en quartz, conçu pour permettre l'injection directe de l'échantillon dans la zone de pyrolyse du four (6.1).

Le tube de combustion doit être équipé d'entrées latérales, afin de permettre l'introduction de l'oxygène et du gaz vecteur. La zone d'oxydation doit être suffisamment grande pour permettre une combustion complète de l'échantillon. Il peut être placé en position horizontale ou verticale.

6.3 Débitmètres, pouvant maintenir une alimentation constante en oxygène et en gaz vecteur.

6.4 Sécheur, pouvant extraire la vapeur d'eau formée pendant la combustion, avant le mesurage par le détecteur (6.5).

6.5 Détecteur de fluorescence UV, sélectif et quantitatif, capable de mesurer le rayonnement de fluorescence du dioxyde de soufre provoqué par le rayonnement UV.

AVERTISSEMENT — L'exposition à des quantités excessives de rayonnement UV nuit à la santé. Il convient que l'opérateur évite de s'exposer (en particulier les yeux) non seulement à la lumière directe des UV mais aussi aux radiations secondaires et résiduelles qui pourraient subsister.

Il est recommandé de vérifier que l'interférence avec l'azote a été compensée. En cas de doute, faire le contrôle avec le fabricant.

NOTE Par exemple, les nitrates d'alkyle, comme le 2-éthyl hexyl nitrate (EHN), ajouté comme additif pro-cétane au gazole, a un effet d'augmentation sur la teneur en soufre qui peut aller de (0 à 1,7) mg/kg quand l'EHN est ajouté à concentration de 2 000 mg/kg dans un gazole contenant 10 mg/kg de soufre.

6.6 Seringue microlitre, pouvant délivrer, avec précision, des quantités comprises entre 5 µl et 50 µl.

Suivre les instructions du constructeur pour établir la longueur nécessaire de l'aiguille. Pour les injections verticales, les seringues avec un embout en polytétrafluoroéthylène (PTFE) sont recommandées.

6.7 Système d'injection de l'échantillon, en position soit verticale, soit horizontale.

Il doit consister en un système d'injection directe, capable de délivrer la quantité du produit à analyser dans un courant de gaz vecteur, afin d'amener l'échantillon dans la zone d'oxydation à un débit contrôlé et répétable. Il est nécessaire d'avoir un système de pousse-seringue qui permette l'introduction de l'échantillon contenu dans la seringue microlitre (6.6) à un débit constant d'environ 1 µl/s au maximum.

Les systèmes d'injection par nacelle peuvent être utilisés s'ils répondent aux performances exigées à l'Article 13.

6.8 Balance, pouvant peser à 0,1 mg près.

6.9 Fioles jaugées, à un trait, de classe A, devant être conformes à l'ISO 1042, de capacités appropriées, y compris 100 ml, pour la préparation de la solution mère de soufre (5.5) et des solutions d'étalonnage (5.6).

7 Échantillonnage et manipulation des échantillons

7.1 Sauf avis contraire dans les spécifications d'usage, procéder à l'échantillonnage conformément aux modes opératoires spécifiés dans l'ISO 3170, pour l'échantillonnage manuel, ou l'ISO 3171, pour l'échantillonnage automatique en oléoduc. Afin de préserver les composés volatils présents dans certains échantillons, conserver les échantillons à une température aussi basse que possible et ne pas les laisser sans bouchon plus longtemps qu'il n'est nécessaire.

Il convient d'analyser les échantillons aussi vite que possible après le prélèvement, afin d'éviter toute perte de soufre ou toute contamination due à une exposition ou à un contact avec le récipient.

AVERTISSEMENT — Les échantillons prélevés à des températures inférieures à la température ambiante peuvent subir une dilatation et briser le récipient. Dans ce cas, ne pas remplir totalement le récipient; laisser suffisamment d'espace au-dessus de l'échantillon pour lui permettre de se dilater.

7.2 Si l'échantillon n'est pas utilisé rapidement, secouer vigoureusement le récipient avant de prélever un échantillon.