

NORME INTERNATIONALE 3012

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Carburants aviation pour turbines — Dosage du soufre sous forme de mercaptans — Méthodes ampérométrique et potentiométrique

Aviation turbine fuels — Determination of mercaptan sulphur — Amperometric and potentiometric methods

Première édition — 1974-06-01

CDU 665.743.3 : 546.22 : 545.37

Réf. N° : ISO 3012-1974 (F)

Descripteurs : produit pétrolier, carburant pour aviation, analyse chimique, dosage, thiol, méthode ampérométrique, méthode potentiométrique.

Prix basé sur 6 pages

AVANT-PROPOS

L'ISO (Organisation Internationale de Normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (Comités Membres ISO). L'élaboration de Normes Internationales est confiée aux Comités Techniques ISO. Chaque Comité Membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du Comité Technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les Projets de Normes Internationales adoptés par les Comités Techniques sont soumis aux Comités Membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes Internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme Internationale ISO 3012 a été établie par le Comité Technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers*, et soumise aux Comités Membres en mars 1973.

Elle a été approuvée par les Comités Membres des pays suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	Hongrie	Roumanie
Allemagne	Inde	Royaume-Uni
Australie	Iran	Suède
Belgique	Israël	Tchécoslovaquie
Brésil	Mexique	Thaïlande
Bulgarie	Norvège	Turquie
Canada	Nouvelle-Zélande	U.R.S.S.
Chili	Pays-Bas	U.S.A.
Espagne	Pologne	
France	Portugal	

Aucun Comité Membre n'a désapprouvé le document.

Carburants aviation pour turbines – Dosage du soufre sous forme de mercaptans – Méthodes ampérométrique et potentiométrique

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale spécifie deux méthodes de dosage du soufre sous forme de mercaptans dans les carburants aviation pour turbines, contenant entre 0,000 3 et 0,01 % (*m/m*) de soufre sous forme de mercaptans. Les composés organiques contenant du soufre, tels que les sulfures, les disulfures, le thiophène n'interfèrent pas. Le soufre élémentaire n'interfère pas si la teneur est inférieure à 0,000 5 % (*m/m*). Le sulfure d'hydrogène interfère s'il n'est pas éliminé comme décrit en 3.4.1.

2 PRINCIPE

2.1 L'échantillon est lavé avec une solution aqueuse de sulfate acide de cadmium, pour éliminer le sulfure d'hydrogène. Le dosage du soufre sous forme de mercaptans dans l'échantillon débarrassé du sulfure d'hydrogène est effectué selon une méthode ampérométrique ou selon une méthode potentiométrique.

2.2 Dans la méthode ampérométrique, l'échantillon exempt de sulfure d'hydrogène est dissous dans un solvant, et titré avec une solution de nitrate d'argent à l'aide d'une électrode indicatrice rotative en platine et d'une électrode de référence au calomel. Le courant de diffusion est mesuré et est enregistré en fonction du volume de nitrate d'argent ajouté. Le volume de nitrate d'argent équivalent au soufre sous forme de mercaptans est déterminé à partir de la courbe de titrage.

2.3 Dans la méthode potentiométrique, l'échantillon exempt de sulfure d'hydrogène est dissous dans une solution alcoolique d'acétate de sodium et titré avec une solution alcoolique de nitrate d'argent. La fin du titrage est déterminée en suivant les variations de potentiel entre une électrode de verre de référence et une électrode indicatrice argent/sulfure d'argent. Dans ces conditions, les mercaptans sont précipités sous forme de sels d'argent, et le point final du titrage est indiqué par un net changement de potentiel.

3 MÉTHODE AMPÉROMÉTRIQUE

3.1 RÉACTIFS

Des réactifs, de qualité ^{analytique} chimique reconnue, doivent être utilisés. Sauf indications contraires, tous les réactifs doivent correspondre à des spécifications normalisées reconnues. D'autres qualités peuvent être utilisées, à condition de s'assurer au préalable qu'elles sont de pureté suffisante pour ne pas abaisser la précision du dosage.

Sauf indication contraire, l'eau utilisée doit être de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

3.1.1 Acétone

3.1.2 Acide sulfurique (1 + 5).

Ajouter avec précaution 1 volume d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4 , ρ 1,84 g/ml) à 5 volumes d'eau.

3.1.3 Électrolyte

Dissoudre 20 g de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) dans 100 ml d'hydroxyde d'ammonium concentré (NH_4OH , ρ 0,90 g/ml).

3.1.4 Sulfate de cadmium, solution acide à 150 g/l.

Dissoudre 150 g de sulfate de cadmium ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$) dans de l'eau. Ajouter 10 ml d'acide sulfurique (3.1.2), et diluer à 1 l avec de l'eau.

3.1.5 Chlorure de potassium, solution saturée.

Préparer une solution saturée de chlorure de potassium (KCl) dans l'eau.

3.1.6 Nitrate d'argent, solution titrée 0,100 0 N.

Dissoudre 16,989 g de nitrate d'argent ($AgNO_3$) sec (1 h à 110 °C) dans de l'eau et diluer à 1 l en fiole jaugée.

3.1.7 Nitrate d'argent, solution titrée 0,010 0 N.

Diluer 100 ml de solution titrée de nitrate d'argent (3.1.6) à 1 l avec de l'eau, en fiole jaugée.

3.2 APPAREILLAGE

Un appareillage typique est illustré par la figure 1. Les connexions soudées doivent être utilisées dans le circuit électrique chaque fois que cela est possible.

3.2.1 Burette de 25 ml, graduée en 0,1 ml;

NOTE — Les burettes de 25 ml conformes aux spécifications correspondant à la classe B de l'ISO/R 385 conviennent.

3.2.2 Électrode au calomel, ayant la forme d'un crayon avec manchon, de type conventionnel ou à double jonction;

3.2.3 Circuit électrique, comme représenté à la figure 1.

3.2.4 Micro-ampèremètre, couvrant l'intervalle de 0 à 30 μ A, et ayant une résistance interne de 150 à 500 Ω .

3.2.5 Électrode rotative, construite comme suit :

Sceller un fil de platine (0,5 à 1,0 mm de diamètre et 6 à 8 mm de longueur) à l'extrémité d'un tube de verre de 6 mm de diamètre extérieur à laquelle a été donnée la forme d'une lame d'agitateur. Introduire quelques gouttes de mercure dans le tube et assurer à l'aide d'un fil en cuivre le contact électrique entre le mercure et le mandrin du moteur de l'agitateur.

En variante, une électrode de platine non rotative peut être utilisée mais il faut alors agiter la solution à une vitesse constante.

3.2.6 Agitateur, capable de maintenir une vitesse constante comprise entre 500 et 1 000 tr/min. L'agitateur doit être tel qu'il permette une connexion électrique entre l'électrode rotative et le circuit électrique.

3.2.7 Voltmètre, à courant continu, couvrant l'intervalle de 0 à 1 V, et dont chaque échelon correspond à 0,01 V.

3.3 PRÉPARATION DE L'APPAREILLAGE

3.3.1 Enlever le bouchon de caoutchouc obturant l'ouverture latérale de l'électrode au calomel (3.2.2) ou abaisser le manchon de caoutchouc et abaisser le manchon en verre pendant quelques secondes pour permettre à l'électrolyte (chlorure de potassium) d'humidifier le joint en verre rodé.

3.3.2 Introduire 100 ml d'acétone (3.1.1) et 5 ml de la solution d'électrolyte (3.1.3) dans un bécher de 300 ml, forme haute. Placer le bécher sur le plateau de titrage et ajuster sa position, de telle manière que les extrémités des électrodes soient au moins 25 mm en-dessous de la surface du liquide. Mettre en marche le moteur et ajuster sa vitesse

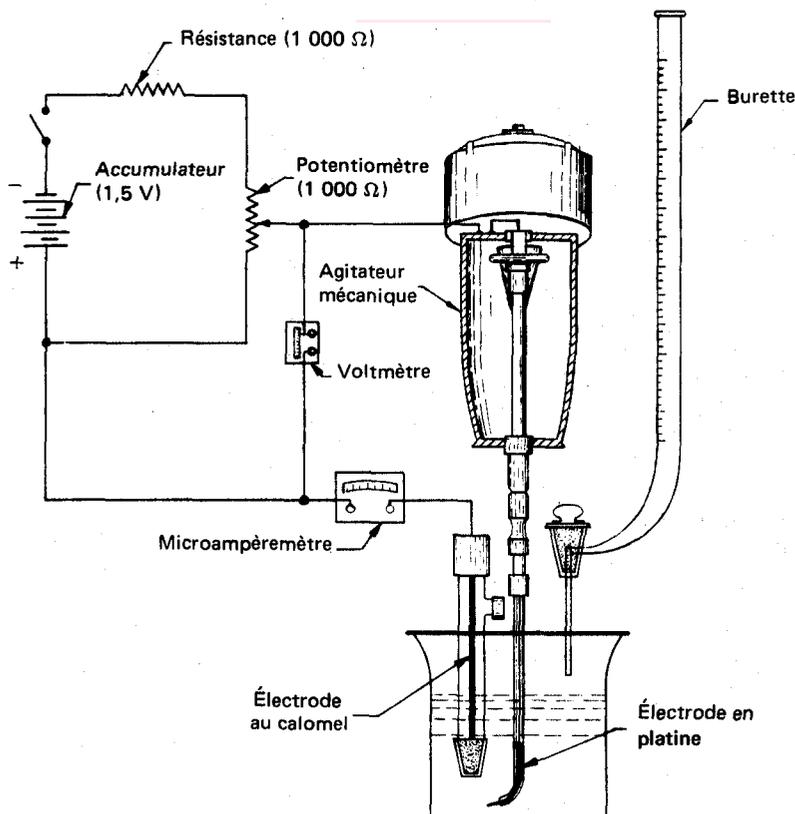


FIGURE 1 — Schéma de l'appareil de titrage ampérométrique

de telle sorte que la vitesse de rotation de l'électrode soit comprise entre 500 et 1 000 tr/min. Durant un titrage, cette vitesse doit être maintenue constante. Fermer le circuit électrique (3.2.3) et faire le réglage nécessaire pour que l'électrode au platine soit soumise à $-0,25 \pm 0,02$ V comme indiqué par le voltmètre (3.2.7). Ne plus toucher à ce réglage pendant tout le mesurage.

3.3.3 Vérifier le bon fonctionnement de l'appareillage comme suit : noter l'indication du microampèremètre (voir note). Ajouter 0,10 ml de solution titrée de nitrate d'argent (3.1.7) et noter les indications de la burette et du microampèremètre. Répéter cette opération jusqu'à ce qu'un volume total de 1,00 ml de solution titrée de nitrate d'argent ait été ajouté. Porter sur un graphique, en coordonnées linéaires, le volume de solution de nitrate d'argent utilisé, en millilitres, en fonction de la lecture correspondante, en microampères. Tracer la droite correspondant aux points ainsi obtenus. L'intersection de cette droite avec la ligne horizontale tracée par le point correspondant à l'indication initiale du microampèremètre avant l'addition de la solution de nitrate d'argent, indique le volume de solution titrée de nitrate d'argent nécessaire pour atteindre le point final. Ce volume doit être inférieur à 0,05 ml. Si la plupart des points obtenus sont raisonnablement alignés, considérer que l'appareillage fonctionne correctement.

NOTE — Le courant peut augmenter jusqu'à 20 ou 30 μ A au début, mais il doit décroître à zéro ou à une valeur positive très faible au bout de quelques minutes.

3.4 MODE OPÉRATOIRE

3.4.1 Élimination du sulfure d'hydrogène

Évaluer quantitativement la teneur en sulfure d'hydrogène (H_2S) de l'échantillon, en agitant 5 ml de celui-ci avec 5 ml de solution de sulfate de cadmium (3.1.4). Si aucun précipité n'apparaît, poursuivre l'analyse comme indiqué en 3.4.2. Si un précipité jaune se forme, éliminer comme suit le sulfure d'hydrogène : introduire un volume d'échantillon 3 à 4 fois plus important que celui nécessaire pour le dosage, dans une ampoule à décanter contenant un volume de solution de sulfate de cadmium une fois et demie plus important que le volume de l'échantillon, et agiter énergiquement. Rejeter la phase aqueuse contenant le précipité jaune. Répéter l'extraction avec une nouvelle portion de solution de sulfate de cadmium. Rejeter à nouveau la phase aqueuse et laver trois fois l'échantillon avec chaque fois 25 à 30 ml d'eau. Filtrer l'hydrocarbure à travers un papier à filtration rapide. Introduire dans un tube à essais quelques millilitres de l'échantillon avec quelques millilitres de solution de sulfate de cadmium. Si aucun précipité n'apparaît, poursuivre comme indiqué en 3.4.2; sinon, recommencer l'extraction avec la solution de sulfate de cadmium, jusqu'à ce que tout le sulfure d'hydrogène ait été éliminé.

3.4.2 Dosage

Prélever, à la pipette (voir note 1), ou peser 20 à 50 ml de l'échantillon initial ou de l'échantillon exempt de sulfure d'hydrogène préparé comme indiqué en 3.4.1, les introduire

dans un bécher de 300 ml, forme haute, contenant 100 ml d'acétone et 5 ml d'électrolyte (voir note). Placer le bécher sur le plateau de titrage, mettre en marche le moteur de l'agitateur et fermer le circuit électrique. Ajouter de petites quantités de solution titrée de nitrate d'argent (3.1.7), en notant les indications de la burette et du microampèremètre après chaque addition. L'approche du point final est indiquée par une montée rapide des indications du microampèremètre. Quand ces indications montrent que le point final a été dépassé, ajouter quatre ou cinq petites portions de solution titrée de nitrate d'argent en notant toujours les volumes et les intensités après chaque addition. Porter sur un graphique en coordonnées linéaires, les volumes cumulés de solution titrée de nitrate d'argent en fonction des lectures correspondantes en microampères. Tracer une droite passant par les points d'intensité de courant croissante et une droite horizontale par les points d'intensité minimale (voir figure 2). Le point d'intersection de ces deux droites indique le volume de solution titrée de nitrate d'argent qui correspond à la teneur en soufre sous forme de mercaptans de l'échantillon.

NOTES

- 1 Si la prise d'essai est mesurée en volume, sa masse volumique doit être déterminée par une méthode permettant d'obtenir une reproductibilité de 0,001 5 g/ml.
- 2 Un volume d'acétone plus important peut être utilisé s'il est nécessaire pour dissoudre l'échantillon.

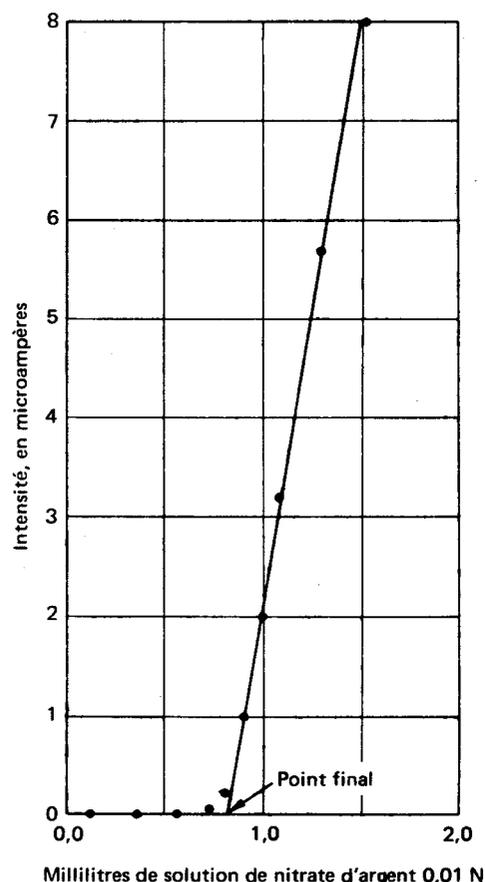


FIGURE 2 — Courbe de titrage ampérométrique type pour les échantillons d'hydrocarbures liquides

3.5 CALCUL

La teneur en soufre sous forme de mercaptans de l'échantillon, en pourcentage en masse est donnée par la formule

$$3,206 \frac{VT}{m}$$

où
 V est le volume, en millilitres, de solution de nitrate d'argent trouvé;

T est la normalité de la solution de nitrate d'argent;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

3.6 FIDÉLITÉ

Les critères suivants doivent être utilisés pour juger de la validité des résultats (niveau de confiance 95 %).

3.6.1 Deux résultats obtenus par le même opérateur doivent être suspectés s'ils présentent entre eux une différence supérieure à :

Teneur en soufre sous forme de mercaptans % (m/m)	Répétabilité
0,000 3 à 0,001	0,000 1
0,001 à 0,005	0,000 2
0,005 à 0,010	0,000 5

3.6.2 Les deux résultats fournis par deux laboratoires doivent être suspectés s'ils présentent entre eux une différence supérieure à :

Teneur en soufre sous forme de mercaptans % (m/m)	Reproductibilité
0,000 3 à 0,001	0,000 4
0,001 à 0,005	0,000 6
0,005 à 0,010	0,000 9

4 MÉTHODE POTENTIOMÉTRIQUE

4.1 RÉACTIFS¹⁾

4.1.1 Sulfate de cadmium, solution acide (150 g/l).

Voir 3.1.4.

4.1.2 Sulfure de sodium, solution à 10 g/l.

Dissoudre 10 g de sulfure de sodium (Na₂S) dans l'eau et diluer à 1 l. Préparer cette solution juste avant son utilisation.

4.1.3 Solvant

Dissoudre 2,7 g d'acétate de sodium trihydraté (NaC₂H₃O₂·3H₂O), ou 1,6 g d'acétate de sodium anhydride (NaC₂H₃O₂), dans 20 ml d'eau exempte d'oxygène; verser dans 975 ml d'isopropanol (99 %) (voir note 4.1.6) et ajouter 4,6 ml d'acide acétique cristallisable. Éliminer l'oxygène dissous en faisant passer dans la solution un courant rapide d'azote pendant 10 à 15 min, chaque jour avant son utilisation. Conserver la solution à l'abri de l'atmosphère.

4.1.4 Iodure de potassium, solution titrée 0,1 N.

Dissoudre environ 17 g d'iodure de potassium (KI), pesés à 0,01 g près dans de l'eau et diluer avec de l'eau à 1 l en fiole jaugée. Calculer la normalité exacte.

4.1.5 Nitrate d'argent, solution alcoolique titrée 0,1 N.

Dissoudre 17 g de nitrate d'argent (AgNO₃) dans 100 ml d'eau et diluer à 1 l avec de l'isopropanol (99 %) (voir note en 4.1.6), conserver dans un flacon foncé et étalonner chaque semaine.

Pour cet étalonnage, ajouter 6 gouttes d'acide nitrique concentré (HNO₃, ρ 1,42 g/ml) à 100 ml d'eau contenus dans un bécher de 300 ml forme haute, éliminer les oxydes d'azote en portant à ébullition pendant 5 min. Refroidir, introduire 5 ml, prélevés à la pipette, de solution d'iodure de potassium (4.1.4) et titrer avec la solution de nitrate d'argent; le point final du titrage correspond au point d'inflexion de la courbe de titrage.

4.1.6 Nitrate d'argent, solution alcoolique titrée 0,01 N.

Préparer cette solution le jour même de l'essai, en diluant 100 ml de la solution de nitrate d'argent (4.1.5) à 1 l avec de l'isopropanol (99 %), dans une fiole jaugée. Calculer la normalité exacte.

NOTE — Il est nécessaire de faire passer l'isopropanol à travers une colonne d'alumine activée pour éliminer les peroxydes qui ont pu se former durant le stockage; la présence de peroxydes conduirait à des résultats erronés par défaut.

4.2 APPAREILLAGE

4.2.1 Burette, capacité 10 ml, graduée en 0,05 ml, dont l'extrémité est située 120 mm environ au-dessous du robinet.

NOTE — Les burettes de 10 ml conformes aux spécifications correspondant à la classe B de l'ISO/R 385 conviennent.

1) Pour la pureté des réactifs, voir 3.1.

4.2.2 Cellule, constituée par une électrode de référence et une électrode indicatrice.

L'électrode de référence doit être une électrode en verre, robuste, du type crayon, et doit être connectée à la terre par une ligne isolée. L'électrode indicatrice doit être construite avec du fil d'argent d'au moins 2 mm de diamètre, monté dans un support isolant.

4.2.3 Voltmètre¹⁾, par exemple voltmètre électronique, fonctionnant avec moins de 9×10^{-12} A, et dont la sensibilité est de ± 2 mV dans un intervalle d'au moins ± 1 V. L'instrument doit être protégé par un écran électrostatique relié à la terre.

4.2.4 Plateau de titrage, construit de préférence comme partie intégrante de l'installation de mesure et équipé en supports pour les électrodes, pour un agitateur électrique, le tout relié à la terre. L'indication du voltmètre ne doit pas être modifiée de façon permanente lorsque l'on branche ou débranche le moteur de l'agitateur.

4.2.5 Papier ou toile émeri, dont la taille moyenne des particules est de 18 μ m.

4.3 PRÉPARATION DE L'APPAREILLAGE

4.3.1 Électrode de verre

Avant et après chaque titrage, nettoyer l'électrode avec un tissu propre et doux, et la rincer avec de l'eau. La nettoyer également fréquemment (au moins une fois par semaine si elle est utilisée continuellement) en la trempant dans une solution froide d'acide chromique pendant quelques secondes. Lorsqu'elle n'est pas utilisée, immerger sa moitié inférieure dans de l'eau.

4.3.2 Électrode argent/sulfure d'argent

Renouveler chaque jour avant l'emploi le revêtement de sulfure d'argent déposé sur l'électrode. Pour ce faire, la polir avec du papier ou de la toile émeri (4.2.5) jusqu'à ce que la surface en argent apparaisse polie et propre. Placer l'électrode en position de fonctionnement et la tremper dans 100 ml de solvant additionnés de 8 ml de solution de sulfure de sodium (4.1.2). Ajouter lentement, à partir d'une burette et en agitant, 10 ml de solution de nitrate d'argent (4.1.5) : cette opération doit s'étendre sur 10 à 15 min. Retirer l'électrode de la solution, la laver à l'eau et l'essuyer avec un tissu propre et doux. Entre les titrages, plonger l'électrode durant au moins 5 min dans 100 ml de solvant additionnés de 0,5 ml de solution de nitrate d'argent (4.1.5).

4.4 MODE OPÉRATOIRE

4.4.1 Si l'on est certain que l'échantillon ne contient pas de sulfure d'hydrogène (H_2S), opérer directement comme

indiqué de 4.4.2 à 4.4.5. Si l'échantillon est de composition inconnue, éliminer le sulfure d'hydrogène comme indiqué en 3.4.1.

4.4.2 Prélever à la pipette (voir note 1 en 3.4.2) ou peser 20 à 50 ml d'échantillon initial ou de l'échantillon traité, les introduire dans un bécher de 300 ml contenant 100 ml de solvant de titrage. Placer immédiatement le bécher sur le plateau de titrage et ajuster sa position de telle sorte que les électrodes soient environ à moitié immergées. Remplir la burette avec la solution alcoolique de nitrate d'argent (4.1.6), et ajuster sa position de telle sorte que son extrémité se trouve à environ 25 mm en-dessous de la surface du liquide contenu dans le bécher. Régler la vitesse de l'agitateur pour obtenir une agitation vigoureuse mais sans éclaboussures.

4.4.3 Noter les indications initiales de la burette et du voltmètre. Ajouter de petites quantités de solution de nitrate d'argent (4.1.6) et, après avoir attendu qu'un potentiel constant se soit établi, après chaque addition, noter les indications de la burette et du voltmètre. Considérer que le potentiel est constant s'il varie de moins de 6 mV/min.

4.4.4 Lorsque à chaque addition de solution de nitrate d'argent correspond une faible variation de potentiel, ajouter cette solution par fractions pouvant aller jusqu'à 0,5 ml. Quand la variation de potentiel devient supérieure à 6 mV pour une addition de 0,1 ml, ajouter la solution par fractions de 0,05 ml. Au voisinage du point final, 5 ou 10 min peuvent s'écouler avant que le potentiel se stabilise. Bien qu'il soit important d'attendre que l'équilibre soit atteint, il est aussi important que la durée du titrage soit aussi courte que possible, de façon à éviter l'oxydation des composés du soufre par l'oxygène atmosphérique. Une fois commencé, un titrage doit être poursuivi sans interruption.

NOTE — Les potentiels fantasmés parfois obtenus avec des électrodes fraîchement préparées peuvent être dus à un mauvais conditionnement des électrodes. Cet ennui disparaît généralement si l'on continue les titrages.

4.4.5 Poursuivre le titrage jusqu'à ce que l'indication du voltmètre soit supérieure à + 350 mV (voir note) et que les variations de potentiel correspondant à une addition de 0,1 ml de solution de nitrate d'argent (4.1.6) soient devenues pratiquement constantes. Retirer le bécher contenant la solution, bien rincer les électrodes, d'abord à l'alcool puis à l'eau, et les sécher avec un tissu sec. Polir légèrement l'électrode d'argent avec du papier ou de la toile émeri (4.2.5). Si plusieurs déterminations successives sont faites le même jour, immerger durant les intervalles les électrodes dans 100 ml de solvant de titrage contenant environ 0,5 ml de solution de nitrate d'argent (4.1.5).

NOTE — Suivant les instruments utilisés, inverser les signes algébriques précédant les valeurs des potentiels.

1) Tout autre appareil permettant une précision égale ou meilleure peut être utilisé.