

---

---

**Essence, pétroles lampants et fuel-oils  
distillés — Dosage du soufre sous forme de  
mercaptans — Méthode potentiométrique**

**iTeh STANDARD PREVIEW**

*Gasoline, kerosine and distillate fuels — Determination of mercaptan  
sulfur — Potentiometric method*

ISO 3012:1991

<https://standards.itih.ai/catalog/standards/sist/cc85315e-9b4c-44b2-8284-243746f60553/iso-3012-1991>



## 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 (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 3012 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 3012:1974), dont elle constitue une révision technique. Cette révision a été faite en supprimant la méthode ampérométrique qui était initialement prévue dans la norme.

© ISO 1991

Droits de reproduction réservés. 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 et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation  
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

# Essence, pétroles lampants et fuel-oils distillés — Dosage du soufre sous forme de mercaptans — Méthode potentiométrique

**AVERTISSEMENT** — La présente Norme internationale peut porter sur des matériaux, des opérations et des équipements dangereux. Elle n'a pas la prétention de répertorier tous les problèmes de sécurité afférents à son utilisation. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de la présente Norme de se renseigner et de mettre au point les méthodes appropriées en matière de sécurité et de santé et de déterminer l'applicabilité des limites imposées avant son utilisation.

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode de dosage du soufre sous forme de mercaptans dans les essences, les pétroles lampants et les fuel-oils distillés contenant de 0,0003 % à 0,01 % de soufre sous forme de mercaptans. Les composés organiques contenant du soufre, comme par exemple, les sulfures, les disulfures et le thiophène, n'interfèrent pas. Le soufre élémentaire n'interfère pas si sa teneur est inférieure à 0,0005 %. Le sulfure d'hydrogène interfère s'il n'est pas éliminé comme prescrit en 7.2.

## 2 Référence normative

La norme suivante contient des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, l'édition indiquée était en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente de la norme indiquée ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 3675:1976, *Pétroles bruts et produits pétroliers liquides — Détermination en laboratoire de la masse volumique ou de la densité relative — Méthode de l'aréomètre.*

## 3 Principe

L'échantillon, exempt de sulfure d'hydrogène, est mis en solution dans un solvant de titrage, formé d'une solution alcoolique d'acétate de sodium, puis titré par une méthode potentiométrique avec une solution alcoolique de nitrate d'argent étalon, en utilisant en tant qu'indicateur le potentiel existant entre une électrode de verre (électrode de référence) et une électrode indicatrice argent/sulfure d'argent. Dans ces conditions, le soufre présent sous forme de mercaptans précipite sous forme de mercapture d'argent, et le point final du titrage est indiqué par un net changement du potentiel de la cellule.

## 4 Réactifs

Utiliser, dans tous les essais, des produits chimiques de qualité analytique. Sauf indication contraire, tous les réactifs doivent être conformes aux normes reconnues concernant les produits chimiques utilisés comme réactifs. On peut utiliser d'autres qualités, 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.

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

Dissoudre dans l'eau 150 g de sulfate de cadmium ( $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Ajouter 10 ml d'acide sulfurique et diluer à 1 l avec de l'eau.

**4.2 Sulfure de sodium**, solution à 10 g/l.

Dissoudre 10 g de sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) dans l'eau et diluer à 1 l avec de l'eau. Préparer la solution juste avant l'emploi.

**4.3 Solvant de titrage.**

Les mercaptans à faible masse moléculaire relative du type de ceux que l'on rencontre habituellement dans l'essence, s'échappent facilement de la solution de titrage si l'on utilise un solvant de titrage acide. Pour ce qui est du dosage des mercaptans à masse moléculaire élevée, du type de ceux que l'on rencontre dans les pétroles lampants et les fuel-oils distillés, on utilise un solvant de titrage acide de façon à atteindre plus rapidement un équilibre entre les additions successives du titrant.

**4.3.1 Solvant de titrage alcalin.**

Dissoudre 2,7 g d'acétate de sodium trihydraté ( $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ou 1,6 g d'acétate de sodium anhydre ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) dans 25 ml d'eau exempte d'oxygène, et les verser dans 975 ml de propanol-2 à 99 % (voir 4.5, deuxième alinéa). Éliminer l'oxygène dissous en purgeant la solution avec un courant rapide d'azote, 10 min par jour juste avant l'utilisation. Protéger la solution de l'atmosphère.

**4.3.2 Solvant de titrage acide.**

Dissoudre 2,7 g d'acétate de sodium trihydraté ( $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ou 1,6 g d'acétate de sodium anhydre ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) dans 20 ml d'eau exempte d'oxygène et les verser dans 975 ml de propanol-2 à 99 %, puis ajouter 4,6 ml d'acide acétique glacial. Éliminer l'oxygène dissous en purgeant la solution avec un courant rapide d'azote pendant 10 min chaque jour avant l'utilisation. Protéger le solvant de l'atmosphère.

**4.4 Iodure de potassium**, solution titrée 0,1 mol/l.

Dissoudre dans l'eau environ 17 g d'iodure de potassium (KI), pesés à 0,01 g près dans 100 ml d'eau, puis diluer à 1 l dans un ballon jaugé avec de l'eau.

**4.5 Nitrate d'argent**, solution alcoolique titrée à 0,1 mol/l.**4.5.1 Préparation.**

Dissoudre 17 g de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) dans 100 ml d'eau et diluer à 1 l avec du propanol-2 à 99 % (voir alinéa suivant). Conserver dans un flacon en verre foncé et titrer chaque semaine.

Il est important de faire passer l'alcool isopropylique sur une colonne d'alumine activée pour éliminer les peroxydes susceptibles de s'être formés en cours

de stockage. Si les peroxydes ne sont pas éliminés, les résultats seront faux par défaut. Cette opération n'est pas nécessaire si l'alcool a subi un essai qui a montré qu'il était exempt de peroxydes.

**4.5.2 Étalonnage.**

Pour étalonner, ajouter 6 gouttes d'acide nitrique concentré ( $\text{HNO}_3$ ) ( $\rho = 1,42 \text{ g/ml}$ ) à 100 ml d'eau dans un bécher de forme haute, et éliminer les oxydes d'azote par ébullition pendant 5 min. Refroidir à la température ambiante. Pipetter 5 ml de la solution d'iodure de potassium (4.4) dans le bécher et titrer avec la solution de nitrate d'argent (préparée en 4.5.1) en choisissant le point final au point d'inflexion de la courbe de titrage.

**4.6 Nitrate d'argent**, solution alcoolique titrée à 0,01 mol/l.

À préparer chaque jour, en diluant à 1 l avec du propanol-2 à 99 %, 100 ml d'une solution alcoolique de nitrate d'argent (4.5) dans une fiole jaugée.

**5 Appareillage**

**5.1 Burette**, capacité 10 ml, graduée en 0,05 ml, avec une pointe dépassant d'environ 120 mm en dessous du robinet d'arrêt.

NOTE 1 On peut utiliser des burettes de 10 ml conformes aux spécifications de l'ISO 385-1<sup>1)</sup>, classe B.

**5.2 Système de cellules**, comprenant une électrode de référence et une électrode indicatrice.

L'électrode de référence doit être une électrode de verre, solide, du type crayon, à fil blindé raccordé à la terre. L'électrode indicatrice doit être en un fil d'argent de 2 mm de diamètre ou plus, monté sur un support isolé.

**5.3 Voltmètre**, satisfaisant aux spécifications minimales suivantes:

gamme  $\pm 1 \text{ V}$ ;

sensibilité  $\pm 2 \text{ mV}$  sur la gamme entière avec une intensité d'entrée maximale inférieure à  $9 \times 10^{-12} \text{ A}$ .

NOTE 2 Tout appareillage donnant une fidélité égale ou meilleure conviendra.

**5.4 Plateau de titrage**, de préférence faisant partie intégrante de l'installation de mesure et possédant des supports pour les électrodes et l'agitateur électrique, l'ensemble étant raccordé à la terre. Le branchement ou le débranchement du moteur de

1) ISO 385-1:1984, Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1: Spécifications générales.

l'agitateur ne doit pas conduire à une modification permanente de la valeur lue sur le voltmètre.

**5.5 Toile ou papier abrasif**, ayant une granulométrie moyenne de 18  $\mu\text{m}$ .

## 6 Préparation de l'appareillage

### 6.1 Electrode de verre

Avant et après chaque titrage, essuyer l'électrode avec un tissu propre et doux, puis rincer à l'eau. Nettoyer fréquemment l'électrode (au moins une fois par semaine en cas d'utilisation continue) en l'agitant dans une solution de nettoyage à base d'acide chromique froid pendant quelques secondes (10 s maximum). Quand l'électrode n'est pas utilisée, maintenir sa moitié inférieure immergée dans l'eau.

### 6.2 Electrode argent/sulfure d'argent

**6.2.1** Chaque jour, avant utilisation, préparer un nouvel enrobage de sulfure d'argent de la manière suivante:

Polir l'électrode avec une toile ou un papier abrasif (5.5) jusqu'à obtention d'une surface d'argent polie et propre.

Placer l'électrode en position d'utilisation et l'immerger dans 100 ml du solvant de titrage (4.3) contenant 8 ml de la solution de sulfure de sodium (4.2).

Ajouter lentement, sous agitation, et sur une période de 10 min à 15 min, 10 ml de la solution à 0,1 mol/l de nitrate d'argent (4.5) se trouvant dans une burette.

Enlever l'électrode de la solution, la laver à l'eau et l'essuyer avec un tissu doux et propre.

**6.2.2** Entre chaque titrage, entreposer l'électrode pendant au moins 5 min dans 100 ml du solvant de titrage (4.3) contenant 0,5 ml de la solution à 0,1 mol/l de nitrate d'argent (4.5).

## 7 Mode opératoire

### 7.1 Détermination de la masse volumique

Si la prise d'essai doit être mesurée volumétriquement, mesurer la masse volumique directement à la température de la portion d'échantillon prélevée. La détermination doit être effectuée conformément à l'ISO 3675.

### 7.2 Élimination du sulfure d'hydrogène

Évaluer qualitativement la présence dans l'échantillon de sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  en secouant 5 ml de l'échantillon avec 5 ml de la solution de sulfate de cadmium [solution acide (4.1)]. Si aucun précipité n'apparaît, poursuivre l'analyse de l'échantillon comme il est décrit en 7.3.

Si un précipité jaune se forme, éliminer comme suit le  $\text{H}_2\text{S}$ :

**7.2.1** Introduire une quantité de l'échantillon trois à quatre fois plus importante que la quantité requise pour l'analyse dans un entonnoir à décantation contenant un volume de solution acide de  $\text{CdSO}_4$  (4.1) égal à la moitié de celui de l'échantillon, puis secouer vigoureusement.

**7.2.2** Extraire et rejeter la phase aqueuse contenant le précipité jaune. Répéter cette extraction avec une autre portion de la solution de  $\text{CdSO}_4$ . Extraire de nouveau la phase aqueuse, puis laver l'échantillon avec trois portions de 25 ml à 30 ml d'eau, en éliminant l'eau après chaque rinçage.

**7.2.3** Filtrer l'hydrocarbure à travers un papier filtre gras. Faire subir l'essai à une petite quantité de l'échantillon lavé, dans un tube à essai, avec quelques millilitres de la solution de  $\text{CdSO}_4$ .

**7.2.4** Si aucun autre précipité ne se forme, poursuivre comme indiqué en 7.3.

**7.2.5** Si un précipité apparaît, répéter l'extraction avec la solution en  $\text{CdSO}_4$  jusqu'à ce que la totalité du  $\text{H}_2\text{S}$  ait été éliminée.

### 7.3 Analyse de l'échantillon

**7.3.1** Prélever à la pipette, ou peser, 20 ml à 50 ml de l'échantillon initial ou de l'échantillon traité et les introduire dans un bécher de titrage taré de 300 ml, puis déterminer la masse de la prise d'essai. Ajouter 100 ml du solvant de titrage (4.3). Placer immédiatement le bécher sur le plateau de titrage et régler sa position de façon que les électrodes du système de cellules (5.2) soient approximativement à moitié immergées. Remplir la burette (5.1) avec la solution alcoolique à 0,01 mol/l de nitrate d'argent (4.6) et mettre la burette en position, dans l'appareillage, de façon que sa pointe dépasse d'environ 25 mm en-dessous de la surface du liquide se trouvant dans le bécher. Régler la vitesse de l'agitateur de façon à donner une agitation vigoureuse sans projections.

**7.3.2** Relever la valeur initiale lue sur la burette et le potentiel de la cellule. Ajouter des petites quantités, appropriées, de la solution à 0,01 mol/l de nitrate d'argent (4.6), puis, après avoir attendu l'établissement d'un potentiel constant, noter la valeur lue sur la burette et sur le voltmètre. Le potentiel doit être considéré comme constant s'il varie de moins de 6 mV par minute.

**7.3.3** Quand la variation de potentiel est faible pour chaque incrément de la solution de nitrate d'argent, ajouter des volumes de 0,5 ml. Quand la variation de potentiel est supérieure à 6 mV pour 0,1 ml, utiliser des incréments de 0,05 ml de solution de nitrate d'argent. Quand on s'approche du point final de titrage, il peut se passer 5 min à 10 min avant l'obtention d'un potentiel constant. Il est tout aussi important que la durée du titrage soit aussi courte que possible de façon à éviter l'oxydation des composés sulfurés par l'oxygène de l'air. Dès que le titrage a commencé, il ne doit jamais être interrompu pour être repris ultérieurement.

**NOTE 3** Si les mesures du potentiel effectuées avec des électrodes fraîchement préparées donnent des résultats aberrants, il se peut que les électrodes ne soient pas convenablement conditionnées. Cette difficulté disparaît habituellement lors des titrages ultérieurs.

**7.3.4** Continuer le titrage jusqu'à ce que l'indication du voltmètre dépasse + 350 mV (voir note 4), et que la variation du potentiel de la cellule par 0,1 ml de la solution de nitrate d'argent soit devenue relativement constante. Enlever la solution titrée, bien rincer les électrodes, d'abord avec de l'alcool puis avec de l'eau, et enfin essuyer avec un tissu sec. Polir légèrement l'électrode en argent avec une toile ou un papier abrasif (5.5). Entre deux déterminations successives effectuées le même jour, immerger les électrodes dans 100 ml de solvant de titrage contenant environ 0,5 ml de solution à 0,1 mol/l de nitrate d'argent (4.5).

**NOTE 4** Avec certains instruments, le signe algébrique des potentiels peut-être inversé.

## 8 Expression des résultats

### 8.1 Traitement des indications relevées

Porter sur un graphique les volumes cumulés des solutions à 0,01 mol/l de nitrate d'argent (4.6) en fonction des potentiels correspondants. Placer le point final à la valeur positive la plus élevée de la portion la plus raide de chaque «saut» de la courbe de titrage de la figure 1 (voir la note de 7.3.4). La forme de la courbe de titrage peut changer selon l'instrument. Cependant, il faut respecter l'interprétation ci-dessus du point final.

### 8.1.1 Mercaptans seuls

Si l'échantillon ne contient que des mercaptans, le titrage conduit à une courbe du type indiqué en première posture sur la figure 1: elle présente un plateau au voisinage de -300 mV à -350 mV, le point final se situant aux environs de +300 mV.

### 8.1.2 Mercaptans et soufre élémentaire

Si l'échantillon contient à la fois du soufre élémentaire et des mercaptans, une interaction chimique conduit, pendant le titrage, à la précipitation, dans le solvant, de sulfure d'argent.

**8.1.2.1** Si les mercaptans sont en excès, la précipitation du sulfure d'argent cesse aux environs de -500 mV à -350 mV, et elle est suivie par la précipitation des mercaptures d'argent au niveau du point final à +300 mV. Cette situation est illustrée par la courbe centrale de la figure 1. Puisque tout le sulfure d'argent provient d'une quantité équivalente de mercaptans, le point final correspondant à la précipitation de tous les mercaptans doit être utilisé pour calculer la teneur en soufre sous forme de mercaptans.

**8.1.2.2** Si le soufre élémentaire est en excès, la précipitation du sulfure d'argent cesse pour la même valeur du potentiel (+300 mV) comme dans le cas de la mercapture d'argent, et il est compté comme soufre présent sous forme de mercaptans.

## 8.2 Calcul

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

$$\frac{V \times c \times 3,206}{m}$$

où

- $V$  est le volume, en millilitres, de la solution à 0,01 mol/l de nitrate d'argent (4.6) nécessaire à l'obtention du point final au voisinage de +300 mV;
- $c$  est la concentration exacte, en moles par litre, de la solution de nitrate d'argent (4.6);
- $m$  est la masse, en grammes, de la prise d'essai;
- 3,206 est égal à 100 × masse du soufre, (S) en gramme mole équivalent, dans le mercaptan.

### 8.3 Fidélité

La fidélité de la méthode, obtenue à partir de l'examen statistique des résultats d'essais interlaboratoires, est la suivante:

#### 8.3.1 Répétabilité

La différence entre deux résultats d'essais successifs obtenus par le même opérateur avec 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 correctement et normalement la méthode d'essai, dépasser les valeurs présentées ci-dessous et sur la figure 2 qu'une fois sur 20.

$$\text{Différence maximale} = 0,00007 + 0,027 \bar{w}$$

où  $\bar{w}$  est la teneur pondérale moyenne en soufre sous forme de mercaptans.

#### 8.3.2 Reproductibilité

La différence entre deux résultats 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 correctement et normalement la méthode d'essai, dépasser les valeurs indiquées ci-dessous et sur la figure 2 qu'une fois sur 20.

$$\text{Différence maximale} = 0,00031 + 0,042 \bar{w}$$

où  $\bar{w}$  est tel que défini en 8.3.1

## 9 Rapport d'essai

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

- tous les détails nécessaires pour l'identification du produit soumis à l'essai;
- la référence à la présente Norme Internationale;
- le résultat de l'essai (voir article 8);
- toute modification au mode opératoire spécifié, résultant d'un accord ou d'autres circonstances,
- la date de l'essai

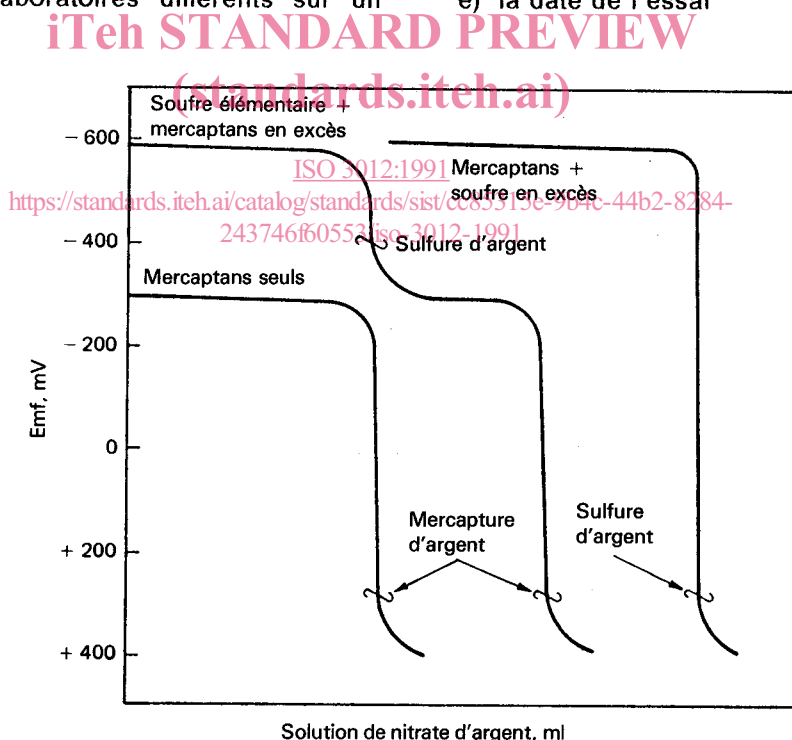


Figure 1 — Exemple de courbes de titrage potentiométrique

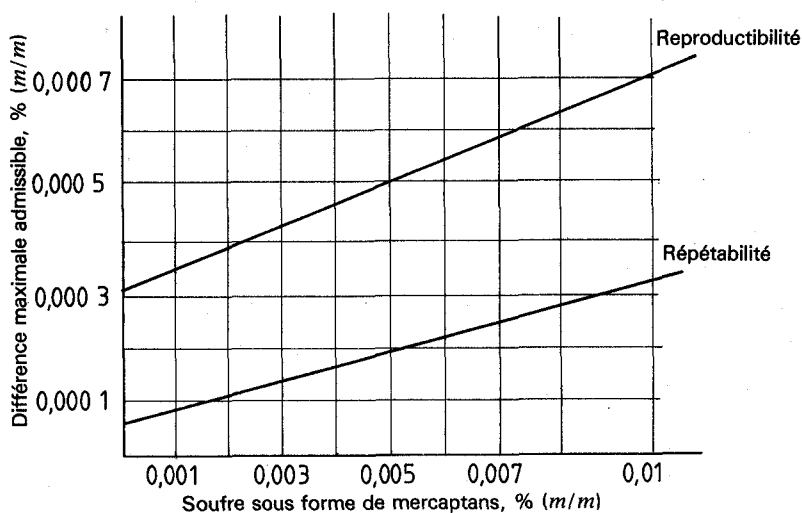


Figure 2 — Courbes donnant la fidélité du dosage du soufre sous forme de mercaptans dans les essences, les pétroles lampants, les carburants aviation pour turbines et les fuels-oils distillés

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

ISO 3012:1991

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/cc85315e-9b4c-44b2-8284-243746f60553/iso-3012-1991>

---

---

CDU 665.73/.75:543.257.1:661.719.2

Descripteurs: produit pétrolier, combustible, essence moteur, kérosène, analyse chimique, dosage, soufre, thiol, méthode potentiométrique.

Prix basé sur 5 pages

---

---