
**Produits pétroliers — Dosage du soufre —
Spectrométrie de fluorescence X dispersive
en longueur d'onde**

*Petroleum products — Determination of sulfur content — Wavelength-
dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 14596:1998](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3d26237e-532f-4177-a513-b33a2313b113/iso-14596-1998)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3d26237e-532f-4177-a513-
b33a2313b113/iso-14596-1998](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3d26237e-532f-4177-a513-b33a2313b113/iso-14596-1998)

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 14596 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3d26237e-532f-4177-a513-b33a2313b113/iso-14596-1998>

© ISO 1998

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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
Internet iso@iso.ch

Imprimé en Suisse

Produits pétroliers — Dosage du soufre — Spectrométrie de fluorescence X dispersive en longueur d'onde

AVERTISSEMENT — L'utilisation de la présente Norme internationale implique 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 sa mise en œuvre. 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 prescrit une méthode de détermination de la teneur en soufre dans les produits pétroliers liquides, dans les additifs pour produits pétroliers, et dans les produits pétroliers solides et semi-solides qui sont soit liquéfiés par un chauffage modéré, soit solubles dans des solvants organiques (voir 4.1) dont la teneur en soufre est négligeable, ou connue avec précision. La méthode est applicable à des produits ou à des additifs dont la teneur en soufre est située entre 0,001 % (m/m) et 2,50 % (m/m); on peut déterminer des teneurs plus élevées par des dilutions appropriées. Les autres éléments n'interfèrent pas dans le domaine de concentration visé pour les produits relevant de cette méthode.

NOTE 1 Pour les besoins de la présente Norme internationale, le terme «% (m/m)» est utilisé pour représenter la fraction massique.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3d26237e-532f-4177-a513-b33a2313b113/iso-14596-1998>

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent 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, les éditions indiquées étaient 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 les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 3170:1988, *Produits pétroliers liquides — Échantillonnage manuel*.

ISO 3171:1988, *Produits pétroliers liquides — Échantillonnage automatique en oléoduc*.

3 Principe

Une prise d'essai et une solution de zirconium prise comme étalon interne sont mélangés dans un rapport de masse donné, et sont soumis dans une cellule d'essai au rayonnement primaire d'un tube à rayons X.

Les nombres de coups par seconde de la raie S-K_α à 0,537 3 nm et de la raie Zr-L_{α1} à 0,607 0 nm ainsi que le nombre de coups par seconde du bruit de fond à 0,545 nm sont mesurés; le rapport net de ces deux comptages est calculé. La teneur en soufre de l'échantillon est déterminée d'après une courbe d'étalonnage préparée à partir d'échantillons étalons de soufre.

4 Produits et réactifs

4.1 Huile blanche (huile paraffinique légère), de haute pureté, dont la teneur en soufre est d'au plus 1 mg/kg.

4.2 Composés soufrés, dont la teneur en soufre est connue de façon précise à 0,01 % (m/m) près, utilisés pour la préparation des étalons primaires.

NOTE 2 Les composés indiqués de 4.2.1 à 4.2.3 conviennent, et on connaît leur teneur nominale en soufre. Lorsque ces composés ont une pureté inférieure à 99 %, utiliser des produits certifiés, ou rechercher de façon précise à 0,01 % (m/m) près les concentrations ainsi que la nature des impuretés.

4.2.1 Dibenzothiophène (DBT), dont la teneur nominale en soufre est de 17,399 % (m/m).

4.2.2 Sulfure de dibutyle (DBS), dont la teneur nominale en soufre est de 21,915 % (m/m).

4.2.3 Thionaphtène (Benzothiophène)(TNA), dont la teneur nominale en soufre est de 23,890 % (m/m).

4.3 Étalons soufrés de référence certifiés.

Utiliser des échantillons de référence des organismes de certification nationaux ou de fournisseurs accrédités s'il y en a.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

4.4 Solution A de zirconium.

Solution d'octoate de zirconium ayant une teneur en zirconium comprise entre 12 % (m/m) et 18 % (m/m), ou tout autre composé de zirconium soluble dans l'huile et dissous dans l'huile blanche (4.1) de telle sorte que la teneur en zirconium de la solution soit comprise entre 12 % (m/m) et 18 % (m/m).

4.5 Solution B de zirconium.

Diluer la solution de zirconium A (4.4) avec de l'huile blanche (4.1) pour obtenir une teneur en zirconium d'environ 1 % (m/m).

5 Appareillage

5.1 Spectromètre de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde.

Utiliser tout spectromètre respectant les caractéristiques indiquées dans le tableau 1. Effectuer le montage conformément aux instructions du fabricant.

Tableau 1 — Caractéristiques du spectromètre

Composant	Caractéristique
Anode	Rhodium, scandium ou chrome
Tension ¹⁾	30 kV à 50 kV
Courant ¹⁾	30 mA à 70 mA
Collimateur	Large
Cristal d'analyse	Germanium, pentaérythritol ou graphite
Ligne optique	Hélium
Fenêtre de cellule	Film de polyester ou de polypropylène, sans soufre, de 2 µm à 6 µm d'épaisseur
Détecteur	Détecteur proportionnel au débit gazeux, avec analyseur à discrimination

1) Il est possible d'utiliser des systèmes à puissance inférieure, à condition qu'ils aient été validés pour répondre aux caractéristiques prescrites en 8,3 et dans l'article 12.

iTech STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

5.2 Balance analytique, qui permette une lecture à 0,1 mg près.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3d26237e-532f-4177-a513-b33a2313b113/iso-14596-1998>

5.3 Agitateur, à flacon fermé, à haute vitesse de cisaillement, ou **agitateur magnétique chauffant**, ou **agitateur à ultrasons**.

5.4 Flacons, de 50 ml de capacité, à col étroit, coniques, en verre borosilicaté, et munis de bouchons rodés. Pour les solutions mères, utiliser des flacons de plus grande capacité (7.2).

6 Échantillons et échantillonnage

6.1 Sauf instruction contraire, effectuer des prises d'échantillon conformément à la procédure décrite dans l'ISO 3170 et l'ISO 3171.

6.2 Prélever des prises d'essai à partir des échantillons pour laboratoire après avoir vigoureusement mélangé et divisé ces derniers. Porter les échantillons visqueux à une température qui permette de les liquéfier et de les homogénéiser, en utilisant un agitateur (5.3) selon les besoins.

NOTE 3 Pour la présente procédure, le terme «échantillon» inclut aussi des solutions préparées avec des additifs, des produits pétroliers solides ou semi-solides ayant été prétraités et/ou dilués.

7 Solutions d'étalonnage

7.1 Généralités

Utiliser soit des produits de référence certifiés (4.3) soit des étalons primaires obtenus à partir de composés soufrés (4.2) dissous dans de l'huile blanche (4.1) comme base de préparation de la gamme de solutions mères.

7.2 Préparation des solutions mères

Peser une quantité de composé soufré (4.2) ou de produit de référence certifiée (4.3) à 0,1 mg près pour préparer des solutions mères d'environ 2,50 % (m/m) et 0,10 % (m/m) de teneurs en soufre, calculées à 0,001 % (m/m) près. Les dissoudre dans de l'huile blanche (4.1) à température ambiante. Mélanger vigoureusement en utilisant un agitateur (5.3).

NOTE 4 Pour préparer les solutions mères, ajouter approximativement les quantités suivantes de composés soufrés (4.2) à 100 g d'huile blanche (4.1):

DBT (4.2.1) 16,75 g [2,5 % (m/m)] et 0,56 g [0,1 % (m/m)];

DBS (4.2.2) 12,85 g [2,5 % (m/m)] et 0,45 g [0,1 % (m/m)];

TNA (4.2.3) 11,65 g [2,5 % (m/m)] et 0,40 g [0,1 % (m/m)].

NOTE 5 Il est recommandé d'utiliser un agitateur et un barreau magnétique enrobé de polytétrafluoroéthylène ou à revêtement de verre pour mélanger le contenu du flacon.

Calculer la teneur exacte en soufre, $w_{S,2}$, en pourcentage en masse, avec trois décimales, dans chaque cas à partir des quantités d'huile blanche et de composés de soufre utilisés, comme suit:

$$w_{S,2} = \frac{m_c \times w_{S,1}}{m_c + m_o} \quad \text{ISO 14596:1998} \quad \dots (1)$$

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3d26237e-532f-4177-a513-b33a2313b113/iso-14596-1998>

où

m_c est la masse, en grammes, du composé soufré;

$w_{S,1}$ est la teneur en soufre, en pourcentage en masse, du composé soufré;

m_o est la masse, en grammes, d'huile blanche.

7.3 Préparation des solutions étalons

7.3.1 À domaine de concentrations élevées

Dans des flacons de 50 ml (5.4), peser, à 0,1 mg près, la quantité souhaitée de solution mère (7.2) à 2,5 % (m/m), afin d'obtenir environ 25 g de chacune des solutions étalons, dont la teneur en soufre soit égale à environ 2,0 % (m/m), 1,5 % (m/m), 1,0 % (m/m), 0,7 % (m/m) et 0,4 % (m/m). Ajouter l'huile blanche (4.1) pour obtenir approximativement 25 g, et peser à nouveau à 0,1 mg près. Calculer la teneur en soufre de la solution étalon, $w_{S,3}$, à 0,001 % (m/m) près, en utilisant l'équation suivante:

$$w_{S,3} = \frac{(m_2 - m_1) w_{S,2}}{m_3 - m_1} \quad \dots (2)$$

où

m_1 est la masse, en grammes, du flacon;

m_2 est la masse, en grammes, du flacon avec la solution mère;

m_3 est la masse, en grammes, du flacon avec la solution mère et l'huile blanche;

$w_{S,2}$ est la teneur en soufre, en pourcentage en masse, de la solution mère.

7.3.2 À domaine de concentrations faibles

Préparer des solutions étalons conformément à la description donnée en 7.3.1, en utilisant la solution mère (7.2) à 0,1 % (m/m), afin d'obtenir des solutions étalons d'environ 0,075 % (m/m), 0,05 % (m/m), 0,025 % (m/m), 0,010 % (m/m), 0,005 % (m/m) et 0,001 % (m/m). Calculer la teneur en soufre à 0,000 1 % (m/m) près, en utilisant l'équation donnée en 7.3.1.

7.4 Préparation des solutions d'étalonnage

7.4.1 À domaine de concentrations élevées

Peser 20,00 g \pm 0,01 g de chacune des solutions étalons (7.3.1) et des deux solutions mères (7.2) dans des flacons distincts (5.4), puis ajouter 5,00 g \pm 0,01 g de la solution A de zirconium (4.4). Mélanger vigoureusement à température ambiante (18 °C à 28 °C) en utilisant un agitateur (5.3).

7.4.2 À domaine de concentrations faibles

Peser 20,00 g \pm 0,01 g de la solution mère de soufre à faible concentration et chacune des solutions étalons (7.3.2) dans des flacons distincts (5.4), puis ajouter 2,00 g \pm 0,01 g de la solution B de zirconium (4.5). Mélanger vigoureusement à température ambiante (18 °C à 28 °C) en utilisant un agitateur (5.3).

7.5 Stockage des étalons

Stocker les étalons de référence certifiés en suivant les instructions de l'organisme les ayant certifiés, en les utilisant avant les dates de péremption indiquées.

Stocker les solutions mères préparées à partir de l'huile blanche et des composés soufrés dans des bouteilles en verre brun hermétiquement fermées, à l'obscurité et au frais.

NOTE 6 Les solutions mères préparées ainsi et stockées dans les conditions indiquées ci-dessus ont une stabilité supérieure à six mois.

8 Étalonnage

8.1 Généralités

Après mise en route et vérification du spectromètre (5.1), purger fortement la chambre de mesure à l'hélium.

8.2 Courbe d'étalonnage à domaine de concentrations élevées

Verser chacune des solutions d'étalonnage (7.4.1) dans une cellule échantillon, puis en augmentant par paliers la teneur en soufre, les placer dans le spectromètre pour les exposer au rayonnement primaire.

Mesurer le nombre de coups par seconde, I_S et I_{Zr} , des raies excitées S- K_{α} (0,537 3 nm) et Zr- $L_{\alpha 1}$ (0,607 0 nm).

Calculer le rapport brut du nombre de coups par seconde, R , en utilisant l'équation suivante:

$$R = \frac{I_S}{I_{Zr}} \quad \dots (3)$$

Tracer la courbe d'étalonnage (voir note 7) en portant le rapport brut du nombre de coups par seconde, R , en fonction de la teneur en soufre, en pourcentage masse, pour les solutions d'étalonnage comprises entre 0,1 % (m/m) et 2,5 % (m/m).

8.3 Courbe d'étalonnage à domaine de concentrations faibles

Procéder conformément à 8.2 en utilisant les solutions d'étalonnage à domaine de concentrations faibles (7.4.2) et mesurer le rayonnement du bruit de fond, I_u , à 0,545 nm. Au fur et à mesure que l'intensité du rayonnement de fluorescence est abaissée par l'action de la fenêtre de cellule (voir tableau 1), utiliser un film mince d'environ 2 μm pour les solutions d'étalonnage et pour les prises d'essai à faible teneur en soufre (9.2). Régler le spectromètre de sorte qu'on enregistre au moins 50 000 coups par seconde pour la raie Zr- $L_{\alpha 1}$ pendant la période mesurée.

Calculer le rapport net du nombre de coups par seconde, R_0 , en utilisant l'équation suivante:

$$R_0 = \frac{I_S - I_u}{I_{Zr} - I_u} \quad \dots (4)$$

Tracer la courbe d'étalonnage (voir note 7) en portant le rapport net du nombre de coups par seconde, R_0 , en fonction de la teneur en soufre, en pourcentage masse, pour les solutions d'étalonnage comprises entre 0,001 0 % (m/m) et 0,1 % (m/m).

8.4 Vérification

Vérifier régulièrement les courbes d'étalonnage. D'une façon habituelle, vérifier au moins deux points sur chaque courbe d'étalonnage au minimum tous les six mois. Si le résultat de la vérification diffère de la courbe d'une valeur supérieure à la répétabilité de la présente Norme internationale, tracer une nouvelle courbe d'étalonnage.

9 Mode opératoire

9.1 Échantillons dont la teneur en soufre est comprise entre 0,1 % (m/m) et 2,5 % (m/m)

Peser 20,00 g \pm 0,01 g d'échantillon à analyser (voir note 3) dans un flacon(5.4) et ajouter 5,00 g \pm 0,01 g de la solution A de zirconium (4.4). Agiter vigoureusement pour homogénéiser, en chauffant si nécessaire à une température maximale de 80 °C. Refroidir entre 18 °C et 28 °C, procéder conformément à 8.2 et calculer le rapport brut, R , du nombre de coups par seconde.

9.2 Échantillons dont la teneur en soufre est comprise entre 0,0010 % (m/m) et 0,1 % (m/m)

Peser 20,00 g \pm 0,01 g de l'échantillon à analyser (voir note 3) dans un flacon (5.4) et ajouter 2,00 g \pm 0,01 g de la solution B de zirconium (4.5). Agiter vigoureusement pour homogénéiser, en chauffant si nécessaire à une température maximale de 80 °C. Refroidir entre 18 °C et 28 °C, procéder conformément à 8.3 et calculer le rapport net, R_0 , du nombre de coups par seconde.

10 Calculs

Relever la teneur en soufre sur les courbes d'étalonnage tracées selon 8.2 ou 8.3. Si la teneur en soufre dépasse 2,5 % (m/m), diluer l'échantillon dans de l'huile blanche (4.1) et répéter la procédure prescrite en 9.1.

NOTE 7 Nombre d'instruments modernes sont munis d'un microprocesseur qui stocke la courbe d'étalonnage et fournit un résultat sous forme numérique.

11 Expression des résultats

Reporter la teneur en soufre, en pourcentage masse, arrondie à 0,000 1 % (m/m) près si elle est située entre 0,001 0 % (m/m) et 0,009 9 % (m/m), à 0,001 % (m/m) près si elle est comprise entre 0,010 % (m/m) et 0,099 % (m/m), et à 0,01 % (m/m) près si elle est comprise entre 0,10 % (m/m) et 2,50 % (m/m).

(standards.iteh.ai)

ISO 14596:1998

12 Fidélité

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3d26237e-532f-4177-a513-b33a2313b113/iso-14596-1998>

12.1 Répétabilité

La différence entre des résultats d'essais successifs obtenus par le même opérateur, avec le même appareillage, dans des conditions opératoires identiques et sur un même produit, en appliquant correctement et normalement la méthode d'essai, ne devrait pas dépasser plus d'une fois sur 20 les valeurs indiquées dans le tableau 2.

12.2 Reproductibilité

La différence entre deux résultats indépendants, obtenus par différents opérateurs travaillant dans des laboratoires différents sur des produits réputés identiques, en appliquant correctement et normalement la méthode d'essai, ne devrait pas dépasser plus d'une fois sur 20 les valeurs indiquées dans le tableau 2.