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

*Petroleum products — Determination of vanadium and nickel content —
Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 14597:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dffb54d-7129-4a36-ba02-4f3cf4b40c76/iso-14597-1997>



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 14597 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 14597:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dffb54d-7129-4a36-ba02-4f3cf4b40c76/iso-14597-1997>

© ISO 1997

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 central@isocs.iso.ch
X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isocs; s=central

Imprimé en Suisse

Produits pétroliers — Dosage du vanadium et du nickel — 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'a pas la prétention d'aborder tous les problèmes de sécurité concernés par son usage. 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 vanadium et en nickel dans les produits pétroliers liquides. Cette méthode peut aussi s'appliquer aux produits pétroliers solides et semi-solides qui sont soit liquéfiés par un chauffage modéré, soit complètement solubles dans un mélange spécifié de solvants organiques. Cette méthode s'applique aux produits dont la teneur en vanadium est comprise entre 5 mg/kg et 1 000 mg/kg, et dont la teneur en nickel est comprise entre 5 mg/kg et 100 mg/kg, bien que les données en matière de fidélité n'aient été déterminées que jusqu'à 100 mg/kg pour le vanadium et jusqu'à 60 mg/kg pour le nickel; des teneurs plus élevées peuvent être déterminées en procédant à des dilutions appropriées.

À des concentrations supérieures à environ 300 mg/kg, le baryum gêne la détermination du vanadium, et à des concentrations supérieures à environ 500 mg/kg, le fer gêne la détermination du nickel. D'autres éléments, à des concentrations supérieures à environ 500 mg/kg peuvent modifier la fidélité et la précision, à cause de l'absorption ou du chevauchement d'une raie spectrale.

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 manganèse 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 du métal et du produit de référence sont mesurés et le rapport de ces deux comptages est calculé. La teneur en vanadium et en nickel est déterminée d'après les courbes d'étalonnage préparées avec les échantillons étalons.

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 Xylène ou mélange de xylènes, réactif de qualité pour analyse.

4.3 Mélange solvant, constitué de 1 partie en volume d'huile blanche (4.1) mélangée à 2 parties en volume de xylène (4.2).

4.4 Acétylacétone, dont la pureté est au moins de 99 % (m/m).

NOTE — Pour les besoins de la présente Norme internationale, les expressions «% (m/m)» et «% (V/V)» sont utilisées pour représenter respectivement les fractions massiques et volumiques.

4.5 Acide 2-éthylhexanoïque, dont la pureté est au moins de 98 % (m/m).

4.6 Composé de vanadium, constitué par du bis(1-phénylbutane-1,3-dionato)-oxo-vanadium(IV), ou tout autre composé du vanadium soluble dans les produits pétroliers. La teneur en vanadium doit être connue avec exactitude à 0,01 % (m/m) près.

4.7 Composé de nickel, constitué par des sels de nickel de l'acide cyclohexyl-butanoïque, ou tout autre composé du nickel soluble dans les produits pétroliers. La teneur en nickel doit être connue avec exactitude à 0,01 % (m/m) près.

4.8 Composé de manganèse, constitué par de l'octoate de manganèse, ou tout autre composé du manganèse soluble dans les produits pétroliers. La teneur en manganèse doit être d'environ 10 % (m/m).

NOTE — Il est possible que les composés du manganèse contiennent des impuretés insolubles provenant de la fabrication, par exemple des oxydes. Si ces impuretés s'avèrent présentes, nettoyer le composé par dissolution dans de l'essence pétrolière, dont l'intervalle d'ébullition est compris entre 60 °C et 80 °C, puis filtrer et évaporer.

4.9 Solution de manganèse.

Dissoudre le composé de manganèse (4.8) dans une solution à 95 % (V/V) de solvant (4.3) et 5 % (V/V) d'acide 2-éthylhexanoïque (4.5) pour obtenir une teneur en manganèse d'environ 500 mg/kg [0,05 % (m/m)]. Stocker la solution dans une bouteille en verre brun étanche protégée de la lumière, à une température comprise entre 18 °C et 28 °C.

NOTE — La solution reste stable au moins 3 mois dans ces conditions.

4.10 Étalons de référence certifiés.

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

5 Appareillage

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

Utiliser tout spectromètre à rayons X capable de mesurer, en respectant les conditions du tableau 1, les longueurs d'onde du tableau 2 lorsqu'elles sont utilisées ou tout autre longueur d'onde donnant des résultats équivalents. Effectuer le montage conformément aux instructions du fabricant.

Tableau 1 — Exigences d'ordre général pour le spectromètre

| Composant | Exigence |
|-----------------------------------|--|
| Anode | Tout tube à anode peut être utilisé à condition que les temps de comptage soient ajustés afin d'atteindre la fidélité requise ¹⁾ |
| Tension et intensité dans le tube | Réglé afin de fournir une sensibilité maximale pour les raies données dans le tableau 2, et respectant les possibilités de puissance du spectromètre |
| Cristal analyseur | Fluorure de lithium (LiF), ou tout autre cristal qui convient pour la dispersion des longueurs d'onde du tableau 2 et rentrant dans le domaine de dispersion angulaire du spectromètre |
| Ligne optique | Hélium |
| Détecteur | Compteur proportionnel à flux gazeux avec analyseur à discrimination |

1) Si une anode au chrome est utilisée, mesurer soit la raie Mn-K_β (0,191 0 nm) et I_{UMn} à 0,188 5 nm, soit la raie Mn-K_α (0,210 3 nm) avec un filtre pour éliminer les interférences spectrales de la raie Cr-K_β et de I_{UMn} à 0,219 0 nm.

5.2 Balance analytique, qui permette de peser avec une précision de lecture de 0,1 mg.

5.3 Homogénéisateur, à flacon fermé, soit agitateur à haute vitesse, soit agitateur magnétique chauffant ou à ultrasons.

5.4 Flacons, de 50 ml de capacité, à col étroit, coniques, en verre borosilicaté, et munis de bouchons rodés.

6 Échantillons et échantillonnage

6.1 Sauf instruction contraire, prélever les échantillons conformément aux procédures décrites dans l'ISO 3170 ou 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, opaques, semi-solides ou solides à une température qui permette de les liquéfier et de les homogénéiser, en utilisant l'homogénéisateur (5.3).

NOTE — Toute stratification dans la cellule d'échantillon, qu'elle soit à base d'eau ou de composés d'asphaltène, peut conduire à des résultats erronés.

7 Solutions d'étalonnage

7.1 Généralités

Utiliser soit des produits de référence certifiés (4.10), soit des étalons primaires obtenus à partir de composés métalliques (4.6 et 4.7), préparés conformément à la description donnée en 7.2 comme base de préparation des solutions de départ (solutions mères).

7.2 Préparation des solutions mères

7.2.1 Solutions mères de vanadium

Peser une quantité (m') de composé de vanadium (4.6) à 0,1 mg près pour préparer des solutions mères d'environ 1 000 mg/kg [0,10 % (m/m)] et 200 mg/kg [0,02 % (m/m)] de teneur en vanadium. Dissoudre chacune d'elles dans un mélange à 98,5 % (V/V) de solvant (4.3) et 1,5 % (V/V) d'acétylacétone (4.4). Peser les solutions à 0,1 mg près

($m' + m''$). Mélanger vigoureusement en utilisant l'homogénéisateur (5.3), puis transférer dans une bouteille en verre brun hermétiquement bouchée.

Calculer la teneur exacte en vanadium, W_{V2} , en milligrammes par kilogramme, à 1 mg/kg près, à partir de la masse du composé de vanadium et de celle du liquide, en utilisant l'équation suivante:

$$W_{V2} = \frac{m' \times W_{V1}}{m' + m''} \quad \dots (1)$$

où

m' est la masse, en grammes, du composé de vanadium;

W_{V1} est la teneur en vanadium, en milligrammes par kilogramme, du composé de vanadium;

m'' est la masse, en grammes, du mélange de dissolution.

NOTE — Les solutions mères ayant une durée de vie limitée, les mettre au rebut dès qu'elles se troublent, et ce d'une manière acceptable pour l'environnement.

7.2.2 Solution mère de nickel

Peser une quantité (m') de composé de nickel (4.7) à 0,1 mg près pour préparer une solution mère d'environ 100 mg/kg [0,01 % (m/m)] de teneur en nickel. La dissoudre dans un mélange à 95 % (V/V) de solvant (4.3) et 5 % (V/V) d'acide 2-éthylhexanoïque (4.5). Peser la solution à 0,1 mg près $m' + m''$. Mélanger vigoureusement en utilisant l'homogénéisateur (5.3), puis transférer dans une bouteille en verre brun hermétiquement bouchée.

Calculer la teneur exacte en nickel, W_{Ni2} , en milligrammes par kilogramme, à 1 mg/kg près, à partir de la masse du composé de nickel et de celle du liquide, en utilisant l'équation suivante:

$$W_{Ni2} = \frac{m' \times W_{Ni1}}{m' + m''} \quad \dots (2)$$

ISO 14597:1997
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dffb54d-7129-4a36-ba02-4f3cf4b40c76/iso-14597-1997>

où

m' est la masse, en grammes, du composé de nickel;

W_{Ni1} est la teneur en nickel, en milligrammes par kilogramme, du composé de nickel;

m'' est la masse, en grammes, du mélange de dissolution.

7.3 Préparation des solutions étalons

7.3.1 Vanadium à domaine de concentration élevé

Dans des flacons de 50 ml (5.4), peser, à 0,1 mg près, la quantité souhaitée de solution mère de vanadium à 1 000 mg/kg (7.2.1), afin d'obtenir environ 25 g de chacune des solutions étalons, dont la teneur en vanadium soit égale à environ 800 mg/kg, 600 mg/kg, 500 mg/kg, 400 mg/kg et 300 mg/kg. Ajouter le mélange solvant (4.3) pour obtenir approximativement 25 g, et peser à nouveau à 0,1 mg près. Calculer la teneur en vanadium, W_{V3} , en milligrammes par kilogramme, pour chaque solution étalon, à 1 mg/kg près, en utilisant l'équation suivante:

$$W_{V3} = \frac{(m_2 - m_1)W_{V2}}{m_3 - m_1} \quad \dots (3)$$

où

m_1 est la masse, en grammes, du flacon;

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

m_3 est la masse, en grammes, du flacon, plus solution mère, plus mélange solvant;

W_{V2} est la teneur en vanadium, en milligrammes par kilogramme, de la solution d'origine (solution mère).

NOTE — L'utilisation d'un agitateur et une chaleur modérée permettent aux éléments de mieux se dissoudre et se mélanger.

7.3.2 Vanadium à domaine de concentration faible

Préparer des solutions étalons de la même façon qu'en 7.3.1 en utilisant la solution mère à 200 mg/kg (7.2.1), afin d'obtenir des solutions étalons à environ 175 mg/kg, 150 mg/kg, 125 mg/kg, 100 mg/kg, 75 mg/kg, 50 mg/kg, 25 mg/kg et 5 mg/kg. Calculer la teneur en vanadium à 1 mg/kg près, en utilisant l'équation (3) donnée en 7.3.1.

7.3.3 Nickel

Préparer des solutions étalons de la même façon qu'en 7.3.1 en utilisant la solution mère de nickel (7.2.2), afin d'obtenir des solutions étalons à environ 75 mg/kg, 50 mg/kg, 25 mg/kg, 10 mg/kg et 5 mg/kg.

7.4 Préparation des solutions d'étalonnage

7.4.1 Préparation

Peser 20,00 g \pm 0,01 g de chacune des solutions étalons (7.3), et les solutions mères (7.2) dans des flacons séparés (5.4), puis ajouter 2,00 g \pm 0,01 g de solution de manganèse (4.9). Mélanger avec l'homogénéisateur (5.3) à une température maximale de 50 °C, et refroidir à une température comprise entre 18 °C et 28 °C. Transférer dans des bouteilles en verre brun hermétiquement bouchées.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dffb54d-7129-4a36-ba02-4f3cf4b40c76/iso-14597-1997>

7.4.2 Stockage

Stocker les étalons de référence certifiés conformément aux instructions de l'organisme les ayant certifiés, et en les utilisant avant les dates de péremption données.

Stocker à l'obscurité et au frais les étalons préparés à partir du mélange solvant et des solutions étalons.

NOTE — Les étalons préparés ainsi et stockés dans les conditions données ci-dessus ont une stabilité supérieure à 3 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 Courbes d'étalonnage

Verser chacune des solutions d'étalonnage (7.4.1) dans une cellule d'échantillon, puis les placer par teneurs croissantes dans le spectromètre pour les exposer au rayonnement primaire. Mesurer le nombre de coups par seconde, I , des raies V- K_{α} , Ni- K_{α} , Mn- K_{α} ou Mn- K_{β} excitées, ainsi que leur bruit de fond respectif, I_U , aux longueurs d'onde du tableau 2.

Tableau 2 — Longueurs d'onde de la fluorescence X et du rayonnement du bruit de fond

| Élément | Longueur d'onde (nm) |
|---------------------------------------|-------------------------|
| Vanadium, I_V | 0,250 5 |
| Bruit de fond du vanadium, I_{UV} | 0,239 2 |
| Nickel, I_{Ni} | 0,165 9 |
| Bruit de fond du nickel, I_{UNi} | 0,163 8 |
| Manganèse, I_{Mn} | |
| a) Mn-K $_{\alpha}$ | 0,210 4 |
| b) Mn-K $_{\beta}$ | 0,190 6 |
| Bruit de fond du manganèse, I_{UMn} | 0,219 0 |

Régler le spectromètre de sorte que l'on enregistre au moins 50 000 coups par seconde pour les raies Mn-K $_{\alpha}$ ou Mn-K $_{\beta}$ pendant la période mesurée. De plus, le temps de mesure de chaque élément doit être suffisant pour atteindre un coefficient de variation inférieur à 1 % aux niveaux de concentration les plus élevés ($W_V = 1\ 000$ mg/kg, $W_{Ni} = 100$ mg/kg). Le coefficient de variation, C , est calculé en utilisant l'équation suivante:

$$C = \frac{100\sqrt{N_p + N_b}}{(N_p + N_b)} \quad \dots (4a)$$

où

N_p est le nombre de coups comptés pour la raie Ni-K $_{\alpha}$ (I_{Ni}) ou la raie V-K $_{\alpha}$ (I_V);

N_b est le nombre de coups comptés pour le bruit de fond aux longueurs d'onde correspondantes (I_U).

Si le rapport de l'intensité du pic à celle du bruit de fond $I:I_U$, est supérieur à 10:1, la formule (4a) devient

$$C = \frac{100}{\sqrt{N_p}} \quad \dots (4b)$$

Pour un coefficient de variation de 1 %, la formule (4b) donne N_p égal à 10 000.

Le temps de mesure, T_p pour les éléments, ou T_b pour le bruit de fond, est calculé en utilisant les équations suivantes:

$$T_p = \frac{N_p}{R_p} \quad \dots (5a)$$

$$T_b = T_p \sqrt{\frac{R_b}{R_p}} \quad \dots (5b)$$

où

R_p est soit I_{Ni} , soit I_V ;

R_b est I_U .

Les temps calculés à partir des équations précédentes doivent en général être considérés comme des temps minimaux. En pratique, les intervalles de temps doivent être arrondis au niveau supérieur.

Le rapport net du nombre de coups par seconde, R_0 , pour les solutions d'étalonnage du vanadium et du nickel, est calculé en utilisant l'équation générale suivante:

$$R_0 = \frac{I - I_U}{I_{Mn} - I_{UMn}} \quad \dots (6)$$

où

I est I_V ; ou I_{Ni} selon le cas;

I_U est I_{UV} ou I_{UNi} selon le cas.

Les courbes d'étalonnage (voir note relative à l'article 10) sont tracées en portant le rapport net du nombre de coups par seconde, R_0 , en fonction de la teneur en métal, en milligrammes par kilogramme, pour les solutions d'étalonnage. Deux courbes doivent être tracées pour le vanadium, l'une couvrant le domaine de concentration compris entre 200 mg/kg et 1 000 mg/kg, et l'autre celui compris entre 5 mg/kg et 200 mg/kg; une seule courbe suffit pour le nickel, couvrant le domaine de 5 mg/kg à 100 mg/kg.

8.3 Vérification

D'une façon habituelle, au moins deux points doivent être vérifiés sur chaque courbe d'étalonnage et cela au minimum tous les mois. Des vérifications plus complètes doivent être effectuées à des intervalles de temps ne dépassant pas 6 mois. Si le résultat de la vérification diffère de celui issu de la courbe d'une valeur supérieure à la répétabilité de la présente Norme internationale, tracer une nouvelle courbe d'étalonnage.

ISO 14597:1997

9 Mode opératoire <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dffb54d-7129-4a36-ba02-4f3cf4b40c76/iso-14597-1997>

Peser 20,00 g ± 0,01 g d'échantillon à analyser (voir note 1) dans un flacon (5.4), puis ajouter 2,00 g ± 0,01 g de solution de manganèse (4.9). Mélanger avec l'homogénéisateur (5.3) à une température maximale de 80 °C. Refroidir à une température comprise entre 18 °C et 28 °C et transférer une prise d'essai dans une cellule d'échantillon. Mesurer le nombre de coups par seconde pour chaque raie excitée et pour son bruit de fond, et calculer le rapport net du nombre de coups par seconde, R_0 , selon la méthode décrite en 8.2 [équation (6)].

NOTES

- 1 Dans le cadre du présent mode opératoire, le terme «échantillon» comprend les solutions préparées à partir d'additifs, de produits pétroliers semi-solides ou solides, et qui ont été prétraités et/ou dilués comme il convient.
- 2 La solidification de la prise d'essai lors du refroidissement ne modifie pas de façon remarquable les résultats mesurés, étant donné que toute variation de masse volumique est compensée par l'étalon interne de manganèse.

10 Calculs

Relever les teneurs en vanadium et en nickel sur les courbes d'étalonnage tracées en 8.2. Si la teneur en vanadium dépasse 1 000 mg/kg, ou si la teneur en nickel dépasse 100 mg/kg, diluer l'échantillon avec le mélange solvant (4.3) et répéter le mode opératoire spécifié dans l'article 9.

NOTE — Les instruments modernes sont munis d'un microprocesseur qui stocke les courbes d'étalonnage et qui calcule et fournit un résultat sous forme numérique des valeurs de concentration.