
**Produits pétroliers et produits connexes —
Dosage du chlore et du brome —
Spectrométrie par fluorescence X
dispersive en longueur d'onde**

*Petroleum and related products — Determination of chlorine and bromine
content — Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 15597:2001

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2bdd92b4-f4d0-4a35-af66-2371a2190683/iso-15597-2001>



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 15597:2001](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2bdd92b4-f4d0-4a35-af66-2371a2190683/iso-15597-2001)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2bdd92b4-f4d0-4a35-af66-2371a2190683/iso-15597-2001>

© ISO 2001

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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.ch
Web www.iso.ch

Imprimé en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	2
4 Produits et réactifs	2
5 Appareillage	2
6 Échantillons et échantillonnage	3
7 Solutions d'étalonnage	3
8 Étalonnage	5
9 Mode opératoire	7
10 Calculs	7
11 Expression des résultats	7
12 Fidélité	7
13 Rapport d'essai	8

iTeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 15597:2001
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2bdd92b4-f4d0-4a35-af66-2371a2190683/iso-15597-2001>

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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 3.

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.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments de la présente Norme internationale 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.

La Norme internationale ISO 15597 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 15597:2001](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2bdd92b4-f4d0-4a35-af66-2371a2190683/iso-15597-2001)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2bdd92b4-f4d0-4a35-af66-2371a2190683/iso-15597-2001>

Produits pétroliers et produits connexes — Dosage du chlore et du brome — Spectrométrie par 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 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 décrit une méthode permettant le dosage du chlore et du brome dans les produits pétroliers liquides, les fluides et huiles synthétiques et les additifs pour produits pétroliers (y compris les huiles usagées), ces produits étant solubles dans des solvants organiques à teneur en chlore/brome négligeable ou précisément connue. Cette méthode est applicable aux produits ou additifs dont la teneur en chlore est comprise entre 0,000 5 % (*m/m*) et 0,100 0 % (*m/m*), et dont la teneur en brome est comprise entre 0,001 0 % (*m/m*) et 0,100 0 % (*m/m*). Les autres éléments présents ne perturbent généralement pas l'analyse; toutefois le plomb, à des teneurs supérieures à 0,150 0 % (*m/m*), peut interférer (voir note 2).

NOTE 1 Pour les besoins de la présente Norme internationale, l'expression «% (*m/m*)» est utilisée pour désigner la fraction massique d'un produit. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2bdd92b4-f4d0-4a35-af66-2371a2190683/iso-15597-2001>

NOTE 2 Les lubrifiants usagés peuvent poser des problèmes particuliers en raison de la présence, à des concentrations relativement élevées, d'une grande diversité d'éléments pouvant potentiellement provoquer des interférences. Pour les lubrifiants usagés, la limite inférieure de dosage peut se situer à 0,005 0 % (*m/m*), même si les dispositions du dernier paragraphe de 9.3 sont appliquées.

2 Références normatives

Les documents normatifs suivants contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Pour les références datées, les amendements ultérieurs ou les révisions de ces publications ne s'appliquent pas. Toutefois, les parties prenantes aux accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des documents normatifs indiqués ci-après. Pour les références non datées, la dernière édition du document normatif en référence s'applique. Les membres de l'ISO et de la CEI possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

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

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

ISO 4259:1992, *Produits pétroliers — Détermination et application des valeurs de fidélité relatives aux méthodes d'essai*.

3 Principe

Une prise d'essai et une solution de bismuth servant d'étalon interne sont mélangées dans un rapport massique donné, et exposées dans une cellule d'échantillon au rayonnement primaire d'un tube à rayons X.

On mesure le taux de comptage des raies de fluorescence $K\alpha$ du chlore à 0,472 9 nm et $M\beta$ du bismuth à 0,490 9 nm, ou des raies $K\alpha$ du brome à 0,104 1 nm et $L\alpha$ du bismuth à 0,114 4 nm, ainsi que le bruit de fond spectral à 0,480 7 nm ou 0,108 5 nm, puis on calcule le rapport de ces taux nets de comptage par seconde. La teneur en chlore et/ou brome de l'échantillon est obtenue à partir de courbes d'étalonnage établies au moyen de solutions d'étalonnage de chlore ou/et de brome.

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 Composé chloré, 1-chlorooctane ou tout autre composé chloré soluble dans l'huile, utilisé pour la préparation des étalons primaires. La teneur en chlore doit être exactement connue à 0,01 % (*m/m*) près.

4.3 Composé bromé, 1,1,2,2-tétrabromoéthane ou tout autre composé bromé soluble dans l'huile, utilisé pour la préparation des étalons primaires. La teneur en brome doit être exactement connue à 0,01 % (*m/m*) près.

ATTENTION — Le 1,1,2,2-tétrabromoéthane est extrêmement toxique par inhalation et par ingestion. Observer les précautions de sécurité appropriées lors des opérations d'ouverture du récipient et de pesée du produit.

4.4 Produits de référence certifiés, fournis par un organisme national de normalisation ou un fournisseur agréé, de différentes teneurs certifiées en chlore et/ou brome pour la réalisation des courbes d'étalonnage des analyses de routine.

4.5 Composé de bismuth, triphénylbismuth, dont la pureté est d'au moins 98 %.

4.6 Acide 2-éthylhexanoïque, dont la pureté est d'au moins 98 %.

5 Appareillage

5.1 Spectromètre de fluorescence X dispersif en longueur d'onde, tout spectromètre permettant de mesurer les taux de comptage par seconde des raies de fluorescence X $Cl-K\alpha$, $Br-K\alpha$, $Bi-M\beta$ et $Bi-L\alpha$, pour autant que ce spectromètre présente les caractéristiques générales indiquées dans le Tableau 1. Il doit être réglé selon les instructions du fabricant.

Tableau 1 — Caractéristiques générales du spectromètre

Composant	Caractéristiques
Anode	Rhodium, scandium, chrome ou tout autre tube à anode qui permet d'ajuster les temps de comptage de manière à obtenir la fidélité voulue
Collimateur (si utilisé)	Large pour le chlore, fin pour le brome
Cristal analyseur	Germanium pour le chlore, fluorure de lithium (LiF) pour le brome, ou tout autre cristal convenant pour la dispersion requise des longueurs d'onde données dans le Tableau 2 dans l'intervalle angulaire du spectromètre
Trajet optique	Hélium
Fenêtre de la cellule d'échantillon	Film de polyester ou de polypropylène, exempt de chlore et de brome, d'épaisseur comprise entre 2 μm et 6 μm
Détecteur	Compteur proportionnel avec analyseur d'amplitude. Pour le brome, de préférence, compteur à scintillation avec analyseur d'amplitude

5.2 Balance analytique, permettant de peser avec exactitude à 0,1 mg près.

5.3 Homogénéisateur, de type non aérant, à haute vitesse, ou **agitateur électromagnétique chauffant**, ou **agitateur à ultrasons**.

5.4 Filtres, en verre fritté, de porosité comprise entre 10 μm et 60 μm .

5.5 Erlenmeyers, de 25 ml à 100 ml, à col étroit, coniques, en verre borosilicaté, dotés de bouchons en verre rodé.

iTech STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 15597:2001

6 Échantillons et échantillonnage

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2bdd92b4-f4d0-4a35-af66-2371a2190683/iso-15597-2001>

6.1 Sauf indication contraire, les échantillons doivent être prélevés conformément aux modes opératoires décrits dans l'ISO 3170 ou l'ISO 3171.

6.2 Prélever des prises d'essai à partir des échantillons de laboratoire, après les avoir soigneusement mélangés et divisés. Chauffer les échantillons visqueux à une température permettant de les fluidifier, et les homogénéiser au moyen d'un homogénéisateur ou d'un agitateur (5.3), le cas échéant.

NOTE Dans le cadre du présent mode opératoire, le terme «échantillon» inclut aussi les solutions préparées à partir d'additifs et de produits pétroliers semi-solides ou solides ayant été prétraités et/ou dilués de manière appropriée.

7 Solutions d'étalonnage

7.1 Généralités

Pour la préparation des solutions mères, n'utiliser que des produits de référence certifiés (4.4) ou des étalons primaires réalisés avec des composés chlorés (4.2) et/ou des composés bromés (4.3) dissous dans de l'huile blanche (4.1).

7.2 Préparation des solutions mères

7.2.1 Solutions mères de chlore et de brome

Peser, à 0,1 mg près, la quantité de composé chloré (4.2) ou de composé bromé (4.3) nécessaire pour préparer une solution mère contenant approximativement 0,10 % en masse de chlore ou de brome, calculée à

ISO 15597:2001(F)

0,001 % (*m/m*) près, puis dissoudre dans de l'huile blanche (4.1) à température ambiante. Mélanger soigneusement à l'aide de l'homogénéisateur (5.3), et conserver dans un erlenmeyer (5.5) doté d'un bouchon en verre.

Il est recommandé de mélanger le contenu de l'erlenmeyer au moyen d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté enrobé de polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou de verre.

Calculer dans chaque cas, à partir des quantités respectives d'huile blanche et de composé utilisées, la teneur exacte en chlore et/ou en brome, w_2 , en pourcentage en masse avec trois décimales, comme suit:

$$w_2 = \frac{m_c \times w_1}{m_c + m_0} \quad (1)$$

où

m_c est la masse de composé chloré ou bromé, en grammes;

w_1 est la teneur en chlore ou en brome du composé utilisé, en pourcentage en masse;

m_0 est la masse d'huile blanche, en grammes.

7.2.2 Solution de bismuth

Peser, à 0,1 mg près, une quantité de triphénylbismuth (4.5) suffisante pour préparer une solution à 1 % en masse dans de l'huile blanche. Dissoudre le triphénylbismuth dans de l'huile blanche, en agitant et chauffant le mélange à une température ne dépassant pas 80 °C. Ajouter 5 % (*m/m*) d'acide 2-éthylhexanoïque (4.6) à cette solution. Éliminer tout trouble résiduel en filtrant le mélange légèrement chauffé à travers le filtre (5.4). Conserver dans un erlenmeyer ou un flacon hermétiquement bouché.

ISO 15597:2001

Cette solution de bismuth peut se conserver plusieurs mois à l'abri de l'humidité. Il convient de considérer comme inutilisable toute solution présentant un trouble.

7.3 Préparation des solutions titrées

À partir des solutions mères (7.2.1), préparer des solutions titrées contenant des teneurs en chlore et/ou en brome de 0,000 5 % (*m/m*), 0,001 0 % (*m/m*), 0,002 0 % (*m/m*), 0,005 0 % (*m/m*), 0,010 0 % (*m/m*), 0,025 0 % (*m/m*), et 0,050 0 % (*m/m*). Pour cela, peser à 0,1 mg près dans un erlenmeyer (5.5), une quantité de solution mère suffisante pour préparer approximativement 25 g de solution titrée, puis diluer avec de l'huile blanche (4.1). Peser à nouveau à 0,1 mg près, puis mélanger soigneusement à température ambiante. Calculer la teneur de chlore ou de brome, w_3 , en pourcentage en masse, de chaque solution à 0,000 01 % (*m/m*) près au moyen de l'équation (2) ci-après. Transvaser les solutions dans des flacons en verre teinté bouchés hermétiquement en inscrivant sur chaque flacon la teneur obtenue.

$$w_3 = \frac{w_2 (m_2 - m_1)}{m_3 - m_1} \quad (2)$$

où

m_1 est la masse de l'erlenmeyer, en grammes;

m_2 est la masse de l'erlenmeyer plus la solution mère, en grammes;

m_3 est la masse de l'erlenmeyer plus la solution mère et l'huile blanche, en grammes.

7.4 Préparation des solutions d'étalonnage

Peser une série d'erlenmeyers (5.5) et ajouter une certaine quantité de chacune des solutions titrées (7.3) dans des erlenmeyers différents. Ajouter également une quantité de chacune des solutions mères (7.2.1) et d'huile blanche (4.1) dans les autres erlenmeyers pesés. Peser à nouveau. Mélanger chacun d'eux avec la solution de bismuth (7.2.2) dans un rapport 10:1. Mélanger soigneusement à température ambiante. La quantité de chaque solution ainsi préparée doit être suffisante pour remplir de manière adéquate les cellules d'échantillons du spectromètre.

NOTE En général, $25 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ de solution additionnée de $2,5 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ de solution de bismuth donnent un volume suffisant.

7.5 Stockage des étalons

Conserver les produits de référence certifiés conformément aux indications de l'organisme certificateur, et les utiliser avant leur date de péremption.

Conserver les étalons préparés par mélange de composés chlorés/bromés et d'huile blanche dans des flacons teintés et dotés de bouchons en verre, et les stocker dans un endroit frais et sombre.

8 Étalonnage

8.1 Généralités

Après avoir réglé et vérifié le spectromètre (5.1), purger soigneusement le trajet optique avec de l'hélium.

8.2 Mesurages

Transvaser chacune des solutions d'étalonnage (7.4) dans une cellule d'échantillon, puis les placer dans le spectromètre par ordre croissant de teneur en chlore ou brome pour les exposer au rayonnement primaire.

Mesurer les taux de comptage par seconde, I , aux longueurs d'onde indiquées dans le Tableau 2. Mesurer une seule valeur de bruit de fond spectral à une longueur d'onde appropriée au tube à rayons X utilisé.

NOTE Le plomb perturbe les mesurages du bruit de fond spectral du côté des plus courtes longueurs d'onde de la raie du brome.

Lors des mesurages du rayonnement de fluorescence X du chlore et/ou du brome puis du bismuth de chaque solution, faire en sorte que la durée totale de l'irradiation soit aussi courte que possible. Pour le chlore ou le brome, ne pas dépasser un temps de mesurage de 100 s, ou de 40 s si un tube à fenêtre frontale est utilisé.

Adopter une procédure de mesurage qui produise au moins 50 000 impulsions pour le rayonnement Bi-M β ou Bi-L α pendant la durée totale du mesurage.