
**Produits pétroliers — Détermination de la
teneur en 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 14596:2007

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e8825fdd-b0db-4ef5-82c1-
b23bbb956d17/iso-14596-2007](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e8825fdd-b0db-4ef5-82c1-b23bbb956d17/iso-14596-2007)



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 14596:2007](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e8825fdd-b0db-4ef5-82c1-b23bbb956d17/iso-14596-2007)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e8825fdd-b0db-4ef5-82c1-b23bbb956d17/iso-14596-2007>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2007

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.org
Web www.iso.org

Publié 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	8
12 Fidélité	8
13 Rapport d'essai	8

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e8825fdd-b0db-4ef5-82c1-b23bbb956d17/iso-14596-2007>
 iTeh STANDARD PREVIEW
 (standards.iteh.ai)

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 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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 du présent document 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.

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

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 14596:1998), qui a fait l'objet d'une révision technique. Elle incorpore également le rectificatif technique ISO 14596:1998/Cor. 1:1999.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 14596:2007
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e8825fdd-b0db-4ef5-82c1-b23bbb956d17/iso-14596-2007>

Produits pétroliers — Détermination de la teneur en soufre — Spectrométrie de fluorescence X dispersive en longueur d'onde

AVERTISSEMENT — L'utilisation de la présente Norme internationale peut impliquer 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 spécifie 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 de 0,001 % (*m/m*) à 2,50 % (*m/m*), des teneurs plus élevées pouvant être déterminées par des dilutions appropriées. Les autres éléments n'interfèrent pas dans le domaine de concentration visé pour les produits relevant de cette méthode.

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

ISO 14596:2007

Le phosphore à des concentrations élevées ou le chlore [typiquement au-delà de 3 % (*m/m*)] peuvent introduire des erreurs lors de la détermination de la teneur en soufre en raison de l'absorption à des degrés divers des raies Zr-L α et S-K α . Il convient d'effectuer des études lorsque de tels cas se présentent, afin de déterminer si l'interférence potentielle est significative.

Lorsque du molybdène est présent en quantités importantes (typiquement plus de 50 mg/kg et jusqu'à 100 mg/kg), il peut se produire un accroissement du bruit de fond et un recouvrement spectral avec le signal du soufre. Dans de tels cas, il convient, par exemple, d'effectuer un contrôle de la zone spectrale concernée, afin de savoir si cette source potentielle de biais est significative.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 3170:2004, *Produits pétroliers liquides — Échantillonnage manuel*

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

3 Principe

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

Le nombre de coups par seconde de la raie S-K α à 0,537 3 nm et de la raie Zr-L α 1 à 0,607 0 nm ainsi que le nombre de coups par seconde du bruit de fond à 0,545 nm sont mesurés, et 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.

NOTE La notation utilisée dans la présente Norme internationale pour les raies X est celle de Siegbahn (S-K α), alors que la notation IUPAC correspondante est S K-L_{2,3}.

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.

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 %, il convient d'utiliser des produits certifiés, ou de 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 d'organismes de certification nationaux ou de fournisseurs accrédités, s'il y en a.

4.4 Solution A de zirconium.

Solution d'octoate de zirconium ayant une teneur en zirconium de 12 % (*m/m*) à 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 de 12 % (*m/m*) à 18 % (*m/m*).

4.5 Solution B de zirconium.

Diluer la solution A de zirconium (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 dispersive en longueur d'onde (WDXRF), utiliser tout spectromètre respectant les caractéristiques indiquées dans le Tableau 1. Effectuer le montage conformément aux instructions du fabricant.

Tableau 1 — Caractéristiques générales du spectromètre

Composant	Caractéristique
Anode	Cible en rhodium, scandium ou chrome
Tension ^a	30 kV à 50 kV
Intensité ^a	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	Compteur proportionnel à flux gazeux, avec analyseur à discrimination
^a Il est possible d'utiliser des systèmes de puissance plus faible, à condition qu'ils aient été validés pour répondre aux caractéristiques spécifiées en 8.3 et dans l'Article 12.	

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

5.3 Agitateur, limitant l'incorporation d'air dans l'échantillon, 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 (7.2), utiliser des flacons de plus grande capacité.

6 Échantillons et échantillonnage

6.1 Sauf avis contraire dans les spécifications d'usage, l'échantillonnage doit être fait conformément à l'ISO 3170 ou à 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 Pour la présente procédure, le terme «échantillon» inclut aussi des solutions préparées avec des additifs ou des produits pétroliers solides ou semi-solides qui ont été prétraités et/ou dilués.

7 Solutions d'étalonnage

7.1 Généralités

Utiliser comme base de préparation de la gamme de solutions mères 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).

7.2 Préparation des solutions mères

Peser une quantité de composé soufré (4.2) ou de produit de référence certifié (4.3) à 0,1 mg près pour préparer des solutions mères d'environ 2,50 % (m/m) et 0,10 % (m/m) de teneur en soufre, calculée 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).

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 0,5 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)].

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

Calculer la teneur exacte en soufre, $w_{S,2}$, en pourcentage massique, avec trois décimales, dans chaque cas à partir des quantités d'huile blanche et de composés de soufre utilisés, selon l'Équation (1):

$$w_{S,2} = \frac{m_C \times w_{S,1}}{m_C + m_O} \quad (1)$$

où

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

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

m_O est la masse, en grammes, d'huile blanche

iTeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

7.3 Préparation des solutions étalons

7.3.1 Domaine des concentrations élevées [0,1 % (m/m) à 2,5 % (m/m)]

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 ayant des teneurs en soufre d'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 des solutions étalons, $w_{S,3}$, à 0,001 % (m/m) près, en utilisant l'Équation (2):

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

où

m_1 est la masse du flacon, exprimée en grammes;

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

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

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

7.3.2 Domaine des concentrations faibles [0,001 % (m/m) à 0,1 % (m/m)]

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 ayant des teneurs en soufre 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 des solutions étalons, $w_{S,3}$, à 0,000 1 % (m/m) près, en utilisant l'Équation (2).

7.4 Préparation des solutions d'étalonnage

7.4.1 Domaine des concentrations élevées [0,1 % (m/m) à 2,5 % (m/m)]

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 (5.4) distincts, 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 Domaine des concentrations faibles [0,001 % (m/m) à 0,1 % (m/m)]

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 (5.4) distincts, 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 Les solutions mères préparées ainsi et stockées dans les conditions indiquées ci-dessus ont une stabilité supérieure à six mois.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

8 Étalonnage

8.1 Généralités

ISO 14596:2007

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e8825fdd-b0db-4ef5-82c1-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e8825fdd-b0db-4ef5-82c1-123456789012/iso-14596-2007)

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

8.2 Courbe d'étalonnage pour le domaine de concentrations élevées [0,1 % (m/m) à 2,5 % (m/m)]

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 α 1 (0,607 0 nm).

Calculer le rapport brut du nombre de coups par seconde, R , en utilisant l'Équation (3). Pour déterminer la courbe d'étalonnage, pour chaque teneur en soufre, on trace le rapport brut du nombre de coups par seconde, R , en fonction de la teneur en soufre de la solution d'étalonnage correspondante; la courbe d'étalonnage doit ensuite être calculée suivant un modèle linéaire selon l'Équation (4), et enregistrée. La régression peut être réalisée soit de manière autonome, soit à l'aide du calculateur du spectromètre.

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

$$R(x) = a + bx \quad (4)$$