
Produits pétroliers — Détermination de la teneur en soufre en faible concentration dans les carburants pour automobiles — Méthode spectrométrique de fluorescence de rayons X dispersive en énergie

Petroleum products — Determination of low concentration of sulfur in automotive fuels — Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometric method

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 13032:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e2ec124c-68c3-4b7a-ace4-311a30d8e5c3/iso-13032-2012>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 13032:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e2ec124c-68c3-4b7a-ace4-311a30d8e5c3/iso-13032-2012>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2012

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
Introduction.....	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	1
4 Réactifs et autres produits	2
4.1 Huile de dilution	2
4.2 Composés soufrés	2
4.3 Produits de référence (MRC)	2
4.4 Échantillons de contrôle	2
5 Appareillage	3
6 Échantillonnage et manipulation des échantillons	4
7 Préparation de l'appareillage	4
7.1 Analyseur	4
7.2 Cellules de mesure	4
8 Étalonnage	4
8.1 Généralités	4
8.2 Préparation des étalons primaires	5
8.3 Solutions d'étalonnage	5
8.4 Procédure d'étalonnage	6
9 Mode opératoire	7
10 Calculs	8
11 Expression des résultats	8
12 Fidélité	8
12.1 Généralités	8
12.2 Répétabilité, r	8
12.3 Reproductibilité, R	8
13 Rapport d'essai	9
Annexe A (informative) Effets de matrice	10
Annexe B (normative) Lignes directrices pour mesurer les faibles concentrations en soufre	12
Bibliographie	14

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 13032 a été élaborée par le comité technique européen CEN/TC 19, *Carburants et combustibles gazeux et liquides, lubrifiants et produits connexes, d'origine pétrolière, synthétique et biologique*, en collaboration avec le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*, conformément à l'accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 13032:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e2ec124c-68c3-4b7a-ace4-311a30d8e5c3/iso-13032-2012>

Introduction

La présente Norme internationale est spécialement orientée vers la partie basse du domaine de concentrations couvert par l'ISO 20847^[2]. En sélectionnant les types d'appareil, il est possible d'améliorer le rapport signal sur bruit de la raie d'émission K-L_{2,3} du soufre. Une connaissance de la composition générale de l'échantillon pour analyse permet avantageusement d'obtenir de meilleurs résultats.

NOTE La notation UICPA des raies spectrales en rayon X (S K-L_{2,3}) est utilisée dans la présente Norme internationale, la notation Siegbahn correspondante (S-K α) étant progressivement abandonnée.

Lorsque la technique de la matrice chimiquement proche n'est pas utilisée et que le rapport C:H en masse de l'échantillon soumis à essai est connu ou peut être déterminé, l'exactitude peut être améliorée au moyen de l'Équation (A.1) (voir A.2.3) pour corriger le résultat en fonction du rapport C:H en masse des solutions d'étalonnage, c'est-à-dire de l'huile de dilution de référence (voir 4.1).

Certains instruments permettent d'effectuer une correction de la matrice à partir de l'appareil; des notes concernant l'utilisation de cette approche de compensation des effets de la matrice dans l'échantillon sont données en A.3 pour information.

La présente Norme internationale est fondée sur la méthode d'essai IP PM DU^[3] développée par l'Energy Institute.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 13032:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e2ec124c-68c3-4b7a-ace4-311a30d8e5c3/iso-13032-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e2ec124c-68c3-4b7a-ace4-311a30d8e5c3/iso-13032-2012>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 13032:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e2ec124c-68c3-4b7a-ace4-311a30d8e5c3/iso-13032-2012>

Produits pétroliers — Détermination de la teneur en soufre en faible concentration dans les carburants pour automobiles — Méthode spectrométrique de fluorescence de rayons X dispersive en énergie

AVERTISSEMENT — L'utilisation de la présente Norme internationale peut impliquer des matériaux, des opérations et un équipement dangereux. La présente Norme internationale ne prétend pas traiter tous les problèmes de sécurité associés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de la présente Norme internationale d'établir des pratiques appropriées de sécurité et de santé et de déterminer l'applicabilité de limitations réglementaires avant son utilisation.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode d'essai par fluorescence de rayons X dispersive en énergie (FXDE) pour le dosage du soufre dans l'essence pour automobiles contenant jusqu'à 3,7 % (*m/m*) d'oxygène [y compris celle contenant de l'éthanol jusqu'à 10 % (*V/V*)], et dans les carburants diesels [y compris ceux contenant jusqu'à 10 % (*V/V*) d'esters méthyliques d'acide gras (EMAG)] ayant des teneurs en soufre comprises entre 8 mg/kg et 50 mg/kg.

D'autres produits peuvent être analysés et d'autres teneurs en soufre peuvent être déterminées suivant cette méthode; cependant, il n'a pas été établi de données de fidélité pour des produits autres que les carburants pour automobiles et pour des résultats en dehors du domaine spécifié pour la présente Norme internationale.

En raison de recouvrements spectraux, la présente Norme internationale n'est pas applicable à l'essence pour automobiles contenant du plomb, ni à l'essence contenant un substitut de plomb dont la teneur en plomb est supérieure à 8 mg/kg, ni aux produits et charges contenant du plomb, du silicium, du phosphore, du calcium, du potassium ou des halogénures à des concentrations qui dépassent le dixième de la teneur en soufre mesurée, ou plus de 10 mg/kg, en choisissant la plus grande de ces valeurs.

NOTE Pour les besoins de la présente Norme internationale, les expressions «% (*m/m*)» et «% (*V/V*)» sont utilisées pour désigner respectivement la fraction massique, μ , et la fraction volumique, φ , d'un produit.

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 (y compris les éventuels amendements) s'applique.

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

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

3 Principe

La prise d'essai, introduite dans une cellule de mesure munie d'une fenêtre transparente aux rayons X, est placée dans un faisceau de radiations d'excitation issu d'un tube à rayons X. L'intensité de la radiation caractéristique, la raie K-L_{2,3} du soufre, est mesurée, et le nombre de coups accumulés est reporté sur une courbe d'étalonnage construite avec des produits étalons de soufre dont les teneurs couvrent celles mesurées.

NOTE La radiation d'excitation peut être directe ou indirecte par l'intermédiaire d'une cible polarisante ou secondaire.

4 Réactifs et autres produits

4.1 Huile de dilution

L'huile de dilution de référence est de l'huile blanche (huile paraffinique légère) de haute pureté, avec une teneur en soufre maximale de 0,5 mg/kg. Cependant, si un seul type de matrice est soumis à l'analyse (par exemple une essence pour automobiles), l'exactitude des résultats peut être améliorée en utilisant un solvant de dilution chimiquement proche de la matrice. Il est souhaitable que les teneurs en composés aromatiques et en oxygène de ces solvants correspondent à peu près à celles du produit soumis à l'analyse, et qu'ils soient de haute pureté avec une teneur en soufre inférieure à 0,5 mg/kg.

NOTE 1 Parmi les composés qui conviennent pour réaliser le solvant de dilution chimiquement proche de la matrice, se trouvent le *n*-heptane, le 2,2,4-triméthylpentane, le toluène, les xylènes, l'éthanol, le méthyl-tert-butyl éther (méthyl tertio-butyl éther, MTBE), l'éthyl-tert-butyl éther (éthyl tertio-butyl éther, ETBE), et le tert-amyl-méthyl éther (tertio-amyl méthyl éther, TAME).

NOTE 2 Pour l'analyse des carburants diesels contenant de l'EMAG, l'exactitude des résultats peut être améliorée en utilisant de l'huile blanche contenant des EMAG comme solvant de dilution chimiquement proche de la matrice.

4.2 Composés soufrés

4.2.1 Généralités

Pour préparer les étalons primaires, il faut utiliser des composés soufrés de teneur en soufre connue. Les composés donnés de 4.2.2 à 4.2.5 conviennent, et leurs teneurs nominales en soufre sont données. Lorsque la pureté de ces composés est inférieure à 99 % (*m/m*), il faut connaître la nature et la concentration de toutes les impuretés, ou il faut utiliser à la place des produits de référence certifiés (MRC).

4.2.2 **Dibenzothiophène (DBT)**, avec une teneur en soufre nominale de 17,399 % (*m/m*).

4.2.3 **Di-*n*-butyle sulfure (DBS)**, avec une teneur en soufre nominale de 21,915 % (*m/m*).

4.2.4 **Thionaphtène (Benzothiophène) (TNA)**, avec une teneur en soufre nominale de 23,890 % (*m/m*).

4.2.5 **Di-*n*-butyle disulfure (DBDS)**, avec une teneur en soufre nominale de 35,950 % (*m/m*).

4.3 Produits de référence (MRC)

Les MRC de concentrations variables en soufre, proposés par les fournisseurs accrédités comme solutions d'étalonnage, sont des alternatives possibles à la liste des composés cités de 4.2.2 à 4.2.5.

4.4 Échantillons de contrôle

Échantillons stables représentatifs des produits à analyser, ayant une teneur en soufre contrôlée périodiquement par la présente méthode d'essai ou disponibles commercialement avec une valeur certifiée. S'assurer avant utilisation que la date de validité de ce produit n'est pas dépassée.

5 Appareillage

5.1 Analyseur de fluorescence de rayons X dispersive en énergie

5.1.1 Caractéristiques de performance

Pour une solution étalon de soufre de 10 mg/kg (voir 8.3), l'instrument doit pouvoir avoir les caractéristiques de performance suivantes:

$$(R_s - R_b) / \sqrt{R_b} \geq 1,3 \quad (1)$$

et

$$C_V(R_s) < 5 \% \quad (2)$$

où

R_s est le taux de comptage brut (coups par seconde) pour la plage de soufre concernée, pour un produit étalon de soufre de 10 mg/kg;

R_b est le taux de comptage brut (coups par seconde) pour la même plage, pour un blanc [huile de dilution (4.1)];

C_V est le coefficient de variation (écart-type relatif) fondé sur 10 mesurages individuels de solution étalon.

La solution étalon de 10 mg/kg de soufre doit être un MRC (voir 4.3) ou être préparée à partir d'un des composés listés de 4.2.2 à 4.2.5 selon le mode opératoire décrit dans l'Article 8.

5.1.2 Source d'excitation de rayons X, avec un flux significatif pour des rayons X d'énergie supérieure à 2,5 keV.

Pour les détecteurs de rayons X ayant une résolution supérieure à 200 eV à 2,3 keV, toutes les raies de rayons X provenant de l'anode du tube de rayons X doivent avoir une énergie supérieure à 3,3 keV pour réduire au minimum la variation du bruit de fond due à la diffusion des raies de l'anode du tube de rayons X.

5.1.3 Cellule de mesure amovible, autorisant une profondeur d'échantillon d'au moins 5 mm et pourvue d'un film transparent aux rayons X à usage unique.

NOTE Le film transparent est normalement fait de polyester ou de polycarbonate, avec une épaisseur entre 2 µm et 6 µm. Il est préférable de choisir un film de polyester, car les échantillons à très forte teneur en composés aromatiques peuvent dissoudre les films de polycarbonate. Il est possible que certains types de film contiennent des traces de silicium, calcium et soufre. Mais leurs effets sont en général neutralisés si les échantillons et les étalons sont analysés avec des films du même lot. Il est important, pour éviter les biais, que les analyses des échantillons, des étalons et des blancs soient effectuées avec des films provenant du même lot.

5.1.4 Détecteur de rayons X, dont la résolution n'excède pas 800 eV à 2,3 keV.

5.1.5 Moyens de discrimination, entre la raie K-L_{2,3} caractéristique du soufre et les autres raies de plus fortes énergies (par exemple des filtres, si nécessaire).

5.1.6 Électronique de conditionnement du signal et de traitement des données, comprenant au minimum les fonctions de comptage d'impulsions et une plage d'énergie pour le pic S.

5.2 Balance analytique, capable de peser avec une exactitude de lecture d'au moins 0,1 mg.

5.3 Mélangeur, agitateur magnétique avec des barreaux aimantés garnis de PTFE (polytétrafluoréthylène).

5.4 **Fioles jauges**, de 100 ml de capacité, à col étroit, coniques et faites de verre borosilicaté.

6 Échantillonnage et manipulation des échantillons

6.1 Sauf avis contraire dans les spécifications d'usage, l'échantillonnage doit être réalisé conformément à l'ISO 3170 ou à l'ISO 3171.

6.2 Stocker dans un réfrigérateur (qui ne produit pas d'étincelles) les échantillons qui contiennent des fractions légères (par exemple les essences pour automobiles ou les naphthas).

6.3 Mélanger les échantillons par agitation manuelle légère avant de prélever la prise d'essai.

6.4 Laisser les prises d'essai s'équilibrer à la température ambiante avant de les analyser.

NOTE Des recommandations supplémentaires de manipulation des échantillons sont données dans l'IP 558 (ASTM D7343)^[4].

7 Préparation de l'appareillage

7.1 Analyseur

7.1.1 Régler l'analyseur (5.1) selon les instructions du fabricant. Dans la mesure du possible, l'appareil doit être continuellement allumé afin de maintenir une stabilité optimale.

7.1.2 Si nécessaire, purger le système optique à l'hélium (de pureté 99 %) en respectant les instructions du fabricant sur la durée minimale de balayage pour assurer la stabilité des mesurages.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e2ec124c-68c3-4b7a-ace4-311a30d8e5c3/iso-13032-2012>

7.2 Cellules de mesure

Il est recommandé d'utiliser des cellules de mesure jetables. Si l'on n'utilise pas de cellules de mesure jetables, laver soigneusement les cellules de mesure avec un solvant approprié et les sécher avant de les utiliser.

Ne pas réutiliser les cellules jetables.

Utiliser le même lot de film de fenêtre pour chaque série de vérification et d'analyse d'échantillons (voir la Note en 5.1.3).

Veiller rigoureusement à manipuler le moins possible le film des fenêtres. Suivre les indications données dans l'Annexe B.

NOTE Des différences d'épaisseur de film entre les lots ou la présence d'empreintes digitales, même partielles, suffisent à affecter les résultats.

8 Étalonnage

8.1 Généralités

Pour préparer les deux solutions primaires, utiliser soit des MRC (4.3) soit des étalons primaires préparés à partir des composés soufrés, listés de 4.2.2 à 4.2.5, dissous dans l'huile de dilution (4.1). L'utilisateur doit toujours valider l'étalonnage avec des MRC dont les matrices sont chimiquement proches des échantillons.

NOTE Des recommandations sur le choix des huiles de dilution sont fournies dans l'Annexe A. L'exactitude peut être améliorée en utilisant la correction de la matrice à partir de l'appareil recommandée par le fabricant (voir l'Annexe A). Pour cette méthode, voir les corrections recommandées par le fabricant.

8.2 Préparation des étalons primaires

8.2.1 Préparer deux étalons primaires de teneurs en soufre de 500 mg/kg et de 1 000 mg/kg approximativement.

8.2.2 Peser, à 0,1 mg près, la quantité appropriée de composé soufré, parmi ceux listés de 4.2.2 à 4.2.5, ou de MRC (4.3) (voir Tableau 1) dans une fiole jaugée (5.4) et ajouter la quantité appropriée d'huile de dilution (4.1), pesée à 0,1 mg près.

Mélanger soigneusement à température ambiante le contenu de la fiole jaugée, en utilisant le mélangeur (5.3).

Composition des étalons primaires fondée sur la teneur en soufre nominale

Teneur approximative en soufre mg/kg	Huile blanche g	DBT ^a g	DBS ^b g	TNA ^c g
1 000	50,0	0,29	0,23	0,21
500	50,0	0,144	0,114	0,105
^a Voir 4.2.2. ^b Voir 4.2.3. ^c Voir 4.2.4.				

8.2.3 Calculer la teneur en soufre, S , en milligrammes par kilogramme, à une décimale, à partir des quantités utilisées d'huile de dilution et de composé soufré, de la manière suivante:

$$S = 10\,000 \times \frac{(m_s c_s + m_d c_d)}{(m_s + m_d)} \quad (3)$$

où

m_s est la masse de composé soufré, exprimée en grammes (g);

c_s est la teneur en soufre du composé soufré, exprimée en pourcentage en masse [% (m/m)];

c_d est la teneur en soufre de l'huile de dilution, exprimée en pourcentage en masse [% (m/m)];

m_d est la masse de l'huile de dilution, exprimée en grammes (g).

8.2.4 Stocker les étalons primaires dans des récipients en verre hermétiquement fermés et placés dans un endroit sombre et frais, de préférence dans un réfrigérateur. Avant de les utiliser, contrôler qu'il ne s'est pas produit une séparation de phase ou une décoloration, les agiter vigoureusement et les laisser reposer pour permettre l'élimination des bulles d'air. Rejeter tout étalon qui aurait des sédiments ou qui présenterait une séparation de phase ou une décoloration.

NOTE Des essais de stabilité ont démontré que les étalons primaires sont stables jusqu'à six mois lorsqu'ils sont stockés dans un réfrigérateur.

8.3 Solutions d'étalonnage

8.3.1 Préparer des solutions d'étalonnage avec des concentrations nominales telles qu'indiquées dans le Tableau 2, à partir des étalons primaires (8.2) dans l'huile de dilution (4.1) choisie, et calculer la teneur exacte en soufre de ces solutions, S_x , en milligrammes par kilogramme, comme suit.