



**Norme  
internationale**

**ISO 13032**

**Produits pétroliers et connexes —  
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 and related products — Determination of low  
concentration of sulfur in automotive fuels — Energy-dispersive  
X-ray fluorescence spectrometric method*

**Deuxième édition  
2024-08**

iTeh Standards  
(<https://standards.iteh.ai>)  
Document Preview

[ISO 13032:2024](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/4e9a4094-82f8-4ac3-a256-f19dfc02764c/iso-13032-2024)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/4e9a4094-82f8-4ac3-a256-f19dfc02764c/iso-13032-2024>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2024

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8  
CH-1214 Vernier, Genève  
Tél.: +41 22 749 01 11  
E-mail: [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web: [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

<b>Sommaire</b>	Page
<b>Avant-propos</b> .....	<b>iv</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>v</b>
<b>1 Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3 Termes et définitions</b> .....	<b>1</b>
<b>4 Principe</b> .....	<b>2</b>
<b>5 Réactifs et matériaux</b> .....	<b>2</b>
5.1 Huile de dilution .....	2
5.2 Composés soufrés .....	2
5.3 Matériaux de référence .....	3
5.4 Échantillons de contrôle .....	3
<b>6 Appareillage</b> .....	<b>3</b>
<b>7 Échantillonnage et manipulation des échantillons</b> .....	<b>4</b>
<b>8 Préparation de l'appareillage</b> .....	<b>4</b>
8.1 Analyseur .....	4
8.2 Cellules de mesure .....	5
<b>9 Étalonnage</b> .....	<b>5</b>
9.1 Généralités .....	5
9.2 Préparation des solutions d'étalons primaires .....	5
9.3 Solutions d'étalonnage .....	6
9.4 Procédure d'étalonnage .....	7
<b>10 Mode opératoire</b> .....	<b>8</b>
<b>11 Calculs</b> .....	<b>9</b>
<b>12 Expression des résultats</b> .....	<b>9</b>
<b>13 Fidélité</b> .....	<b>9</b>
13.1 Généralités .....	9
13.2 Répétabilité, $r$ .....	9
13.3 Reproductibilité, $R$ .....	9
<b>14 Rapport d'essai</b> .....	<b>10</b>
<b>Annexe A (informative) Effets de matrice</b> .....	<b>11</b>
<b>Annexe B (normative) Indications pour mesurer les faibles concentrations en soufre</b> .....	<b>13</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>15</b>

## 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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier, de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

L'ISO attire l'attention sur le fait que la mise en application du présent document peut entraîner l'utilisation d'un ou de plusieurs brevets. L'ISO ne prend pas position quant à la preuve, à la validité et à l'applicabilité de tout droit de brevet revendiqué à cet égard. À la date de publication du présent document, l'ISO n'avait pas reçu notification qu'un ou plusieurs brevets pouvaient être nécessaires à sa mise en application. Toutefois, il y a lieu d'avertir les responsables de la mise en application du présent document que des informations plus récentes sont susceptibles de figurer dans la base de données de brevets, disponible à l'adresse [www.iso.org/brevets](http://www.iso.org/brevets). L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié tout ou partie de tels droits de propriété.

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir [www.iso.org/avant-propos](http://www.iso.org/avant-propos).

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et produits connexes, combustibles et lubrifiants d'origine synthétique ou biologique*, sous-comité SC 4, *Classifications et spécifications*, en collaboration avec le comité technique CEN/TC 19, *Carburants et combustibles gazeux et liquides, lubrifiants et produits connexes, d'origine pétrolière, synthétique et biologique*, du Comité européen de normalisation (CEN) conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 13032:2012), qui a fait l'objet d'une révision technique.

Les principales modifications sont les suivantes:

- extension du domaine d'application aux gazoles paraffiniques et aux esters méthyliques d'acide gras purs (EMAG);
- mise à jour des données de fidélité ainsi que de la plage de concentration qui sont basées sur les résultats d'une nouvelle étude interlaboratoires pour les carburants de type essence et gazole, et les échantillons de type EMAG.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse [www.iso.org/fr/members.html](http://www.iso.org/fr/members.html).

## Introduction

Le présent document est spécialement orienté vers la partie basse du domaine de concentrations couvert par l'ISO 20847. En sélectionnant les types d'appareil, il est possible d'améliorer le rapport signal sur bruit de la raie d'émission K-L<sub>2,3</sub> du soufre. Une connaissance de la composition générale de l'échantillon pour analyse permet avantageusement d'obtenir de meilleurs résultats.

NOTE La notation IUCPA des raies de rayons X (S K-L<sub>2,3</sub>) est utilisée dans le présent document; la notation de Siegbahn correspondante (S K $\alpha$  ou  $\Sigma$  K $\alpha_{1,2}$ ) est progressivement abandonnée.

iTeh Standards  
(<https://standards.iteh.ai>)  
Document Preview

[ISO 13032:2024](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/4e9a4094-82f8-4ac3-a256-f19dfc02764c/iso-13032-2024)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/4e9a4094-82f8-4ac3-a256-f19dfc02764c/iso-13032-2024>



# Produits pétroliers et connexes — 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 du présent document peut impliquer des matériaux, des opérations et un équipement dangereux. Le présent document ne prétend pas traiter tous les problèmes de sécurité associés à son utilisation. Il incombe aux utilisateurs du présent document de prendre les mesures appropriées pour garantir la sécurité et la santé du personnel avant l'application du document, et de satisfaire aux autres exigences applicables à cette fin.

## 1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode d'essai par fluorescence de rayons X dispersive en énergie (FXDE) pour le dosage du soufre dans les carburants automobiles. Le présent document est applicable:

- à l'essence pour automobiles contenant jusqu'à 3,7 % en masse d'oxygène [y compris celle contenant de l'éthanol jusqu'à 10 % en volume] et ayant une teneur en soufre comprise entre 6,9 mg/kg et 56,7 mg/kg,
- aux gazoles, y compris ceux contenant jusqu'à 30 % en volume d'esters méthyliques d'acide gras (EMAG), aux gazoles paraffiniques, et aux EMAG purs ayant des teneurs en soufre comprises entre 5,0 mg/kg et 60,2 mg/kg.

La teneur en soufre dans d'autres produits peut être déterminée suivant la méthode d'essai spécifiée dans le présent document; 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 le présent document.

En raison de recouvrements spectraux, le présent document n'est pas applicable à l'essence pour automobiles contenant du plomb, ni à l'essence contenant du plomb à une teneur 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.

## 2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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, *Produits pétroliers liquides — Échantillonnage manuel*

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

## 3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: disponible à l'adresse <https://www.electropedia.org/>

## 4 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<sub>2,3</sub> du soufre, est mesurée. Le nombre de coups accumulés dans un temps donné ou un taux de comptage est reporté sur une courbe d'étalonnage construite avec des solutions de 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.

## 5 Réactifs et matériaux

### 5.1 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), la précision des résultats peut être améliorée en utilisant un solvant de dilution chimiquement proche de la matrice. Il convient 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.

Pour l'analyse des EMAG, la teneur en oxygène doit être ajustée à la matrice de l'échantillon. L'utilisation d'un mélange d'huile blanche et d'oléate de méthyle (voir 5.2.6) ou d'acide organique (voir 5.2.7) est recommandée comme huile de dilution.

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 diesel contenant de l'EMAG, la précision des résultats peut être améliorée par l'utilisation d'une matrice appariée composée d'un mélange d'huile blanche et d'oléate de méthyle (voir 5.2.6) ou d'acide organique, afin d'ajuster la teneur en oxygène et la matrice de l'échantillon.

### 5.2 Composés soufrés

**5.2.1 Composés soufrés de teneur en soufre connue.** Ils doivent être utilisés pour préparer les étalons primaires. Les composés donnés de 5.2.2 à 5.2.5 conviennent, et leurs teneurs nominales en soufre sont données. Lorsque la pureté de ces composés est inférieure à 99 % en masse, il faut connaître la nature et la concentration de toutes les impuretés, ou il faut utiliser à la place des matériaux de référence certifiés (MRCs) (5.3).

**5.2.2 Dibenzothiophène (DBT),** avec une teneur en soufre nominale de 17,399 % en masse.

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

**5.2.4 Thionaphtène (Benzothiophène) (TNA),** avec une teneur en soufre nominale de 23,890 % en masse.

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

**5.2.6 Oléate de méthyle,** à utiliser comme solution de blanc avec une teneur en soufre inférieure à 1 mg/kg lors de l'analyse des EMAG. Vérifier la solution de blanc avant de l'utiliser avec le spectromètre (6.1). Un signal correspondant au soufre ne doit pas être détectable (c'est-à-dire que l'intensité doit être



inférieure à l'intensité équivalente à 1 mg/kg). D'autres solutions de blanc contenant de l'oxygène et sans soufre, telles que l'octanol, peuvent également être utilisées. L'oléate de méthyle peut également être utilisé en combinaison avec l'huile blanche pour constituer une base adaptée à la matrice des carburants diesel contenant des EMAG.

**5.2.7 Acide organique**, à utiliser comme solution de blanc avec une teneur en soufre inférieure à 1 mg/kg lors de l'analyse des EMAG. Vérifier la solution de blanc avant de l'utiliser avec le spectromètre (6.1). Un signal correspondant au soufre ne doit pas être détectable (c'est-à-dire que l'intensité doit être inférieure à l'intensité équivalente à 1 mg/kg). D'autres solutions de blanc contenant de l'oxygène et sans soufre, telles que l'octanol, peuvent également être utilisées. L'acide organique peut également être utilisé en combinaison avec l'huile blanche pour obtenir une base adaptée à la matrice pour les carburants diesel contenant des EMAG.

### 5.3 Matériaux de référence

Les matériaux de référence certifiés (MRCs) de concentrations variables en soufre, provenant de fournisseurs respectant l'ISO 17034, sont des solutions d'étalonnage alternatives possibles aux solutions d'étalonnage basées sur les composés listés de 5.2.2 à 5.2.5.

### 5.4 Échantillons de contrôle

Les échantillons de contrôle sont des échantillons stables représentatifs des produits à analyser, dont la teneur en soufre est contrôlée périodiquement par la présente méthode d'essai ou disponibles commercialement avec une valeur certifiée. Avant l'utilisation, s'assurer que la date de validité de ce produit n'est pas dépassée.

## 6 Appareillage

**6.1 Analyseur de fluorescence de rayons X dispersive en énergie**, avec les caractéristiques de performance suivantes:

- a) Pour une solution étalon de soufre de 10 mg/kg (voir 9.3), l'instrument doit être capable d'atteindre les caractéristiques de performance décrites par les Formules (1) et (2):

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

et

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

où

$R_s$  est le taux de comptage brut (exprimé en 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 (exprimé en coups par seconde) pour la même plage, pour un blanc [huile de dilution (5.1, 5.2.6, 5.2.7 ou un mélange de 5.2.6 ou 5.2.7 avec 5.1)];

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

NOTE Le terme «écart-type relatif» est remplacé par le terme «coefficient de variation».

La solution étalon de 10 mg/kg de soufre doit être un MRC (voir 5.3) ou doit être préparée à partir d'un des composés listés de 5.2.2 à 5.2.7 selon le mode opératoire décrit dans l'Article 9.

- b) 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.

- c) Cellule de mesure amovible, autorisant une profondeur d'échantillon d'au moins 5 mm et pourvue d'un film mince transparent aux rayons X à usage unique. Il est important que les échantillons, les étalons, les échantillons de contrôle et les blancs soient mesurés en utilisant le même lot de film pour éviter tout biais.
- d) Film transparent aux rayons X.

C'est un film mince qui doit posséder la combinaison nécessaire de consistance et de propriétés chimiques et physiques. Il est généralement constitué de polypropylène, de polyester, de polycarbonate ou d'autres matériaux d'une épaisseur comprise entre 2 µm et 6 µm. Les aromatiques peuvent dissoudre les films en polycarbonate ou en polypropylène. Il est donc préférable de choisir des films en polyesters ou autres matériaux chimiquement résistants. Certains types de films peuvent contenir des traces de silicium, de calcium et de soufre. Toutefois, ces effets sont normalement annulés lorsque les échantillons et les étalons sont analysés avec le même lot de film.

- e) Détecteur de rayons X, dont la résolution n'excède pas 800 eV à 2,3 keV.
- f) Moyens de discrimination, entre la raie K-L<sub>2,3</sub> caractéristique du soufre et les autres raies de plus fortes énergies, par exemple des filtres, si nécessaire.
- g) 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.

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

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

**6.4 Fioles jaugées**, à col étroit, coniques et en verre borosilicaté. Joint et bouchon compatibles avec la matrice, dimensionnés de manière à ce que l'espace de tête soit minimal.

## 7 Échantillonnage et manipulation des échantillons

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/4e9a4094-82f8-4ac3-a256-f19dfc02764c/iso-13032-2024>

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

**7.2** Stocker dans un réfrigérateur (qui ne produit pas d'étincelles) les échantillons qui contiennent des fractions légères.

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

**7.4** 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<sup>[4]</sup> et ASTM D7343<sup>[5]</sup>.

## 8 Préparation de l'appareillage

### 8.1 Analyseur

**8.1.1** Régler l'analyseur (6.1) selon les instructions du fabricant. Dans la mesure du possible, l'appareil doit être continuellement allumé afin de maintenir une stabilité optimale.