

ISO TC 28/SC N

Date: 2001-04-26

ISO/CD 20846

Secrétariat: API/ANSI

Produits pétroliers — Détermination de la teneur en soufre total des produits pétroliers liquides — Méthode par fluorescence ultra-violette

Petroleum products — Determination of total sulfur content of liquid petroleum products — Ultraviolet fluorescence method

Avertissement

Ce document n'est pas une Norme internationale de l'ISO. Il est distribué pour examen et observations. Il est susceptible de modification sans préavis et ne peut être cité comme Norme internationale.

Les récipiendaires du présent document sont invités à présenter, avec leurs observations, notification des droits de propriété dont ils auraient éventuellement connaissance et à fournir une documentation explicative.

Type du document: Norme internationale
Sous-type du document:
Stade du document: (30) Comité
Langue du document: F

Notice de droits d'auteur

Ce document de l'ISO est un projet de travail ou un projet de comité qui est protégé par les droits d'auteur de l'ISO. Si la reproduction de projets de travail ou de projets de comité sous quelque forme que ce soit à l'usage de participants au processus d'élaboration des normes de l'ISO est permise sans autorisation préalable de l'ISO, ni ce document, ni un extrait quel qu'il soit, de ce document ne peut être reproduit, enregistré ou transmis sous quelque forme que ce soit à toute autre fin sans autorisation écrite préalable de l'ISO.

Les demandes d'autorisation de reproduction de ce document à des fins de vente doivent être envoyées à l'adresse ci-après, ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur :

*Copyright Manager
ANSI
25 West 43rd Street
New York, NY 10036
USA
Tel: +1 212 642 4900
E-mail: info@ansi.org*

Toute reproduction à des fins de vente est soumise au paiement de droits ou à un contrat de licence.

Les contrevenants pourront être poursuivis.

Sommaire

Avant-propos.....	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	2
4 Produits et réactifs	2
4.1 Gaz inerte	2
4.2 Oxygène	2
4.3 Solvant	2
4.3.1 Généralités	2
4.3.2 Toluène	2
4.3.3 Isooctane	2
4.4 Composés soufrés	2
4.5 Solution mère	3
4.6 Solutions d'étalonnage	3
4.7 Echantillons de contrôle	3
4.8 Laine de quartz	3
5 Appareillage	3
6 Echantillonnage	4
7 Montage de l'appareillage	5
8 Vérification et étalonnage de l'appareil	5
8.1 Étalonnage multi-points	5
8.2 Étalonnage mono-point	6
8.3 Vérification	7
9 Mode opératoire	7
10 Calculs	8
10.1 Cas de l'étalonnage multi-points	8
10.2 Cas de l'étalonnage mono-point	8
11 Expression des résultats	9
12 Fidélité	9
12.1 Généralités	9
12.2 Répétabilité, r	9
12.3 Reproductibilité, R	10
13 Rapport d'essai	10
Bibliographie	11

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/du présent 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 20846 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

Introduction

Produits pétroliers — Détermination de la teneur en soufre total des produits pétroliers liquides — Méthode par fluorescence ultra-violette

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 prescrit une méthode de détermination de la teneur en soufre total des produits pétroliers liquides dont le point d'ébullition est compris entre 25 °C et 400 °C avec une viscosité située entre 0,2 mm²/s et 10 mm²/s, à température ambiante. Cette méthode s'applique aux naphthas, aux carburants automobiles y compris ceux qui contiennent des composés oxygénés, aux kérozènes et aux gazoles dont la teneur en soufre total est comprise entre 1 mg/kg et 500 mg/kg environ. Les halogènes, à des concentrations supérieures à 3500 mg/kg, interfèrent.

NOTE 1 Certains catalyseurs utilisés dans le raffinage chimique et pétrolier peuvent être pollués par des traces de soufre.

NOTE 2 Cette méthode peut être utilisée pour déterminer la teneur en soufre des charges et peut aussi être utilisée pour contrôler la teneur en soufre des produits finis.

NOTE 3 Pour les besoins de la présente Norme internationale, l'expression "% (m/m)" est utilisée pour désigner les fractions massiques d'un produit.

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 91-1:1992, *Tables de mesure du pétrole — Partie 1: Tables basées sur les températures de référence de 15 degrés C et 60 degrés F.*

ISO 1042:1983, *Verrerie de laboratoire — Fiole jaugée à un trait.*

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

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

ISO 3675:1998, *Pétrole brut et produits pétroliers liquides — Détermination en laboratoire de la masse volumique — Méthode à l'aréomètre.*

ISO 12185:1996, *Pétrole brut et produits pétroliers — Détermination de la masse volumique — Méthode du tube en U oscillant.*

3 Principe

Un échantillon d'hydrocarbure est injecté directement. L'échantillon entre dans un tube de combustion à haute température (1000 °C à 1100 °C) où le soufre est oxydé en dioxyde de soufre (SO₂) dans une atmosphère riche en oxygène. L'eau produite lors de la combustion de l'échantillon est extraite et les gaz de combustion de l'échantillon sont ensuite exposés aux rayonnements d'une lampe ultra-violette (UV). Le SO₂ absorbe l'énergie dégagée par le rayonnement UV et passe ainsi à l'état de dioxyde de soufre excité (SO₂*). La fluorescence émise lors du retour à l'état fondamental du SO₂* excité, est détectée par un tube photo-multiplieur et le signal obtenu représente une mesure de la teneur en soufre présent dans l'échantillon.

AVERTISSEMENT — L'exposition à des quantités excessives de rayonnements UV nuit à la santé. L'opérateur doit éviter de s'exposer (en particulier les yeux), non seulement à la lumière directe des UV mais aussi aux radiations secondaires et résiduelles qui pourraient subsister.

4 Produits et réactifs

4.1 Gaz inerte, argon ou hélium, avec une pureté minimale de 99,998 %.

4.2 Oxygène, avec une pureté minimale de 99,75 %.

AVERTISSEMENT — Accélère vigoureusement la combustion.

4.3 Solvant

4.3.1 Généralités

Utiliser soit un des solvants définis en 4.3.2 ou 4.3.3, soit un autre solvant, de composition chimique proche de celle de l'échantillon à analyser.

Une correction due à la contribution du soufre apporté par le solvant est nécessaire, lors de la préparation des étalons et de la dilution des échantillons. Alternativement, l'utilisation d'un solvant dont la teneur en soufre est négligeable par rapport à celle contenue dans l'échantillon inconnu, rend la correction de blanc optionnelle.

4.3.2 Toluène, pour analyses.

4.3.3 Isooctane, pour analyses.

AVERTISSEMENT — Solvants inflammables.

4.4 Composés soufrés

4.4.1 Composés de pureté élevée, supérieure à 99 %, et connue avec précision. Des exemples sont données en 4.4.1.1 à 4.4.1.3.

NOTE Une correction due aux impuretés chimiques peut être nécessaire.

Les matériaux de référence certifiés (CRMs) proposés par des fournisseurs accrédités sont des alternatives possibles à la liste des composés cités de 4.4.1.1 à 4.4.1.3.

4.4.1.1 Dibenzothiophène (DBT), PM 184,26 avec une teneur en soufre nominale de 17,399 % (*m/m*).

4.4.1.2 Dibutyl sulfure (DBS), PM 146,29 avec une teneur en soufre nominale de 21,915 % (m/m).

4.4.1.3 Thionaphtène (Benzothiophène) (TNA), PM 134,20 une teneur en soufre nominale de 23,890 % (m/m).

4.5 Solution mère

Préparer une solution mère à environ 1000 mg/l de soufre, en pesant précisément la quantité appropriée de composé soufré (4.4). S'assurer d'une complète dissolution. Calculer la concentration exacte en soufre de la solution mère, à 1 mg/l près. Cette solution mère est utilisée pour la préparation des solutions d'étalonnage.

NOTE 1 La masse appropriée de composés soufrés décrite de 4.4.1 à 4.4.3 à ajouter à la fiole de 100 ml est de 0,574 8 g (DBT) ; de 0,465 3 g (DBS) et 0,418 6 g (TNA).

NOTE 2 Une solution mère à environ 1000 mg/kg de soufre peut aussi être préparée en pesant précisément la quantité appropriée de composé soufré et la quantité finale après ajout du solvant. Il convient de s'assurer que l'évaporation du solvant et/ou des composés soufrés ne causent pas d'erreurs de pesée.

NOTE 3 Lorsqu'elle est conservée à basse température, typiquement au réfrigérateur, la durée de validité de la solution mère, est d'environ trois mois.

4.6 Solutions d'étalonnage

Préparer les solutions d'étalonnage soit par dilution volumétrique (milligrammes par litre), soit par pesée (milligrammes par kilogramme) de la solution mère (4.5) dans le solvant choisi (4.3).

Calculer la teneur exacte en soufre de chaque solution d'étalonnage.

NOTE Les solutions d'étalonnage doivent être re préparées régulièrement en fonction de leur fréquence d'utilisation et de leur âge. Lorsqu'elles sont conservées à basse température au réfrigérateur, les solutions d'étalonnage dont la teneur en soufre est supérieure à 30 mg/kg (ou mg/l) ont une durée de validité d'un mois minimum. En dessous de cette teneur (30 mg/kg), la durée de validité doit être diminuée.

4.7 Echantillons de contrôle

Ces produits sont soit des échantillons stables représentatifs des matériaux à analyser, ayant une teneur en soufre contrôlée périodiquement par cette méthode d'essai, soit des produits proposés par un fournisseur avec une valeur certifiée. S'assurer avant l'utilisation, que la date de validité de ce produit n'est pas dépassée.

4.8 Laine de quartz

5 Appareillage

5.1 Four, consistant en un four électrique réglé à une température suffisante pour pyrolyser tous les échantillons et oxyder toutes les espèces soufrées en dioxyde de soufre (SO₂). Il peut être placé en position horizontale ou verticale.

5.2 Tube de combustion, en quartz, conçu pour permettre l'injection directe de l'échantillon dans la zone de pyrolyse. Le tube de combustion doit être équipé de guides sur les côtés, afin de permettre l'introduction de l'oxygène et du gaz vecteur. La zone d'oxydation doit être suffisamment large pour permettre une combustion complète de l'échantillon. Il peut être placé en position horizontale ou verticale.

5.3 Débitmètres, capables de maintenir une alimentation constante en oxygène et en gaz vecteur.

5.4 Sécheur, capable d'extraire la vapeur d'eau formée pendant la combustion, ceci avant la mesure par le détecteur (5.5).

5.5 Détecteur de fluorescence UV, un détecteur sélectif et quantitatif capable de mesurer le rayonnement de fluorescence du dioxyde de soufre, provoqué par le rayonnement UV.

5.6 Seringue de précision, capable de délivrer, avec précision, des quantités comprises entre 5 µl et 50 µl. Suivre les instructions du constructeur pour établir la longueur nécessaire de l'aiguille.

5.7 Système d'injection de l'échantillon, peut être soit vertical, soit horizontal. Il consiste en un système d'injection directe, capable de délivrer la quantité du produit à analyser dans le courant du gaz vecteur, afin d'amener l'échantillon dans la zone d'oxydation à une vitesse contrôlée et répétable. Il est nécessaire d'avoir un système de pousse-seringue qui permette l'introduction de l'échantillon, à une vitesse constante d'environ 1 µl/s maximum.

5.8 Balance, capable de peser précisément à 0,1 mg près.

5.9 Fioles volumétriques, des fioles volumétriques de classe A, conformes à l'ISO 1042, de capacités appropriées, comprenant 100 ml, pour la préparation de la solution mère, et des solutions d'étalonnage (4.6).

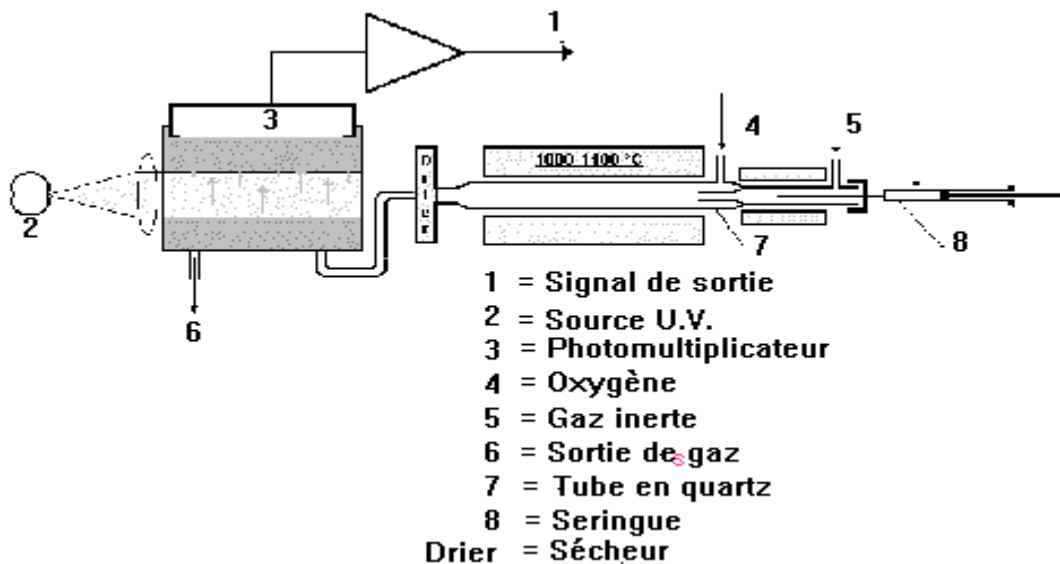


Figure 1 — Synopsis de l'appareil

6 Echantillonnage

6.1 Sauf avis contraire dans les prescriptions d'usage, l'échantillonnage doit être fait conformément à l'ISO 3170 ou l'ISO 3171, et/ou conformément aux exigences des normes nationales ou réglementations en vigueur s'appliquant à l'échantillonnage du produit soumis à l'essai. Afin de préserver les composés volatiles présents dans certains échantillons, conserver les échantillons à une température aussi basse que possible et ne pas les laisser à l'atmosphère plus longtemps qu'il n'est nécessaire.

Il convient d'analyser les échantillons aussi vite que possible après le prélèvement, afin d'éviter toute perte de soufre ou toute contamination due à une mise à découvert ou à un contact avec le récipient.

AVERTISSEMENT — Les échantillons prélevés à des températures inférieures à la température ambiante peuvent subir une dilatation et briser le récipient. Dans ce cas, ne pas remplir totalement le récipient ; laisser suffisamment d'air au-dessus de l'échantillon, pour lui permettre de se dilater.

6.2 Si le test n'est pas effectué rapidement, secouer vigoureusement le récipient avant de prélever un échantillon.

7 Montage de l'appareillage

7.1 Assembler l'appareillage et s'assurer de son étanchéité en suivant les consignes du constructeur.

7.2 Ajuster la pression et le débit de chaque gaz selon les instructions du constructeur.

7.3 Se référer aux données du constructeur pour fixer la température du four (5.1). Elle doit être suffisamment élevée pour permettre la pyrolyse de toutes les formes soufrées, généralement à 1100 °C pour un four à une zone de température ou 750 °C pour la pyrolyse, et 1000 °C à 1100 °C pour l'oxydation des produits de pyrolyse pour un four à deux zones de température.

7.4 Ajuster conformément aux instructions du constructeur, la sensibilité et la stabilité de la ligne de base de l'instrument. Etablir la procédure de correction de blanc selon les données du constructeur.

Il est nécessaire de s'assurer que le rayonnement UV est stable avant toute mesure.

NOTE Un temps de chauffe d'au moins 30 min de la lampe UV est généralement nécessaire avant utilisation.

8 Vérification et étalonnage de l'appareil

8.1 Etalonnage multi-points

8.1.1 Sélectionner une des courbes définies dans le Tableau 1. Préparer une série de solutions d'étalonnage en diluant la solution mère de manière à couvrir la gamme de mesures. Le nombre de solutions d'étalonnage utilisées pour la construction de la courbe d'étalonnage peut varier mais ne doit pas être inférieur à 4.

Tableau 1 — Solutions d'étalonnage

Courbe 1	Courbe 2	Courbe 3
Soufre en mg/l ou en mg/kg	Soufre en mg/l ou en mg/kg	Soufre en mg/l ou en mg/kg
0,5	5	50
2	25	150
5	50	350
10	100	500

8.1.2 Rincer la seringue (5.6) plusieurs fois avec la solution à analyser et s'assurer que le liquide dans la seringue ne contienne pas de bulles.

8.1.3 La quantité de prise d'essai (préconisée par le constructeur), doit être quantitativement mesurée selon une des techniques décrites en 8.1.3.1 et 8.1.3.2, avant son injection dans le tube de combustion.

NOTE L'injection d'une quantité d'échantillon identique et constante pour tous les produits à analyser dans une même gamme de mesure, permet des conditions de combustion homogènes.

8.1.3.1 Pour une mesure en volume, remplir la seringue jusqu'au niveau souhaité et retirer le piston, de sorte que de l'air soit aspiré et que la partie basse du ménisque atteigne 10 % de la capacité de la seringue. Noter le

volume du liquide dans la seringue. Après injection, retirer encore le piston, de sorte que la partie basse du ménisque atteigne 10 % de la capacité de la seringue. Noter le volume du liquide dans la seringue. La différence entre les deux lectures du volume représente le volume d'échantillon injecté (Principe de double lecture).

NOTE Un système d'échantillonnage et d'injection automatique peuvent être utilisés au lieu de la procédure d'injection manuelle précédemment décrite.

8.1.3.2 Pour une mesure en masse, peser l'ensemble seringue+aiguille après prélèvement de l'échantillon, puis de nouveau après injection, afin de déterminer la masse injectée.

NOTE La mesure en masse peut être plus précise que la mesure en volume pour les échantillons les moins volatiles, à condition d'utiliser une balance précise à $\pm 0,01$ mg.

8.1.4 Une fois que la quantité adéquate d'échantillon a été mesurée dans la seringue, injecter rapidement et quantitativement l'échantillon dans l'appareil.

Pour une injection directe, insérer soigneusement l'aiguille dans le tube (5.2) et positionner la seringue sur le pousse-seringue. Attendre un moment afin de brûler les résidus présents dans l'aiguille (blanc d'aiguille).

Une fois que la stabilité de la ligne de base a été retrouvée, démarrer rapidement l'analyse. Ne retirer la seringue qu'après retour du signal à la ligne de base.

8.1.5 Construire chaque courbe d'étalonnage au moyen d'une des techniques décrites de 8.1.5.1 à 8.1.5.2.

8.1.5.1 En cas de construction manuelle, mesurer 3 fois les solutions d'étalonnage et le blanc en utilisant la procédure décrite de 8.1.2 à 8.1.4. Soustraire à chaque réponse d'étalon la moyenne des réponses du blanc, puis calculer la moyenne des réponses de l'étalon ainsi corrigées. Construire une courbe représentant les moyennes des réponses pour chaque solution d'étalonnage (axes y) en fonction de la quantité (en nanogrammes) de soufre injecté (axes x). Il convient que cette courbe soit linéaire avec un facteur r de corrélation d'au moins 0,995 min.

8.1.5.2 Si l'appareil possède un processus d'étalonnage interne, mesurer les solutions d'étalonnage et le blanc trois fois, conformément à la procédure décrite de 8.1.2 à 8.1.4. Si une correction en blanc est nécessaire mais non prévue dans le processus (voir 4.3), corriger les réponses de l'analyseur en utilisant la réponse moyenne de chaque étalon telle qu'obtenue en 8.1.5. en fonction de la quantité de soufre (en nanogrammes). Il convient que cette courbe soit linéaire avec un facteur de corrélation d'au moins 0,995 min.

NOTE Pour la courbe 3 (Tableau 1), la correction de blanc peut être omise.

8.1.6 L'étalonnage de l'analyseur peut être réalisé en utilisant une courbe d'étalonnage différente que celle listée au tableau 1. Une bonne pratique consiste à construire une courbe d'étalonnage, de sorte que la teneur en soufre de l'échantillon à analyser soit située dans le milieu de la courbe d'étalonnage.

8.2 Etalonnage mono-point

8.2.1 Préparer une solution d'étalonnage avec une teneur en soufre proche de celle de l'échantillon à analyser (± 20 % maximum), en diluant la solution mère. Si nécessaire, la teneur en soufre de la solution d'étalonnage doit être corrigée par la teneur en soufre du solvant sélectionné.

NOTE Pour mesurer la teneur en soufre du solvant sélectionné, la méthode des ajouts dosés, appliquée au solvant, donne des résultats satisfaisants.

8.2.2 Prélever un volume de prise d'essai, préconisé par le constructeur. Réaliser au moins trois mesures sur la solution d'étalonnage, conformément à la procédure décrite de 8.1.2 à 8.1.4.

8.2.3 Calculer les facteurs d'étalonnage, K , en nombres de coups par nanogramme de soufre (coups/ng), comme ci-dessous :

$$K = \frac{A_c}{M_c \cdot S_{cg}}$$

ou

$$K = \frac{A_c}{V_c \cdot S_{cv}}$$

où

A_c Réponse, de la solution d'étalonnage, en nombre de coups ;

M_c Masse de solution d'étalonnage injectée, en milligrammes soit mesurée directement, soit calculée à partir du volume mesuré injecté et de la masse volumique, comme suit:

$$M = V \cdot D_c$$

D_c Masse volumique de la solution d'étalonnage à la température de mesure, en grammes par millilitre ;

V_c Volume de la solution d'étalonnage injecté, en microlitres ;

S_{cg} Teneur en soufre de la solution d'étalonnage, en milligrammes par kilogramme ;

S_{cv} Teneur en soufre de la solution d'étalonnage, en milligrammes par litre.

Calculer la moyenne des facteurs d'étalonnage ainsi obtenus et vérifier que l'écart type soit conforme à la tolérance attendue.

Le facteur d'étalonnage doit être établi chaque jour.

8.3 Vérification

8.3.1 Vérifier la validité de l'étalonnage avec un échantillon de contrôle, ayant une teneur en soufre connue, au début d'une série d'analyses et chaque fois que nécessaire lors d'une longue série d'analyses.

8.3.2 Comparer les résultats obtenus aux valeurs attendues compte tenu de l'intervalle de confiance associé à la valeur connue. On devra rechercher l'origine des causes des résultats hors limites.

9 Mode opératoire

9.1 Déterminer la masse volumique de l'échantillon à la température ambiante du laboratoire selon l'ISO 3675 ou l'ISO 12185.

Si la température lors de l'injection de l'échantillon est supérieure de 3°C par rapport à celle de la mesure de la masse volumique, ou si la valeur de la masse volumique utilisée correspond à une température de référence, l'ISO 91-1 peut être utilisée pour le calcul de la masse volumique à la température d'injection.

9.2 Estimer la teneur en soufre de l'échantillon. Si l'étalonnage multi-points est choisi, prélever une prise d'essai en s'assurant que la teneur en soufre se situe à l'intérieur de la courbe d'étalonnage choisie ; si l'étalonnage mono-point est retenu, s'assurer que la prise d'essai a une teneur en soufre proche de celle de la solution d'étalonnage (? 20 % maximum) utilisée. Si la teneur en soufre de l'échantillon est supérieure à celle de la ou des solutions d'étalonnage utilisées, préparer un sous-échantillon en diluant l'échantillon soit par volumétrie, soit par pesée à l'aide du solvant choisi.

9.3 Réaliser trois mesures sur l'échantillon, conformément à la procédure décrite de 8.1.2 à 8.1.4.

9.4 Examiner le tube à combustion et tous les éléments où les gaz de combustion ont circulé afin de contrôler la complète oxydation de la prise d'essai. Si des dépôts sont remarqués, suivre les procédures données en 9.4.1 et 9.4.2.

9.4.1 Si l'on observe du coke ou de la suie, nettoyer chaque élément selon les instructions du constructeur. Après nettoyage et/ou ajustement des paramètres, remonter l'appareil et vérifier les fuites. Vérifier la validité de l'étalonnage avant toute nouvelle analyse.

9.4.2 Réduire la quantité de la prise d'essai ou la vitesse d'injection ou les deux.

10 Calculs

10.1 Cas de l'étalonnage multi-points

Pour les analyseurs calibrés utilisant une courbe standard, calculer la teneur en soufre, S , de l'échantillon, en milligrammes par kilogramme (mg/kg), selon l'équation suivante :

$$S = \frac{A - Y}{M \cdot S_s \cdot F_g}$$

ou

$$S = \frac{A - Y}{V \cdot S_s \cdot F_v}$$

où

M Masse de prise d'essai injectée, en milligrammes, soit mesurée directement soit calculée à partir du volume mesuré injecté et de la masse volumique, comme suit :

$$M = V \cdot D$$

D Masse volumique de l'échantillon soumis à essai à la température de mesure, en grammes par millilitre ;

V Volume de la solution de l'échantillon d'essai, en microlitres ;

A Réponse de l'échantillon, en nombre de coups ;

S_s Pente de la courbe d'étalonnage, en coups par nanogramme de soufre ;

Y Ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage, en nombre de coups ;

F_g Facteur de dilution gravimétrique, masse d'échantillon/masse d'échantillon plus solvant, en grammes par gramme ;

F_v Facteur de dilution volumétrique, masse d'échantillon/volume d'échantillon plus solvant, en grammes par millilitre.

10.2 Cas de l'étalonnage mono-point

Calculer la teneur en soufre, S , de l'échantillon, en milligrammes par kilogramme (mg/kg), selon l'équation suivante :

$$S = \frac{A}{M \cdot K \cdot F_g}$$

ou

$$S = \frac{A}{V \cdot K \cdot F_v}$$

où

K Facteur d'étalonnage, en nombre de coups par nanogramme de soufre ;

M Masse de la prise d'essai injectée, en milligrammes, soit mesurée directement soit calculée à partir du volume mesuré injecté et de la masse volumique, comme suit :

$$M = V \cdot D$$

D Masse volumique de l'échantillon soumis à essai à la température de mesure, en grammes par millilitre ;

V Volume de la solution de l'échantillon d'essai, en microlitres ;

A Réponse de l'échantillon, en nombre de coups ;

F_g Facteur de dilution gravimétrique, masse d'échantillon/masse d'échantillon+solvant, en grammes par gramme ;

F_v Facteur de dilution volumétrique, masse d'échantillon/volume d'échantillon+solvant, en grammes par millilitre.

NOTE En cas de dilution d'un échantillon de faible teneur en soufre, le calcul prend en compte la contribution du soufre apporté par le solvant.

10.3 Calculer la moyenne de trois mesures de teneur en soufre, par échantillon.

11 Expression des résultats

Indiquer la teneur en soufre de l'échantillon en milligrammes par kilogramme (mg/kg), au 1 mg/kg près pour les teneurs supérieures à 10 mg/kg et à 0,1 mg/kg près pour les teneurs inférieures à 10 mg/kg.

12 Fidélité

12.1 Généralités

La fidélité, comme obtenues par examen statistique de résultats d'essais interlaboratoires réalisés conformément à l'ISO 4259 [1], sur 15 échantillons (8 essences et 7 gazoles), avec des teneurs en soufre de 5 mg/kg à 500 mg/kg, est donnée en 12.2 et 12.3.

12.2 Répétabilité, r

La différence entre deux résultats d'essais, obtenus par le même opérateur avec le même appareillage, dans des conditions opératoires identiques et sur un même produit, ne devrait pas, à long terme, en appliquant normalement et correctement la méthode d'essai, dépasser les valeurs suivantes plus d'une fois sur 20 :

Pour l'essence, $r = 0,0417 \cdot X \cdot 1$

Pour le gazole, $r = 0,0285 \cdot X \cdot 2$

où X est la moyenne des résultats comparés.

12.3 Reproductibilité, R

La différence entre deux résultats d'essai uniques et indépendants, obtenus par différents opérateurs travaillant dans des laboratoires différents sur des produits réputés identiques, ne devrait pas à long terme, en appliquant normalement et correctement la méthode d'essai, dépasser les valeurs suivantes plus d'une fois sur 20 :

Pour l'essence, $R \approx 0,1573 X \approx 2$

Pour le gazole, $R \approx 0,1088 X \approx 2$

où X est la moyenne des résultats comparés.

Des exemples de données de fidélité sont donnés dans le Tableau 2.

Tableau 2 — Répétabilité (r) et reproductibilité (R)

Teneur mg/kg	Répétabilité		Reproductibilité	
	Essence	Gazole	Essence	Gazole
10	1	2	4	3
30	2	3	7	5
50	3	3	10	7
100	5	5	18	13
350	16	12	57	40
500	22	16	81	56

13 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir au moins les informations suivantes :

- une référence à la présente Norme internationale ;
- le type et l'identification complète du produit soumis à l'essai ;
- le résultat de l'essai (voir article 11) ;
- tout écart par rapport au mode opératoire prescrit résultant d'un accord ou d'autres circonstances ;
- la date de l'essai.

Bibliographie

- [1] ISO 4259:1992, Produits pétroliers — Déterminations et application des valeurs de fidélité relatives aux méthodes d'essai.