
Produits pétroliers — Détermination de la teneur en soufre des carburants pour automobiles — Spectrométrie de fluorescence de rayons X dispersive en longueur d'onde

Petroleum products — Determination of sulfur content of automotive fuels — Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry
(standards.iteh.ai)

[ISO 20884:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23fa1c49-c239-4450-8f6b-2847c0493034/iso-20884-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23fa1c49-c239-4450-8f6b-2847c0493034/iso-20884-2011>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 20884:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23fa1c49-c239-4450-8f6b-2847c0493034/iso-20884-2011>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2011

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	1
4 Réactifs	2
5 Appareillage	2
6 Échantillonnage	3
7 Solutions d'étalonnage	3
8 Réglages	4
9 Étalonnage	4
10 Mode opératoire	6
11 Expression des résultats	6
12 Fidélité	7
13 Rapport d'essai	7
Annexe A (informative) Interférences et effets de matrice	8
Bibliographie	9

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 20884:2011
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23fa1c49-c239-4450-8f6b-2847c0493034/iso-20884-2011>

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 20884 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 28, *Produits pétroliers et lubrifiants*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 20884:2004), qui a fait l'objet d'une révision technique.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 20884:2011
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23fa1c49-c239-4450-8f6b-2847c0493034/iso-20884-2011>

Produits pétroliers — Détermination de la teneur en soufre des carburants pour automobiles — Spectrométrie de fluorescence de rayons 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 d'essai par fluorescence de rayons X dispersive en longueur d'onde (FXDLO) pour le dosage du soufre dans les carburants liquides homogènes pour automobiles entre 5 mg/kg et 500 mg/kg et dont la teneur en oxygène est au maximum de 3,7 % (*m/m*). Cette gamme de produits comprend les carburants diesels (gazoles) contenant jusqu'à environ 10 % (*V/V*) d'esters méthyliques d'acide gras (EMAG) et les essences automobiles contenant jusqu'à environ 10 % (*V/V*) d'éthanol.

NOTE 1 Les teneurs en soufre supérieures à 500 mg/kg peuvent être déterminées après dilution. Néanmoins, les valeurs de fidélité n'ont pas été établies dans le cas d'échantillons dilués.

Les produits ayant une teneur en oxygène supérieure à cette valeur présentent des effets de matrice significatifs, par exemple les EMAG utilisés comme biocarburants diesel. Ces EMAG peuvent néanmoins être analysés si les modes opératoires correspondants sont suivis (voir 4.3 et 7.1).

D'autres produits peuvent être analysés avec cette méthode d'essai. Cependant, il n'a pas été établi de données de fidélité pour des produits autres que ceux mentionnés dans la présente Norme internationale.

NOTE 2 Pour les besoins de la présente Norme internationale les expressions «% (*m/m*)» et «% (*V/V*)» sont utilisées pour désigner respectivement la fraction massique et la fraction volumique 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 s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 3170, *Produits pétroliers liquides — Échantillonnage manuel*

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

3 Principe

L'échantillon à analyser, placé dans une cellule de mesure, est exposé au rayonnement primaire d'un tube à rayons X. On mesure le nombre de coups par seconde de la raie de fluorescence X S K-L_{2,3} du soufre et, lorsque c'est nécessaire, le nombre de coups par seconde du fond spectral. La teneur en soufre de l'échantillon est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage établie pour la plage de mesure concernée.

NOTE La notation IUPAC de la raie de fluorescence X (S K-L_{2,3}) est utilisée dans la présente Norme internationale ; la notation Siegbahn correspondante de la raie de fluorescence X (S-K α) est progressivement retirée.

4 Réactifs

4.1 Di-*n*-butyl sulfure, d'une teneur nominale en soufre de 21,92 % (m/m), ou **di-*n*-butyl disulfure**, d'une teneur nominale en soufre de 35,95 % (m/m), utilisés comme produits étalon soufrés.

Il convient d'observer les précautions nécessaires en raison de la volatilité de ces produits (voir l'Annexe A).

4.2 Huile blanche (huile paraffinique non visqueuse), utilisée comme solution d'essai à blanc, de haute pureté, ayant une teneur en soufre inférieure à 1 mg/kg. Contrôler l'huile blanche avant usage avec le spectromètre (5.1). Aucun signal dû au soufre ne doit être détecté.

4.3 Oléate de méthyle, utilisé comme solution d'essai à blanc dans les analyses d'EMAG, ayant une teneur en soufre inférieure à 1 mg/kg. Contrôler ce produit avant usage avec le spectromètre (5.1). Aucun signal dû au soufre ne doit être détecté (c'est-à-dire que l'intensité doit être inférieure à l'intensité correspondant à 1 mg/kg). D'autres solutions d'essai à blanc contenant de l'oxygène et exemptes de soufre, comme l'alcool octanoïque, peuvent également être utilisées.

5 Appareillage

5.1 Spectromètre de fluorescence X dispersif en longueur d'onde, capable de mesurer le nombre de coups par seconde de la raie de fluorescence X S K-L_{2,3} du soufre et du fond spectral. En raison du faible rayonnement du fond spectral produit par les instruments utilisant un rayonnement monochromatique pour l'excitation, il n'est pas obligatoire de mesurer le rayonnement du fond spectral si ce type d'instrument est utilisé. Le spectromètre doit répondre aux exigences minimales indiquées dans le Tableau 1.

Tableau 1 — Exigences pour le spectromètre

Élément/paramètre du spectromètre	Excitation polychromatique	Excitation monochromatique
Anode	Rhodium, scandium ou chrome	Rhodium, scandium, chrome ou titane
Tension ^a	Au minimum de 30 kV	Au minimum de 30 kV
Intensité ^a	Au minimum de 50 mA	Au minimum de 0,1 mA
Collimateur ou optique	Collimateur large	Monochromateur
Cristal analyseur	Germanium, pentaérythrite ou graphite	Germanium, pentaérythrite ou graphite
Trajet optique ^b	Sous vide ou sous hélium	Sous vide ou sous hélium
Fenêtre de cellule de mesure ^c	Film en polyester, épaisseur maximale 4 μ m	Film en polyester, épaisseur maximale 4 μ m
Détecteur	Compteur proportionnel avec analyseur d'amplitude	Compteur proportionnel avec analyseur monocanal
Longueurs d'ondes	S K-L _{2,3} à 0,537 3 nm Fond spectral à 0,545 nm	S K-L _{2,3} à 0,537 3 nm

^a On peut utiliser des systèmes de plus faible puissance dans la mesure où ils répondent aux critères de fidélité spécifiés dans l'Article 12.

^b Dans les instruments utilisant le vide, l'échantillon n'est pas exposé directement au vide du chemin optique mais est séparé par une fenêtre secondaire.

^c Le film en polyester est recommandé car les échantillons fortement aromatiques peuvent dissoudre le film en polycarbonate. Il est possible que certains types de film contiennent des traces de silicium, calcium et soufre. Cependant, les effets sont supprimés lorsque les échantillons et les étalons sont analysés en utilisant le même lot de film. Il est important que les échantillons, les étalons et le blanc soient mesurés en utilisant le même lot de film afin d'éviter tout biais. Des fenêtres de cellule de mesure composées d'un matériau différent, avec une transparence identique ou meilleure, peuvent être utilisées.

5.2 Balance analytique, capable de peser à 0,1 mg près.

6 Échantillonnage

Sauf avis contraire dans les prescriptions d'usage, les échantillons doivent être prélevés selon l'ISO 3170 ou l'ISO 3171.

7 Solutions d'étalonnage

7.1 Solution pour essai à blanc

Utiliser l'huile blanche (4.2) comme solution d'essai à blanc.

Pour l'analyse des EMAG, utiliser la solution d'essai à blanc spécifiée en 4.3 pour réduire les effets de matrice potentiels.

7.2 Solution mère

Peser à 0,1 mg près une quantité du produit étalon requis (4.1), puis le diluer à température ambiante avec une solution d'essai à blanc (4.2 ou 4.3, selon le cas) de manière à obtenir une solution mère à teneur en soufre exactement connue (à 1 mg/kg près) d'environ 1 000 mg/kg.

Il convient d'observer les précautions nécessaires en raison de la volatilité du produit étalon (voir l'Annexe A).

7.3 Solutions étalon

Peser, à 0,1 mg près, des quantités appropriées de solution mère (7.2) dans des flacons et les diluer avec une solution d'essai à blanc (4.2 ou 4.3, selon le cas), de manière à obtenir, par agitation à température ambiante, les solutions étalon ayant les teneurs en soufre spécifiées dans les Tableaux 2 et 3. Les teneurs en soufre dans les solutions étalon sont données en milligrammes par kilogramme, à 0,1 mg/kg près.

Tableau 2 — Solutions étalon — Gamme à basse teneur en soufre

Numéro		Teneur en soufre mg/kg
Blanc	0	0,0
	2,1	5,0
	2,2	10,0
	2,3	25,0
	2,4	50,0

Tableau 3 — Solutions étalon — Gamme à haute teneur en soufre

Numéro		Teneur en soufre mg/kg
Blanc	0	0,0
	3,1	50,0
	3,2	100,0
	3,3	200,0
	3,4	350,0
	3,5	500,0

7.4 Conservation et stabilité des solutions étalon

Les solutions étalon préparées selon le Tableau 2 ont une stabilité limitée et doivent être utilisées le jour même de leur préparation.

Les solutions étalon préparées selon le Tableau 3 ont une stabilité d'une semaine au maximum, lorsqu'elles sont conservées dans un endroit frais (réfrigérateur).

8 Réglages

8.1 Paramètres de mesure

Voir le Tableau 1 pour les paramètres de mesure optimaux.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 20884:2011](#)

8.2 Optimisation

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23fa1c49-c239-4450-8f6b-2847c0493034/iso-20884-2011>

Le spectromètre doit être réglé selon les spécifications du fabricant de manière à obtenir le meilleur rapport signal sur bruit. Pour effectuer ce réglage, il est recommandé d'utiliser la solution étalon à 50 mg/kg de soufre.

La durée de comptage doit être choisie de manière à obtenir un nombre net de coups $\geq 40\,000$ pour une solution à 50 mg/kg de soufre. Cette durée de comptage doit ensuite être adoptée tant pour l'étalonnage (voir Article 9) que pour les analyses (voir Article 10).

8.3 Contrôle des performances du spectromètre

Avant de procéder à une série de mesures (étalonnage et/ou analyses), mais dans tous les cas au moins une fois par jour, il faut vérifier que le spectromètre fonctionne correctement selon les spécifications du fabricant de manière à assurer des performances optimales et un degré de fonctionnement stable de la meilleure qualité possible.

Il convient d'effectuer des contrôles de performance de façon régulière. Ces contrôles permettent de suivre l'état et la stabilité du spectromètre.

9 Étalonnage

9.1 Généralités

Avant de procéder à l'étalonnage, s'assurer que les réglages du spectromètre sont optimisés après avoir suivi toutes les dispositions données à l'Article 8 et qu'il fonctionne de façon optimale (voir 8.3).

On doit procéder à des étalonnages séparés pour les gammes de concentration en soufre de 5 mg/kg à 60 mg/kg et de 60 mg/kg à 500 mg/kg.

9.2 Solutions étalon

Verser les solutions étalon (7.3) dans des cellules de mesure appropriées jusqu'à atteindre le volume minimal (voir l'alinéa ci-dessous). Selon la plage de concentration choisie, toutes les solutions étalon préparées selon le Tableau 2 ou le Tableau 3 doivent être mesurées consécutivement dans l'ordre croissant de concentration. On doit mesurer consécutivement le nombre de coups par seconde, I_S , de la raie de fluorescence X S K-L_{2,3} du soufre à 0,537 3 nm, et le nombre de coups par seconde, I_B , du fond spectral à 0,545 nm. Pour les instruments avec excitation monochromatique, il n'est pas exigé de déterminer le rayonnement du fond spectral (voir 5.1).

Une trop petite quantité d'échantillon conduit à un résultat trop faible ou à davantage d'effets d'évaporation/concentration lors de l'analyse d'échantillons volatils, alors qu'une trop grande quantité d'échantillon provoque un cintrage plus accentué de la fenêtre de la cellule, en particulier lors de l'analyse d'échantillons aromatiques légers. Il est nécessaire de déterminer le volume minimal en procédant de la manière suivante: prendre 1 ml, mesurer le nombre de coups par seconde net, ajouter du liquide, mesurer de nouveau le nombre de coups par seconde. Répéter jusqu'à ce que le nombre de coups par seconde reste constant pour des plus grands volumes de liquide. Établir une courbe en portant le nombre de coups par seconde net en fonction du volume et choisir un volume supérieur au point à partir duquel la courbe atteint un palier.

9.3 Courbes d'étalonnage

Le nombre de coups par seconde net, R_0 , est calculé au moyen de l'Équation (1) ou (2). Pour établir chaque courbe d'étalonnage, porter le nombre de coups par seconde net, R_0 , en fonction de la teneur en soufre de la solution étalon correspondante. Utiliser le logiciel du spectromètre ou un tableur adapté pour traiter les données et obtenir une régression conforme à l'Équation (3).

Le calcul de régression peut être effectué soit séparément, soit au moyen du calculateur du spectromètre.

$$R_0 = I_S - I_B \text{ quand le fond spectral est mesuré, ou} \quad (1)$$

$$R_0 = I_S \text{ pour une excitation monochromatique, quand aucun fond spectral n'est mesuré} \quad (2)$$

$$R_0(x) = a + bx + cx^2 \quad (3)$$

où

R_0 est le nombre de coups par seconde net de la détermination en question;

I_S est le nombre de coups par seconde de la raie de fluorescence X S K-L_{2,3} à 0,537 3 nm;

I_B est le nombre de coups par seconde du fond spectral à 0,545 nm;

x est la teneur en soufre de la solution étalon correspondante, exprimée en milligrammes par kilogramme (mg/kg);

a, b, c sont les paramètres provenant du calcul de régression;

$R_0(x)$ est le nombre de coups par seconde net obtenu par le calcul de régression pour la teneur x .

NOTE Le paramètre c peut être égal à zéro s'il a été prouvé que la courbe de régression est linéaire.