
**Biocarburants solides —
Détermination de la composition
élémentaire par fluorescence de
rayons X**

*Solid biofuels — Determination of elemental composition by X-ray
fluorescence*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 16996:2015](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7bf56e26-b5ee-4816-bffa-7a500fc59c5f/iso-ts-16996-2015)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7bf56e26-b5ee-4816-bffa-7a500fc59c5f/iso-ts-16996-2015>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/TS 16996:2015

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7bf56e26-b5ee-4816-bffa-7a500fc59c5f/iso-ts-16996-2015>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2015, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland
Tel. +41 22 749 01 11
Fax +41 22 749 09 47
copyright@iso.org
www.iso.org

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction.....	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Consignes de sécurité	2
5 Symboles et abréviations	3
5.1 Symboles.....	3
5.2 Abréviations.....	3
6 Principe	4
7 Appareillage	4
8 Interférences et sources d'erreurs	4
9 Préparation des échantillons	5
9.1 Principes de préparation.....	5
9.2 Séchage du matériau échantillon pour analyse générale.....	5
9.3 Préparation des pastilles pressées.....	6
10 Mode opératoire	6
10.1 Conditions analytiques de mesure.....	6
10.1.1 Spectromètres à dispersion de longueur d'onde.....	6
10.1.2 Spectromètres à dispersion d'énergie.....	6
10.2 Étalonnage.....	8
10.2.1 Généralités.....	8
10.2.2 Méthode générale d'étalonnage.....	9
10.2.3 Mode opératoire d'étalonnage utilisant la méthode des pastilles pressées (méthode recommandée).....	9
10.3 Méthodes de correction des effets de matrice.....	10
10.3.1 Correction par étalon interne utilisant la méthode de diffusion (incohérente) Compton.....	10
10.3.2 Approche des paramètres fondamentaux.....	11
10.3.3 Méthode du coefficient d'influence fondamental ou théorique.....	11
10.3.4 Correction alpha empirique.....	12
10.4 Analyse des échantillons.....	12
11 Contrôle qualité	13
11.1 Méthode de correction de la dérive.....	13
11.2 Matériaux de référence.....	13
12 Calcul du résultat	13
13 Caractéristiques de performance	13
14 Rapport d'essai	13
Annexe A (informative) Matériaux de référence de biomasse disponibles dans le commerce	15
Bibliographie	16

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).

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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

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 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'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [Avant-propos — Informations supplémentaires](http://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/76156c26-65ee-4816-b16a-7a500fc59c5f/iso-ts-16996-2015).

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC 238, *Biocombustibles solides*.

Introduction

La spectrométrie de fluorescence X peut être utilisée pour obtenir rapidement une vue générale qualitative des éléments et impuretés conduisant à la formation de cendres. Lorsque l'étalonnage est basé sur des matériaux de référence de biomasse, la spectrométrie de fluorescence X peut être utilisée pour une analyse quantitative de la teneur totale des éléments spécifiés dans différents biocombustibles solides.

La qualité des résultats obtenus dépend énormément du type d'appareillage employé, par exemple spectromètre de faible encombrement ou appareillage haute performance, à dispersion d'énergie ou à dispersion de longueur d'onde. Lors du choix d'un spectromètre, plusieurs facteurs doivent être pris en considération, comme le type des matrices à analyser, les éléments à déterminer, les limites de détection requises et la durée de mesure.

Du fait de la grande diversité des compositions de matrice et du manque de matériaux de référence adaptés pour certains types de biomasse comme les sous-produits d'olives, il est souvent difficile d'établir un étalonnage avec des matériaux de référence correspondant à la matrice.

Par conséquent, la présente Spécification technique décrit deux méthodes différentes.

- Méthode analytique quantitative pour les éléments majeurs de biomasse. L'étalonnage est basé sur différents matériaux de référence de biomasse.

Les éléments qualifiés d'éléments majeurs des biocombustibles solides sont en réalité bien plus les éléments majeurs des cendres de biocombustible que ceux des biocombustibles. La détermination de ces éléments peut aider à prédire le comportement de fusion et de scorification des cendres. De plus, des teneurs élevées de certains éléments mettent en évidence une contamination du biocombustible par du sable ou de la terre.

- Caractérisation élémentaire totale à un niveau semi-quantitatif pour les éléments majeurs de biomasse. L'étalonnage est basé sur des droites d'étalonnage ne dépendant pas de la matrice, préalablement établies par le fabricant du spectromètre.

En général, la sensibilité de la fluorescence X n'est pas suffisante pour la détermination de la teneur des éléments mineurs (traces de métaux) dans les biocombustibles solides. Néanmoins, il est possible d'effectuer une détermination pour révéler des teneurs excessives des éléments mineurs dans les biocombustibles solides.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/TS 16996:2015

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7bf56e26-b5ee-4816-bffa-7a500fc59c5f/iso-ts-16996-2015>

Biocarburants solides — Détermination de la composition élémentaire par fluorescence de rayons X

1 Domaine d'application

La présente Spécification technique spécifie la méthode de détermination des concentrations d'éléments majeurs et mineurs dans un matériau de biomasse par spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDXRF) ou par spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (WDXRF) à partir d'un étalonnage avec des matériaux de référence de biomasse. Une détermination semi-quantitative peut être effectuée en utilisant des étalons ne dépendant pas de la matrice.

La présente Spécification technique s'applique aux éléments suivants: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Mo, Cd, Sb et Pb. Il est possible de déterminer des concentrations de l'ordre de 0,000 1 % et plus en fonction de l'élément, des matériaux d'étalonnage employés et du spectromètre utilisé.

2 Références normatives

Les documents ci-après, dans leur intégralité ou non, sont des références normatives indispensables à 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 16559, *Biocombustibles solides — Terminologie, définitions et descriptions*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7bf56e26-b5ee-4816-bf6a-7a500fc59c5f/iso-ts-16996-2015>

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 16559, ainsi que les suivants s'appliquent.

3.1

saut d'absorption

brusque variation du coefficient d'absorption massique à une longueur d'onde ou énergie donnée

3.2

absorption des rayons X

diminution de l'intensité des rayons X due à leur absorption par un matériau isotrope et homogène, telle que décrite par la loi de Beer-Lambert

3.3

signal analytique

raie spectrale de rayons X caractéristique et spécifique de l'atome ou de l'ion utilisé pour la détermination de la teneur en analyte

3.4

radiation continue

rayonnement électromagnétique généré par l'accélération d'une particule chargée, telle qu'un électron, survenant lorsque sa trajectoire est déviée par une autre particule chargée, telle qu'un noyau atomique

3.5
signal Compton

raie spectrale due à une diffusion incohérente (effet Compton), apparaissant lorsque le photon de rayon X incident heurte un atome sans favoriser la fluorescence

Note 1 à l'article: La collision entraîne une perte d'énergie et par conséquent, le photon de rayon X diffusé résultant a moins d'énergie que le photon de rayon X incident.

3.6
témoins pour correction de dérive

échantillons physiquement stables utilisés pour corriger la dérive instrumentale

3.7
rayons X d'échantillon émis

rayonnement émis par un échantillon, constitué du *rayonnement de fluorescence X* (3.14) et des *rayons X primaires* (3.12) diffusés

3.8
coefficient d'absorption massique

constante décrivant l'atténuation proportionnelle de l'intensité d'un faisceau de rayonnement X lorsqu'il traverse un milieu absorbant

Note 1 à l'article: Il est exprimé en cm^2/g .

Note 2 à l'article: Le coefficient d'absorption massique dépend de la longueur d'onde du rayonnement absorbé et du numéro atomique de l'élément absorbant.

3.9
spectromètre à rayons X d'excitation polarisés

spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie dans lequel l'excitation est réalisée par un rayonnement polarisé et le *rayonnement de fluorescence X* (3.14) émis est détecté le long de la direction de polarisation

3.10
échantillon de poudre

échantillon d'analyte soumis à analyse sous forme de poudre pour un mesurage direct dans le creuset d'échantillon

3.11
pastille pressée

échantillon d'analyte préparé en comprimant un matériau broyé dans un disque

3.12
rayons X primaires

rayons X irradiant l'échantillon

3.13
témoin de contrôle qualité

échantillon stable dont les teneurs des différents éléments sont connues, par exemple un matériau de référence certifié (MRC), utilisé pour contrôler les performances de l'appareillage et l'exactitude de l'étalonnage

3.14
rayonnement de fluorescence X

rayons X caractéristiques émis par un échantillon lorsqu'il est bombardé de rayons X de haute énergie ou de rayons gamma

4 Consignes de sécurité

Le spectromètre de fluorescence X doit être conforme à la législation nationale et internationale en matière de protection contre les rayonnements.

Les connaissances en matière de protection contre les rayonnements de la personne chargée de mettre en œuvre le spectromètre à rayons X et de superviser son bon fonctionnement doivent être démontrées conformément à la législation nationale.

5 Symboles et abréviations

5.1 Symboles

Al	Aluminium
As	Arsenic
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Co	Cobalt
Cr	Chrome
Cu	Cuivre
Fe	Fer
K	Potassium
Mg	Magnésium
Mn	Manganèse
Mo	Molybdène
Na	Sodium
Ni	Nickel
P	Phosphore
Pb	Plomb
Sb	Antimoine
Ti	Titane
V	Vanadium
Zn	Zinc

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 16996:2015](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7bf56e26-b5ee-4816-bffa-7a500fc59c5f/iso-ts-16996-2015)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7bf56e26-b5ee-4816-bffa-7a500fc59c5f/iso-ts-16996-2015>

5.2 Abréviations

EDXRF	Energy dispersive X-ray fluorescence (fluorescence X à dispersion d'énergie)
MCA	Multi-Channel Analyser (analyseur multicanaux)
WDXRF	Wavelength dispersive X-ray fluorescence (fluorescence X à dispersion de longueur d'onde)

6 Principe

Après avoir été convenablement préparé, l'échantillon est introduit dans un spectromètre XRF, puis excité par des rayons X primaires. Les intensités des spectres d'énergie de fluorescence secondaire propres à chaque élément sont mesurées et la composition élémentaire des échantillons est déterminée à partir des tracés ou équations d'étalonnage préalablement établis en appliquant des facteurs de correction pour tenir compte des effets d'interférence entre éléments. Les équations d'étalonnage et les facteurs de correction des effets d'interférence entre éléments sont établis à l'aide de réactifs purs et/ou d'un ensemble de matériaux internes ou de référence satisfaisant à toutes les exigences de la technique de préparation appropriée.

7 Appareillage

7.1 Spectromètre de fluorescence X, qui doit permettre d'analyser les éléments conformément au domaine d'application de la présente Spécification technique. Il est possible d'utiliser les deux types de spectromètres de fluorescence X ci-dessous:

- spectromètre de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDXRF) qui réalise la dispersion du rayonnement de fluorescence X émis par un détecteur de dispersion d'énergie;
- spectromètre de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (WDXRF) qui réalise la dispersion du rayonnement de fluorescence X émis par diffraction à l'aide d'un cristal ou d'une surface à multiples couches synthétiques.

Le spectromètre est composé des éléments suivants:

- source de rayons X primaires, un tube à rayons X avec un générateur haute tension;
- porte-échantillon;
- unité de détecteur incluant un module d'acquisition électronique;
- modules de modification de source permettant de modifier la forme et l'intensité du spectre de la source ou la forme du faisceau (comme les filtres de source, les cibles secondaires, les cibles de polarisation, les collimateurs, l'optique de focalisation, etc.).

L'unité de détecteur d'un spectromètre WDXRF est différente de celle d'un spectromètre EDXRF. Pour les spectromètres WDXRF, la détection repose sur la dispersion du rayonnement émis, obtenue par diffraction à l'aide d'un cristal ou d'une surface à multiples couches synthétiques. Le détecteur n'a pas à avoir de fonction de discrimination d'énergie. Les spectromètres EDXRF utilisent un détecteur à dispersion d'énergie. Les impulsions de courant électrique générées par le détecteur, qui constituent une mesure de l'énergie des rayons X entrant dans le détecteur, sont triées dans des canaux en fonction de l'énergie à l'aide d'un analyseur multicanaux (MCA).

NOTE 1 L'emploi d'un tube à rayons X haute tension augmente le risque de perte d'analytes volatils présents dans l'échantillon due à l'augmentation de la température dans le spectromètre pendant l'analyse.

NOTE 2 La dernière génération de spectromètres EDXRF fait appel à la théorie de la cible de polarisation, qui diminue fortement la diffraction de bruit de fond. Ils permettent par conséquent d'atteindre des limites de détection plus basses (par comparaison au WDXRF).

7.2 Presse à pastiller, pouvant appliquer une pression d'au moins 50 kN. La presse à pastiller peut être une presse à froid, fonctionnant à des températures ne dépassant pas les 150 °C.

8 Interférences et sources d'erreurs

Les interférences en spectrométrie de fluorescence X sont dues aux chevauchements des raies spectrales, aux effets de matrice, aux artefacts spectraux et aux effets liés à la granulométrie ou à la structure minéralogique.

Les chevauchements de raies spectrales sont rencontrés lorsque la distance entre le signal analytique d'un élément donné et celle d'un autre élément (ou résolution) n'est pas suffisante. Les corrections de ces interférences sont effectuées à l'aide des algorithmes fournis avec le logiciel pilotant le spectromètre.

Les effets de matrice sont rencontrés lorsque le rayonnement de fluorescence X émis par l'élément analyte est absorbé ou accentué par d'autres éléments présents dans l'échantillon avant qu'il n'atteigne le détecteur. Pour les matrices complexes, ces effets doivent en général être corrigés. La méthode de correction dépend du système de spectrométrie de fluorescence X (EDXRF ou WDXRF) et du type de spectromètre.

Les artefacts spectraux, par exemple les pics d'échappement, les pics de somme, les raies dues à une superposition d'impulsions, le temps mort, la correction de rayonnement continu de freinage, sont traités par le logiciel du spectromètre. Les artefacts spectraux de la spectrométrie XRF à dispersion d'énergie sont différents de ceux de la spectrométrie XRF à dispersion de longueur d'onde.

9 Préparation des échantillons

9.1 Principes de préparation

La préparation des échantillons est une étape cruciale pour l'analyse XRF des biocombustibles solides. L'exactitude des résultats dépend fortement de la qualité de la préparation des échantillons. Plusieurs options existent.

- Pour une analyse quantitative d'échantillons de biocombustibles solides, il est recommandé de réaliser des pastilles pressées à partir du matériau échantillon pour analyse générale préparé.
- Pour une analyse semi-quantitative de biocombustibles solides, il est possible d'utiliser directement le matériau pour analyse générale (sous forme de poudre) et en ce qui concerne les échantillons de granulés biocombustibles, il est possible d'analyser directement les granulés d'origine sans aucune préparation d'échantillon préalable. Cette analyse peut être effectuée afin d'obtenir rapidement les premières informations sur la composition approximative d'un échantillon. Des résultats analogues peuvent être obtenus au moyen de spectromètres XRF portables destinés aux analyses sur site.
- Pour une détermination quantitative de certains éléments, en particulier dans des échantillons non homogènes, ou d'éléments présents à de très faibles concentrations dans les biocombustibles solides, il est possible d'utiliser la méthode dite de la perle fondue afin d'obtenir des échantillons pré-minéralisés. L'utilisation d'un dispositif de fusion et de fondants comme le métaborate de lithium ou le tétraborate de lithium associée à la calcination de l'échantillon à une température > 1 000°C limite cette méthode à la détermination d'éléments non volatils.

Pour un étalonnage donné, la même méthode de préparation doit être utilisée pour les échantillons et les étalons.

Il est nécessaire de prélever des prises d'essai homogènes et représentatives afin d'obtenir des résultats quantitatifs fidèles. Conformément à l'EN 14780, la dimension nominale doit être inférieure ou égale à 1 mm. Concernant l'utilisation d'une presse à pastiller à moule chaud, il convient de broyer davantage le matériau pour obtenir une dimension nominale inférieure ou égale à 0,5 mm.

9.2 Séchage du matériau échantillon pour analyse générale

Sécher une quantité suffisante de matériau échantillon pour analyse générale conformément à l'EN 14774-3 juste avant de préparer les pastilles pressées destinées à l'analyse XRF.

NOTE Pour certains spectromètres XRF, le vide appliqué permettra de sécher le matériau échantillon pour analyse générale pendant la détermination, en conduisant aux mêmes résultats que si l'échantillon avait été séché avant analyse.