

---

---

**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 20884:2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/eba8ac89-48e2-463a-bc53-54bd8b90670e/iso-20884-2019)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/eba8ac89-48e2-463a-bc53-54bd8b90670e/iso-20884-2019>



## iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 20884:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/eba8ac89-48e2-463a-bc53-54bd8b90670e/iso-20884-2019>



### DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2019

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  
Fax: +41 22 749 09 47  
E-mail: [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web: [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Termes et définitions</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Principe</b> .....	<b>2</b>
<b>5</b> <b>Réactifs</b> .....	<b>2</b>
<b>6</b> <b>Appareillage</b> .....	<b>2</b>
<b>7</b> <b>Échantillonnage</b> .....	<b>3</b>
<b>8</b> <b>Solutions d'étalonnage</b> .....	<b>3</b>
8.1    Solution pour essai à blanc.....	3
8.2    Solution mère.....	3
8.3    Solutions étalon.....	4
8.4    Conservation et stabilité des solutions étalon.....	4
<b>9</b> <b>Réglages</b> .....	<b>4</b>
9.1    Paramètres de mesure.....	4
9.2    Optimisation.....	4
9.3    Contrôle des performances du spectromètre.....	5
<b>10</b> <b>Étalonnage</b> .....	<b>5</b>
10.1    Généralités.....	5
10.2    Solutions étalon.....	5
10.3    Courbes d'étalonnage.....	5
10.4    Vérification.....	6
<b>11</b> <b>Mode opératoire</b> .....	<b>6</b>
11.1    Échantillons à teneur en soufre comprise entre 5 mg/kg et 60 mg/kg.....	6
11.2    Échantillons à teneur en soufre comprise entre 60 mg/kg et 500 mg/kg.....	7
<b>12</b> <b>Expression des résultats</b> .....	<b>7</b>
<b>13</b> <b>Fidélité</b> .....	<b>7</b>
13.1    Généralités.....	7
13.2    Répétabilité, <i>r</i> .....	7
13.3    Reproductibilité, <i>R</i> .....	7
<b>14</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>8</b>
<b>Annexe A (informative) Bonnes pratiques</b> .....	<b>9</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>10</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'attention est attirée 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](http://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 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*.

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 20884:2011), qui a fait l'objet d'une révision technique. Les principales modifications apportées par rapport à l'édition précédente sont les suivantes:

- une extension du domaine d'application qui comprend désormais les huiles végétales hydrotraitées (HVO) ainsi que les carburants liquides produits à partir de gaz («Gas To Liquid», GTL);
- un ajout d'étapes de procédure spécifique pour les appareils fonctionnant en mode monochromatique.

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).

# 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 du présent document implique l'intervention de produits, d'opérations et d'équipements à caractères dangereux. Le présent document n'a pas la prétention d'aborder tous les problèmes de sécurité concernés par son usage. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de ce document de prendre les mesures appropriées pour assurer la sécurité et préserver la santé du personnel avant l'application du document et de déterminer l'applicabilité de toute autre restriction à cette fin.

## 1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode d'essai par fluorescence de rayons X dispersive en longueur d'onde (WDXRF) 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 30 % (*V/V*) d'esters méthyliques d'acide gras (EMAG),
- les essences automobiles contenant jusqu'à environ 10 % (*V/V*) d'éthanol,
- les carburants synthétiques, comme les huiles végétales hydrotraitées (HVO) et les carburants liquides produits à partir de gaz (GTL), dont les teneurs en soufre se trouvent dans le domaine 5 mg/kg à 45 mg/kg.

Les produits ayant une teneur en oxygène supérieure à cette valeur présentent des effets de matrice significatifs, par exemple les EMAG purs utilisés comme biocarburants diesel. Ces EMAG purs peuvent néanmoins être analysés si les modes opératoires correspondants sont suivis (voir 5.3 et 8.1).

D'autres produits peuvent être analysés avec cette méthode d'essai, bien qu'il n'a pas été établi de données de fidélité pour des produits autres que ceux mentionnés dans le présent document.

**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.

**NOTE 2** Pour les besoins du présent document, «% (*m/m*)» et «% (*V/V*)» sont utilisés pour désigner respectivement la fraction massique, *w*, et la fraction volumique, *φ*, d'un produit.

## 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 <http://www.electropedia.org/>

## 4 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<sub>2,3</sub> 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<sub>2,3</sub>) est utilisée dans le présent document; la notation Siegbahn correspondante de la raie de fluorescence X (S-K $\alpha$  ou S-K $\alpha_{1,2}$ ) est progressivement retirée.

## 5 Réactifs

**5.1 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](#) pour plus de précisions).

NOTE L'utilisation de produits de référence certifiés (CRM) produits suivant l'ISO 17034<sup>[3]</sup> constitue une alternative appropriée.

**5.2 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 (6.1). Aucun signal dû au soufre ne doit être détecté.

**5.3 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 (6.1). 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.

## 6 Appareillage

**6.1 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<sub>2,3</sub> 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](#).

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

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 <sup>a</sup>	Au minimum de 30 kV	Au minimum de 30 kV
Intensité <sup>a</sup>	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 <sup>b</sup>	Sous vide ou sous hélium	Sous vide ou sous hélium
Fenêtre de cellule de mesure <sup>c</sup>	Film en polyester, épaisseur maximale de 4 µm	Film en polyester, épaisseur maximale de 4 µm
Détecteur	Compteur proportionnel avec analyseur d'amplitude	Compteur proportionnel avec analyseur monocanal
Longueurs d'ondes	S K-L <sub>2,3</sub> à 0,537 3 nm Fond spectral à 0,545 nm	S K-L <sub>2,3</sub> à 0,537 3 nm

<sup>a</sup> On peut utiliser des systèmes polychromatiques de plus faible puissance dans la mesure où ils répondent aux valeurs de fidélité spécifiés dans l'Article 13.

<sup>b</sup> 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.

<sup>c</sup> 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.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sis/cba8ac89-48e2-463a-bc53-54bd8b90670e/iso-20884-2019>

## 7 Échantillonnage

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

## 8 Solutions d'étalonnage

### 8.1 Solution pour essai à blanc

Utiliser l'huile blanche (5.2) comme solution d'essai à blanc.

Pour l'analyse des EMAG purs, utiliser la solution d'essai à blanc spécifiée en 5.3 pour réduire les effets de matrice potentiels.

### 8.2 Solution mère

Peser à 0,1 mg près une quantité du produit étalon requis (5.1), puis le diluer à température ambiante avec une solution d'essai à blanc (5.2 ou 5.3, 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 pour plus de précisions).

### 8.3 Solutions étalon

Peser, à 0,1 mg près, des quantités appropriées de solution mère (8.2) dans des flacons et les diluer avec une solution d'essai à blanc (5.2 ou 5.3, 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

### 8.4 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).

## 9 Réglages

### 9.1 Paramètres de mesure

Voir le Tableau 1 pour les paramètres de mesure optimaux.

### 9.2 Optimisation

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.

Pour les excitations polychromatiques, 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 10) que pour les analyses (voir Article 11).

Pour les excitations monochromatiques, consulter les recommandations du fabricant pour une optimisation.

### 9.3 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.

## 10 Étalonnage

### 10.1 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 9 et qu'il fonctionne de façon optimale (voir 9.3).

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.

### 10.2 Solutions étalon

Verser les solutions étalon (8.3) 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<sub>2,3</sub> 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 6.1).

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. 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.

Pour les excitations polychromatiques, utiliser, de manière générale, 5 g de produit dans une cellule de mesure de 28 mm ou bien 10 g de produit dans une cellule de mesure de 40 mm. Pour les excitations monochromatiques, utiliser, de manière générale, 0,8 g de produit dans une cellule de mesure de 20 mm et 4 g de produit dans une cellule de mesure de 42,9 mm. En cas de doute, consulter les recommandations du fabricant.

### 10.3 Courbes d'étalonnage

Le nombre de coups par seconde net,  $R_0$ , est calculé au moyen des Formules (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 la Formule (3).

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

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

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