
**Biocombustibles solides —
Détermination de la teneur totale en
soufre et en chlore**

Solid biofuels — Determination of total content of sulfur and chlorine

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 16994:2015](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4134f8be-f4bc-4434-9780-9aeceb6bec7/iso-16994-2015)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4134f8be-f4bc-4434-9780-9aeceb6bec7/iso-16994-2015>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 16994:2015

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4134febe-f4bc-4434-9780-9aeceb6bec7/iso-16994-2015>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2015

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

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
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	2
4.1 Généralités.....	2
4.2 Décomposition du biocombustible.....	2
4.3 Dosage du sulfate et du chlorure dans la solution de décomposition.....	2
4.4 Équipement automatique.....	2
5 Réactifs	3
5.1 Généralités.....	3
5.2 Eau.....	3
5.3 Oxygène.....	3
5.4 Substance auxiliaire favorisant la combustion/accélérateur de combustion.....	3
5.5 Utilisation de matériaux de référence certifiés (MRC ou MRN).....	3
6 Appareillage	4
6.1 Généralités.....	4
6.2 Méthode A.....	4
6.3 Méthode B.....	4
7 Préparation de l'échantillon pour essai	4
8 Mode opératoire	5
8.1 Décomposition.....	5
8.1.1 Méthode A: Combustion dans une bombe fermée.....	5
8.1.2 Méthode B: Digestion dans un récipient fermé.....	6
8.1.3 Essai à blanc.....	6
8.2 Méthodes de détection.....	7
8.2.1 Chromatographie ionique.....	7
8.2.2 Autres méthodes de détection.....	7
8.3 Étalonnage de l'appareillage.....	7
8.4 Analyses des solutions de décomposition.....	7
9 Expression des résultats	7
9.1 Généralités.....	7
9.2 Teneur totale en chlore.....	8
9.3 Teneur totale en soufre.....	8
10 Caractéristiques de performance	8
11 Rapport d'essai	8
Annexe A (informative) Données de performance	10
Bibliographie	12

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://www.iso.org/standards/standards/sist/4134f6be-f4bc-4434-9780-9a9eb6b6bc7/iso-16994-2015).

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

Introduction

Le soufre et le chlore sont présents dans les biocombustibles solides à des concentrations variables. Au cours du processus de combustion, ils sont généralement transformés en oxydes de soufre et en chlorures. La présence de ces éléments et de leurs produits de réaction peut contribuer de manière significative à la corrosion et générer des émissions nuisibles à l'environnement.

Le chlore peut être présent dans différents composés organiques et inorganiques et la teneur totale en chlore doit être supérieure ou égale à la teneur en chlore soluble dans l'eau, laquelle peut être déterminée avec la méthode décrite dans l'ISO 16995.

La combustion à l'oxygène dans une bombe à oxygène fermée est la méthode privilégiée pour la digestion des échantillons de biomasse en vue de déterminer la teneur totale en soufre et en chlore. L'avantage de cette méthode repose sur la possibilité de réaliser la digestion par rapport au pouvoir calorifique déterminé selon l'EN 14918¹⁾. La décomposition dans des récipients fermés est une autre méthode adaptée. D'autres techniques d'analyse peuvent aussi être utilisées (par exemple: la combustion à haute température dans un four à tubes et la méthode d'Eschka). Différentes techniques peuvent être utilisées pour doser les composés chlorés et soufrés, par exemple: la chromatographie ionique, la spectrométrie par ICP ou la titrimétrie.

Des équipements automatiques et d'autres méthodes peuvent être utilisés lorsque ces dernières ont été validées avec des échantillons de biomasse de référence d'un type approprié et lorsqu'elles satisfont aux exigences spécifiées à [l'Article 10](#).

L'Annexe C du CEN/TS 14961:2005 propose une liste des teneurs en soufre et en chlore caractéristiques des biocombustibles.

(standards.iteh.ai)

[ISO 16994:2015](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4134f8be-f4bc-4434-9780-9aeceb6bebc7/iso-16994-2015>

1) Sera remplacée par l'ISO 18125.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 16994:2015

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4134febe-f4bc-4434-9780-9aeceb6bec7/iso-16994-2015>

Biocombustibles solides — Détermination de la teneur totale en soufre et en chlore

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale décrit des méthodes de détermination de la teneur totale en soufre et en chlore des biocombustibles solides. Elle spécifie deux méthodes de décomposition du combustible et différentes techniques d'analyse pour la quantification des éléments présents dans les solutions de décomposition. Elle englobe également l'utilisation d'équipements automatiques sous réserve que la validation soit effectuée conformément aux spécifications et que les caractéristiques de performance soient similaires à celles de la méthode décrite dans la présente Norme internationale.

2 Références normatives

Les documents suivants, en tout ou partie, sont référencés de manière normative dans le présent document et sont indispensables pour son application. 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).

EN 14780²⁾, *Biocombustibles solides — Préparation des échantillons*

ISO 16559, *Biocombustibles solides — Terminologie, définitions et descriptions*

ISO 16967:2015, *Biocombustibles solides — Dosage des éléments majeurs*

EN 14918³⁾, *Biocombustibles solides — Dosage de la valeur calorifique*

ISO 18134-3⁴⁾, *Biocombustibles solides — Méthodes de détermination de la teneur en humidité — Méthode de séchage à l'étuve — Partie 3: Humidité de l'échantillon pour analyse générale*

ISO 10304-1, *Qualité de l'eau — Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide — Partie 1: Dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate*

ISO 11885, *Qualité de l'eau — Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)*

Guide CEN 13:2008, *Validation of environmental test methods*

ISO 16967, *Biocombustibles solides — Dosage des éléments majeurs*

3 Termes et définitions

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

2) Sera remplacée par l'ISO 14780.

3) Sera remplacée par l'ISO 18125.

4) À publier.

3.1
matériau de référence
MR

matériau ou substance dont une ou plusieurs des valeurs de propriété sont suffisamment homogènes et bien établies pour être utilisées pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesure ou pour assigner des valeurs aux matériaux

3.2
matériau de référence certifié
MRC

matériau de référence, accompagné d'un certificat, dont une (ou plusieurs) valeur(s) de la (des) propriété(s) est (sont) certifiée(s) par un mode opératoire qui établit son raccordement à une réalisation exacte de l'unité dans laquelle les valeurs de propriété sont exprimées, et pour laquelle chaque valeur certifiée est accompagnée d'une incertitude à un niveau de confiance indiqué

3.3
NIST standard reference material
MRN

MRC publié par le NIST satisfaisant également aux critères de certification supplémentaires propres au NIST et émis avec un certificat ou un certificat d'analyse consignnant les résultats de ses caractérisations et fournissant des informations concernant la ou les utilisations pertinentes du matériel

4 Principe

4.1 Généralités

La détermination de la teneur totale en soufre et en chlore s'effectue en deux étapes ([4.2](#) et [4.3](#)) ou en utilisant un équipement automatique (voir [4.4](#)).

4.2 Décomposition du biocombustible

- Combustion dans une bombe à oxygène et absorption des composants gazeux acides dans une solution d'absorption (méthode A).
- Digestion dans des récipients fermés, conformément à la description fournie dans l'ISO 16967:2015, Partie A (méthode B).

4.3 Dosage du sulfate et du chlorure dans la solution de décomposition

- Chromatographie ionique conforme aux principes de l'ISO 10304-1.
- Spectrométrie par ICP conforme aux principes de l'ISO 11885 (dosage en soufre et en chlore).

4.4 Équipement automatique

Des équipements automatiques peuvent être utilisés lorsque la méthode a été validée avec des échantillons de biomasse de référence d'un type de biomasse approprié. En cas d'utilisation d'un équipement automatique, les composés soufrés et chlorés peuvent être détectés sous la forme de composants gazeux (par exemple, par des méthodes infrarouges). Les analyseurs élémentaires et les analyseurs AOX sont des exemples d'analyseurs automatiques.

En cas d'utilisation d'un équipement automatique ou de la fluorescence X, la méthode doit être validée pour chaque groupe principal de biomasse d'origine (voir l'ISO 17225-1:2014, Tableau 1: biomasse ligneuse, biomasse herbacée ou biomasse fruitière), conformément au Guide CEN 13:2008, Article 3 homologation des autres méthodes avec l'une des deux approches:

- validation complète applicable aux méthodes de référence;

- validation relative, dans laquelle une comparaison est effectuée par rapport à la méthode de référence en participant, par exemple, à des essais de comparaison interlaboratoires.

NOTE Les équipements validés avec un seul matériau de référence, de la paille par exemple, ne conviennent pas systématiquement pour le dosage du soufre et du chlore, par exemple dans des échantillons de bois, car la concentration des éléments est généralement bien inférieure dans le bois et/ou les influences de la matrice différente sont inconnues.

5 Réactifs

Les réactifs répertoriés ci-dessous se rapportent à la méthode de digestion spécifiée au [paragraphe 8.1.1](#) (méthode A). Les réactifs destinés à la méthode de digestion B et les différentes méthodes de détection, conformément au [paragraphe 8.2](#), sont spécifiés dans les normes correspondantes.

5.1 Généralités

Tous les réactifs doivent être au moins de qualité analytique et adaptés à leur objet spécifique. Ils doivent, en particulier, contenir des quantités négligeables de chlore et de soufre, en d'autres termes: des quantités qui ne contribuent pas de manière significative au dosage.

5.2 Eau

L'eau déminéralisée est généralement conforme aux exigences du [paragraphe 5.1](#).

5.3 Oxygène

Oxygène ayant une pureté d'au moins 99,5 % (V/V).

5.4 Substance auxiliaire favorisant la combustion/accélérateur de combustion

Différentes substances peuvent être utilisées, par exemple: de l'acide benzoïque, de l'huile de paraffine, des capsules d'acétobutyrate ou des sachets en polyéthylène.

5.5 Utilisation de matériaux de référence certifiés (MRC ou MRN)

Utiliser des matériaux de référence certifiés, délivrés par une autorité reconnue au niveau international, pour vérifier si la précision de l'étalonnage satisfait aux caractéristiques de performance requises. Exemples de matériaux de référence certifiés: feuilles d'épinard MRN 1570, feuilles de verger MRN 1571, feuilles de tomate MRN 1573 et aiguilles de pin MRN 1575.

Si, en raison des effets de la matrice ou des limitations de la plage de concentration, aucune récupération valable de matériaux de référence certifiés ne peut être effectuée, l'étalonnage au moyen d'au moins deux MRC ou MRN pourrait résoudre ces problèmes (par exemple, aiguilles d'épicéa MRC 101 et feuilles de hêtre MRC 100). Dans ce cas, des MRC ou MRN autres que ceux utilisés pour l'étalonnage doivent être utilisés à des fins de vérification.

NOTE Un MRC ou MRN est principalement préparé et utilisé pour trois raisons:

- contribuer au développement de méthodes d'analyse précises;
- étalonner les systèmes de mesure utilisés pour faciliter les échanges de marchandises, le contrôle qualité en institut, déterminer les caractéristiques de performances ou mesurer une propriété à la limite des connaissances technologiques;
- garantir l'adéquation à long terme et l'intégrité des programmes d'assurance qualité en termes de mesures.

6 Appareillage

6.1 Généralités

- Balance analytique, avec une précision d'au moins 0,1 mg;
- équipement général de laboratoire, tel que: des fioles jaugées et des éprouvettes graduées.

6.2 Méthode A

6.2.1 Presse de pastillage, pouvant appliquer une force de 0,1 Nm, elle est équipée d'une matrice qui permet d'obtenir des pastilles d'environ 13 mm de diamètre.

6.2.2 Bombe calorimétrique, adaptée au dosage du soufre et du chlore. Elle peut être identique à celle employée pour la détermination du pouvoir calorifique (voir l'EN 14918⁵).

La bombe ne doit pas fuir durant l'essai et doit permettre une récupération quantitative du liquide. Sa surface interne peut être en acier inoxydable ou en toute autre matière capable de résister au processus de combustion ou aux produits qui en résultent.

Il convient de rappeler que toutes les bombes calorimétriques ne peuvent pas être utilisées en raison de leur principe de construction: les matériaux utilisés pour leur construction ou leurs surfaces internes peuvent réagir avec les gaz acides formés au cours de la combustion ou les absorber, rendant impossible le nettoyage total de la bombe.

ITeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

6.3 Méthode B

Flacons de digestion de l'échantillon et dispositif de chauffage associé (voir l'ISO 16967).

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4134f8be-f4bc-4434-9780-0999eb64eb7/iso-16994-2015>

7 Préparation de l'échantillon pour essai

L'échantillon pour essai est un échantillon pour analyse générale d'une granulométrie supérieure nominale maximale de 1 mm, préparé conformément à l'EN 14780⁶.

NOTE Il peut être nécessaire de préparer un échantillon pour essai présentant une dimension nominale inférieure à 1 mm, par exemple 0,25 mm, afin de conserver la précision souhaitée et les limites de répétabilité. Si une dimension nominale inférieure à 1 mm est utilisée, l'exactitude des résultats doit être contrôlée par un MRC préparé à la dimension nominale utilisée pour l'échantillon.

Les résultats devant être calculés sur une base à sec, la teneur en humidité de l'échantillon pour essai doit être déterminée parallèlement par la méthode décrite dans l'ISO 18134-3⁷, en utilisant une autre partie de l'échantillon pour essai.

5) Sera remplacée par l'ISO 18125.

6) Sera remplacée par l'ISO 14780.

7) À publier.

8 Mode opératoire

8.1 Décomposition

8.1.1 Méthode A: Combustion dans une bombe fermée

Les échantillons de biocombustibles solides sont généralement brûlés sous la forme de pastilles en raison de leur faible masse volumique et de leur comportement de combustion.

- Prendre un échantillon d'environ 1 g (sauf si la bombe calorimétrique est conçue pour d'autres quantités d'échantillon).
- Comprimer l'échantillon avec une force appropriée pour produire une pastille incassable et compacte d'un poids de 0,1 mg. Si le pouvoir calorifique est déterminé simultanément, la quantité d'échantillon peut être éventuellement ajustée, conformément à la spécification de l'EN 14918⁵).
- Transvaser l'échantillon dans un verre de quartz ou un creuset métallique.

La combustion peut être réalisée en utilisant une substance auxiliaire favorisant la combustion (5.5):

- a) Substance auxiliaire liquide favorisant la combustion: après avoir déterminé la masse de la pastille d'échantillon, la substance auxiliaire liquide doit être ajoutée au goutte à goutte sur la pastille placée dans le creuset (ce qui permet au liquide d'être absorbé) et la quantité de liquide ajouté doit être déterminée par pesée avec exactitude.
 - b) Sachet ou capsule favorisant la combustion: l'échantillon peut être introduit sous forme de poudre dans un sachet ou une capsule favorisant la combustion, dont le poids est connu avec précision. La masse de l'échantillon est calculée en pesant l'échantillon dans le sachet ou la capsule favorisant la combustion, puis en soustrayant la masse du sachet ou de la capsule.
 - c) Substance auxiliaire solide favorisant la combustion: après avoir déterminé la masse de l'échantillon, ajouter une quantité appropriée de substance auxiliaire (de l'acide benzoïque, par exemple) et déterminer la quantité de substance auxiliaire ajoutée par pesée avec exactitude. Mélanger l'échantillon et la substance auxiliaire avec précaution et préparer une pastille de l'ensemble du mélange conformément à la description précédente. S'assurer que le poids de la pastille équivaut au poids de l'échantillon et à celui de la substance auxiliaire.
- Ajouter 1 ml d'eau dans la bombe [voir également l'EN 14918⁵] si le pouvoir calorifique est déterminé simultanément]. L'eau peut aussi être omise ou utilisée en plus grande quantité (jusqu'à 5 ml). Si la teneur en chlore ou en soufre excède 2 % (m/m), des solutions alcalines peuvent être utilisées pour neutraliser les composés acides produits. Quand la chromatographie ionique est utilisée pour le dosage, la solution d'absorption peut être la phase mobile, par exemple: une solution de carbonate/bicarbonate. Dans tous les cas, l'étalonnage de la méthode et les essais à blanc doivent être réalisés avec la même quantité et le même type de solution réceptrice.
 - Placer le creuset en position et disposer le câble d'allumage. Assembler la bombe et resserrer le couvercle de manière sécurisée. La bombe est remplie avant l'allumage avec de l'oxygène à une pression de 30 bar.

NOTE 1 Si la teneur en chlore de l'échantillon est très faible, le fil de coton généralement utilisé pour l'allumage peut contribuer de manière significative à la teneur en chlore mesurée. Ceci peut être évité en utilisant un porte-échantillon constitué d'un matériau combustible hautement pur sans fil de coton.

NOTE 2 La bombe peut être rincée à l'oxygène pour réduire la formation d'oxyde nitreux durant le processus de combustion, notamment lorsque la concentration en soufre et en chlore est déterminée par chromatographie ionique (certains pics du chromatogramme ne peuvent pas être séparés de façon satisfaisante).

- Après combustion, réduire lentement la pression de la bombe avant de l'ouvrir.
- Transvaser le contenu de la bombe dans une fiole jaugée (50 ml ou 100 ml).