

S- - : DÉTERMINATION DE LA TENEUR TOTALE EN CARBONE, HYDROGÈNE, AZOTE ET SOUFRE

1. Objet

La présente méthode de référence spécifie une procédure de détermination des teneurs totales en carbone, hydrogène, azote et soufre dans les solides.

2. Domaine d'application

La présente méthode de référence est applicable aux *biocombustibles solides*. C'est une méthode d'analyse instrumentale du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du soufre.

3. Principe

L'analyseur élémentaire fonctionne sur le principe d'une combustion catalytique et une séparation des gaz libérés lors de cette combustion. Durant la combustion, les éléments C, H, N, S sont oxydés en CO₂, H₂O, NO_x, SO₂ et SO₃. Si des halogènes sont présents, ils sont aussi libérés. Les gaz libérés sont piégés sur des pièges spécifiques pour le CO₂, SO₂ et H₂O puis libérés les uns après les autres et mesurés par un détecteur thermoconductif afin d'éviter toute interférence de gaz non mesuré. Les NO_x libérés lors de cette oxydation sont réduits en N₂ et directement envoyés vers le système de détection, la différence de conductivité thermique due à la présence de l'azote sous forme de N₂ est comparée à celle du gaz vecteur (Hélium par exemple), cette différence étant proportionnelle à la teneur élémentaire en azote. Les composés soufrés sous forme de SO₃ sont réduits puis piégés sous forme de SO₂. Les halogènes volatils sont piégés sur la laine d'argent en sortie du tube de réduction. La quantité d'oxygène nécessaire pour assurer une combustion totale des gaz est gérée par la méthode d'analyse de l'appareil. Pour éviter la formation de H₂SO₄ à partir du SO₂ et H₂O ainsi que la condensation de la vapeur d'eau, tous les tubes sont chauffés.

4. Préparation de l'échantillon

Utiliser la fraction des particules des échantillons solides préparés selon la méthode S-I-1 relative au prétraitement des échantillons pour analyse physico-chimiques. On se référera également à la méthode S-I-3 relative à la détermination de la teneur en matière pondérale en matière sèche et en eau.

5. Appareillage

L'appareillage doit répondre aux exigences fonctionnelles suivantes :

- les conditions de combustion de l'échantillon doivent être telles que l'ensemble du carbone, de l'hydrogène et de l'azote présents doit être converti en dioxyde de carbone, vapeur d'eau (sauf pour l'hydrogène associé à des oxyacides de soufre et des halogénures volatils) et azote gazeux et/ou oxydes d'azote respectivement.

- les gaz de combustion doivent être traités de sorte à éliminer et/ou séparer tout composant qui interférerait ensuite avec la détection et la mesure du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau ou de l'azote dans le courant gazeux.
- l'hydrogène présent sous forme d'halogénures d'hydrogène ou d'oxyacides de soufre doit être libéré, sous forme de vapeur d'eau, dans le courant gazeux avant la détermination de la teneur en vapeur d'eau.
- tout oxyde d'azote produit par le processus de combustion doit être réduit en azote avant le passage au système de détection
- les systèmes de détection doivent fournir des réponses en corrélation directe avec les concentrations des gaz de combustion, sur toute la plage applicable, et de préférence de manière linéaire
- en cas de réponse non linéaire de la part d'un système de détection, il faut inclure des dispositions permettant d'évaluer cette réponse d'une manière se corrélant précisément avec la concentration du gaz de combustion
- il doit comprendre un moyen permettant d'afficher les réponses du détecteur ou de calculer et présenter les concentrations en carbone, hydrogène et azote dans l'échantillon après la saisie d'autres données le cas échéant

6. Réactifs utilisés

- Gaz vecteur : le gaz vecteur est l'hélium ou un autre gaz approprié selon les indications du fabricant de l'instrument.
- Oxygène
- Réactifs additionnels
- Substances d'étalonnages : substances organiques pures appropriées pour l'étalonnage (ex. : sulfanilamide). Les matériaux doivent être secs et de pureté élevée, à savoir, plus de 99.9%
- Matériaux de référence certifiés (MRC)

7. Mode opératoire

Etalonnage de l'appareil

Si le système analytique est évalué pour la première fois, définir une fonction d'étalonnage pour les mesures selon les instructions opératoires de l'instrument. Si nécessaire, ajuster la fonction d'étalonnage définie durant l'analyse.

Vérifier les performances de l'instrument en réalisant les analyses en double, en utilisant des MRC, des échantillons témoins et créer des graphes de contrôle.

Analyse des échantillons

Peser, à 0.1% près, une quantité d'échantillon d'essai entre 10 mg et 200 mg directement dans la capsule de l'échantillon et procéder à l'analyse en plusieurs répliques selon les instructions opératoires de l'instrument.

A intervalles réguliers entre les échantillons, analyser une substance d'étalonnage, un MRC ou un échantillon témoin interne du laboratoire.

L'échantillon témoin doit avoir une teneur en carbone, hydrogène et azote comparable à celle des échantillons.

Les contrôles d'étalonnage durant un cycle d'analyse peuvent être utilisés pour ajuster la fonction d'étalonnage établie. Il convient que les ajustements ne servent à compenser que de petites dérives en termes de performances de l'instrument.

Remarque : tous les échantillons ne s'oxydent pas de la même manière. Certains échantillons comme les hydrocarbures et produits dérivés ont besoin d'un maximum d'oxygène dès l'introduction dans le four car ils s'oxydent instantanément. Par conséquent, il convient d'adapter la quantité d'oxygène par échantillon et par prise d'essai.

8. Calcul

Les teneurs en carbone, hydrogène, azote et soufre de l'échantillon, telles qu'elles sont analysées, doivent être consignées sous forme d'un pourcentage en masse.

Consigner les résultats sur une base sèche en effectuant la moyenne des deux dosages ; Il est nécessaire d'utiliser les équations suivantes pour les calculs sur une base de matière sèche :

pour la teneur en carbone :

$$C_d = C_{ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

pour la teneur en azote :

$$N_d = N_{ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

pour la teneur en hydrogène :

$$H_d = \left(H_{ad} - \frac{M_{ad}}{8,937} \right) \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

où

d est la valeur en matière sèche

ad est tel que déterminé lors de l'analyse

M_{ad} est la teneur en humidité de l'échantillon au moment de l'analyse

9. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- Une référence à la présente méthode de la Région wallonne ;
- L'identification complète de l'échantillon ;
- Les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis ;
- La méthode de dosage ;
- Les résultats de l'essai incluant la base sur laquelle ils ont été exprimés (cf. point 9);
- Les détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

10. Référence

NBN EN 15104 : Biocombustibles solides – Détermination de la teneur totale en carbone, hydrogène et azote – Méthodes instrumentales