

DIN EN ISO 16994



ICS 75.160.10

Einsprüche bis 2016-03-29
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 16994:2015-07

Entwurf

**Biogene Festbrennstoffe –
Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwefel und Chlor
(ISO/FDIS 16994:2016);
Deutsche und Englische Fassung FprEN ISO 16994:2016**

Solid biofuels –

Determination of total content of sulfur and chlorine (ISO/FDIS 16994:2016);

German and English version FprEN ISO 16994:2016

Biocombustibles solides –

Détermination de la teneur totale en soufre et en chlore (ISO/FDIS 16994:2016);

Version allemande et anglaise FprEN ISO 16994:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-01-29 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 38 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (FprEN ISO 16994:2016) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 238 „Solid biofuels“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 335 „Biogene Festbrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom SIS (Schweden) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-82 AA „Biogene Festbrennstoffe“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der FprEN ISO 16994 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2
ISO 10304-1	siehe DIN EN ISO 10304-1
ISO 11885	siehe DIN EN ISO 11885
ISO 16559	siehe DIN EN ISO 16559
ISO 16967:2015	siehe DIN EN ISO 16967:2015-07
ISO 16993	siehe DIN EN ISO 16993
ISO 16995	siehe DIN EN ISO 16995
ISO 17225-1:2014	siehe DIN EN ISO 17225-1:2014-09
ISO 18134-3	siehe DIN EN ISO 18134-3

ANMERKUNG 1 Einige dieser ISO-Normen sind auf internationaler Ebene noch in Erarbeitung, weshalb die entsprechenden Dokumente noch nicht als Norm, sondern bisher erst als Norm-Entwurf, veröffentlicht wurden. Folglich können die Titel im Rahmen des Erarbeitungsprozesses gegebenenfalls noch angepasst werden.

ANMERKUNG 2 Zum ISO/TS 21748:2004 gibt es keine Deutsche Norm. Allerdings wurde der TS 2010 in die ISO 21748 überführt. Zur ISO 21748 gibt es die entsprechende DIN ISO 21748 „*Leitfaden zur Verwendung der Schätzwerte der Wiederholpräzision, der Vergleichpräzision und der Richtigkeit beim Schätzen der Messunsicherheit*“.

Die Überarbeitung dieser Internationalen Norm erfolgt im Rahmen einer Minor Revision. Dieses Verfahren wird gewählt um geringfügige Korrekturen gegenüber dem Vorgängerdokument vorzunehmen. Einsprüche zum technischen Inhalt sind nicht möglich, lediglich redaktionelle Kommentare und Einsprüche zur deutschen Sprachfassung finden Beachtung.

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 16994:2015-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aktualisierung von Verweisungen auf ISO-Normen in der Einleitung;
- b) Korrektur von Normtitel in den Normativen Verweisungen
- c) Korrektur der Verwendung von „Sulfat“ zu „Schwefel“ in Abschnitt 9.3;
- d) Korrektur der Erläuterung des Faktors zum stöchiometrischen Verhältnis der relativen Molmassen von Schwefel und Sulfat in Abschnitt 9.3:
- e) Aktualisierung des Literaturverzeichnisses;
- f) Inhalt redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 10304-1, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie — Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer*

DIN EN ISO 11885, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)*

DIN EN ISO 16559, *Biogene Festbrennstoffe — Terminologie, Definitionen und Beschreibungen*

DIN EN ISO 16967:2015-07, *Biogene Festbrennstoffe — Bestimmung von Hauptelementen — Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na und Ti (ISO 16967:2015); Deutsche Fassung EN ISO 16967:2015*

DIN EN ISO 16993, *Biogene Festbrennstoffe — Umwandlung von Analysenergebnissen einer Bezugsbasis in Ergebnisse mit anderer Bezugsbasis*

DIN EN ISO 16995, *Biogene Festbrennstoffe — Bestimmung des wasserlöslichen Gehaltes an Chlorid, Natrium und Kalium*

DIN EN ISO 17225-1:2014-09, *Biogene Festbrennstoffe — Brennstoffspezifikationen und -klassen — Teil 1: Allgemeine Anforderungen (ISO 17225-1:2014); Deutsche Fassung EN ISO 17225-1:2014*

DIN EN ISO 18134-3, *Biogene Festbrennstoffe — Bestimmung des Wassergehaltes — Ofentrocknung — Teil 3: Wassergehalt in allgemeinen Analysenproben*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

— Leerseite —

Biogene Festbrennstoffe — Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwefel und Chlor (ISO/FDIS 16994:2016)

Biocombustibles solides — Détermination de la teneur totale en soufre et en chlore (ISO/FDIS 16994:2016)

Solid biofuels — Determination of total content of sulfur and chlorine (ISO/FDIS 16994:2016)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele formelle Abstimmung vorgelegt
Dokumentsprache: D

STD Version 2.7g

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	7
4.1 Allgemeines	7
4.2 Aufschluss des Biobrennstoffs	7
4.3 Bestimmung von Sulfat und Chlorid in der Aufschlusslösung	7
4.4 Automatisches Gerät	7
5 Reagenzien	8
5.1 Allgemeines	8
5.2 Wasser	8
5.3 Sauerstoff	8
5.4 Verbrennungshilfe/-verbesserer	8
5.5 Verwendung von zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM oder SRM)	8
6 Geräte	9
6.1 Allgemeines	9
6.2 Verfahren A	9
6.3 Verfahren B	9
7 Herstellung der Versuchsprobe	9
8 Durchführung	10
8.1 Aufschluss	10
8.1.1 Verfahren A: Verbrennung in einer geschlossenen Bombe	10
8.1.2 Verfahren B: Aufschluss in einem geschlossenen Gefäß	11
8.1.3 Leerwertversuch	11
8.2 Nachweisverfahren	12
8.2.1 Ionenchromatographie	12
8.2.2 Weitere Nachweisverfahren	12
8.3 Gerätekalibrierung	12
8.4 Analyse der Aufschlusslösungen	12
9 Auswertung	13
9.1 Allgemeines	13
9.2 Gesamtgehalt an Chlor	13
9.3 Gesamtgehalt an Schwefel	13
10 Leistungsdaten	13
11 Prüfbericht	14
Anhang A (informativ) Leistungsdaten	15
Literaturhinweise	18

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (FprEN ISO 16994:2016) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 238 „Solid biofuels“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 335 „Biogene Festbrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom SIS gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen formellen Abstimmung vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 16994:2015 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/FDIS 16994:2016 wurde vom CEN als FprEN ISO 16994:2016 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Im Besonderen sollten die für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten notwendigen Annahmekriterien beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der empfangenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname wird als Information zum Nutzen der Anwender angegeben und stellt keine Anerkennung dar.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der WTO-Grundsätze zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: Foreword - Supplementary information.

Das für dieses Dokument verantwortliche Komitee ist ISO/TC 238, *Solid biofuels*.

Einleitung

Schwefel und Chlor liegen in biogenen Festbrennstoffen in schwankenden Konzentrationen vor. Während des Verbrennungsprozesses werden sie gewöhnlich in Schwefeloxide und Chloride umgewandelt. Das Vorliegen dieser Elemente und ihrer Reaktionsprodukte kann wesentlich zu Korrosion und umweltschädlichen Emissionen beitragen.

Chlor kann in verschiedenen organischen und anorganischen Verbindungen vorliegen; der Gehalt an Chlor ist größer oder gleich dem wasserlöslichen Gehalt, der nach ISO 16995 bestimmt werden kann.

Das bevorzugte Verfahren für den Aufschluss von Biomasseproben für die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwefel und Chlor ist die Sauerstoffverbrennung in einer geschlossenen Sauerstoffbombe. Ein Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass der Aufschluss im Verbindung mit der Bestimmung des Energiegehaltes nach EN 14918¹⁾ durchgeführt werden kann. Der Aufschluss in geschlossenen Gefäßen ist ein geeignetes alternatives Verfahren. Andere Analysenverfahren (z. B. Hochtemperaturverbrennung in einem Rohrofen und Eschka-Verfahren) dürfen auch angewendet werden. Die Bestimmung der gesamten Chlor- und Schwefelverbindungen kann nach unterschiedlichen Verfahrensweisen erfolgen, z. B. mittels Ionenchromatographie, ICP, Titrimetrie.

Automatische Geräte und alternative Verfahren dürfen angewendet werden, wenn diese Verfahren mit Biomasse-Referenzproben der entsprechenden Art validiert wurden und auch die Anforderungen von Abschnitt 10 erfüllen.

Eine Liste mit typischen Schwefel- und Chlorgehalten von biogenen Brennstoffen ist in ISO 17225, Anhang B, angeführt.

¹⁾ Wird ersetzt durch ISO 18125.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm beschreibt Verfahren zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwefel und an Chlor in biogenen Festbrennstoffen. Diese Internationale Norm legt zwei Verfahren für den Aufschluss des Brennstoffs und verschiedene Analysenverfahren für die quantitative Bestimmung der Elemente in den Aufschlusslösungen fest. Der Einsatz automatischer Geräte ist in dieser Internationalen Norm ebenfalls enthalten, sofern eine Validierung, wie im Dokument festgelegt, durchgeführt wird, und die Leistungsdaten denen des in dieser Internationalen Norm beschriebenen Verfahrens ähnlich sind.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 14780, *Feste Biobrennstoffe — Probenherstellung*²⁾

ISO 16559, *Solid biofuels — Terminology, definitions and descriptions*

ISO 16967:2015, *Solid biofuels — Determination of major elements — Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and T*

EN 14918, *Feste Biobrennstoffe — Bestimmung des Heizwertes*³⁾

ISO 18134-3, *Solid biofuels — Determination of moisture content — Oven dry method — Part 3: Moisture in general analysis sample*⁴⁾

ISO 10304-1, *Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate*

ISO 11885, *Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)*

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

ISO 16967, *Solid biofuels — Determination of major elements*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 16559 und die folgenden Begriffe.

3.1 Referenzmaterial RM

Material oder Substanz, von dem/der ein oder mehrere Eigenschaftswerte ausreichend einheitlich und gut nachgewiesen sind, um zur Kalibrierung eines Gerätes, zur Beurteilung eines Messverfahrens oder zur Zuweisung von Materialkennwerten verwendet zu werden

²⁾ Wird ersetzt durch ISO 14780.

³⁾ Wird ersetzt durch ISO 18125.

⁴⁾ Wird veröffentlicht.

3.2

zertifiziertes Referenzmaterial

ZRM

CRM

(en: certified reference material)

Referenzmaterial mit Zertifikat, von dem ein oder mehrere Eigenschaftswerte nach einem Verfahren zertifiziert sind, mit dem die Rückführbarkeit auf eine genaue Realisierung der Einheit erreicht wird, in der die Eigenschaftswerte angegeben sind, und bei dem jedem zertifizierten Wert eine Unsicherheit auf einem festgelegten Vertrauensniveau zugeordnet ist

3.3

NIST-Standardreferenzmaterial

SRM

von NIST ausgegebenes ZRM, das auch die zusätzlichen NIST-spezifischen Zertifizierungskriterien erfüllt und mit einem Zertifikat oder einem Analysenzertifikat herausgegeben wird, in dem die Ergebnisse von dessen Charakterisierung angegeben sind und das Angaben zu dem (den) geeigneten Verwendungszweck(en) des Materials enthält

4 Kurzbeschreibung

4.1 Allgemeines

Die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwefel und Chlor erfolgt in zwei Schritten (4.2 und 4.3) oder mit Hilfe eines automatischen Gerätes (siehe 4.4).

4.2 Aufschluss des Biobrennstoffs

- Verbrennung in einer Sauerstoffbombe und Aufnahme der sauren Gasbestandteile in einer Absorptionslösung (Verfahren A);
- Aufschluss in geschlossenen Gefäßen nach ISO 16967:2015, Teil A (Verfahren B).

4.3 Bestimmung von Sulfat und Chlorid in der Aufschlusslösung

- Ionenchromatographie in Übereinstimmung mit den Grundsätzen der ISO 10304-1;
- ICP in Übereinstimmung mit den Grundsätzen der ISO 11885 (Bestimmung als Schwefel und Chlor).

4.4 Automatisches Gerät

Automatische Geräte dürfen verwendet werden, wenn das Verfahren mit Biomasse-Referenzproben einer entsprechenden Biomasseart validiert wurde. Wenn ein automatisches Gerät Anwendung findet, dürfen Schwefel- und Chlorverbindungen als gasförmige Bestandteile nachgewiesen werden (z. B. mit Infrarot-Verfahren). Beispiele für automatische Analysengeräte schließen Elementaranalysengeräte, AOX-Analysengeräte ein.

Wenn ein automatisches Gerät oder Röntgenfluoreszenz angewendet wird, muss das Verfahren nach einem der beiden Ansätze nach CEN Guide 13:2008, Abschnitt 3, Validierung von alternativen Verfahren, für die entsprechende auf der Herkunft beruhende Hauptgruppe von Biomasse (siehe ISO 17225-1:2014, Tabelle 1: holzartige Biomasse, halmgutartige Biomasse oder Biomasse von Früchten) validiert werden:

- vollständige Validierung, wie sie bei Referenzverfahren angewendet wird;
- relative Validierung, bei der ein Vergleich mit dem Referenzverfahren erfolgt, z. B. durch Teilnahme an Ringversuchen.

ANMERKUNG Ein Gerät, das zum Beispiel nur mit Referenzmaterialien aus Stroh validiert ist, ist wegen der gewöhnlich wesentlich geringeren Konzentrationen der Elemente in Holz und/oder der unbekannten Einflüsse der unterschiedlichen Matrix nicht automatisch für die Bestimmung von Schwefel und Chlor, zum Beispiel in Holzproben, geeignet.

5 Reagenzien

Die nachstehend aufgeführten Reagenzien beziehen sich auf das in 8.1.1 festgelegte Aufschlussverfahren (Verfahren A). Reagenzien für das Aufschlussverfahren B und die verschiedenen Nachweisverfahren nach 8.2 sind in den entsprechenden Normen festgelegt.

5.1 Allgemeines

Sämtliche Reagenzien müssen mindestens analysenrein und für ihren speziellen Zweck geeignet sein. Insbesondere dürfen sie nur vernachlässigbare Mengen an Chlor und Schwefel enthalten, d. h. Mengen, die bei der Bestimmung keinen signifikanten Beitrag leisten.

5.2 Wasser

Üblicherweise erfüllt vollentsalztes Wasser die Anforderungen nach 5.1.

5.3 Sauerstoff

Reiner Sauerstoff mit einem überprüften Volumenanteil von mindestens 99,5 %.

5.4 Verbrennungshilfe/-verbesserer

Es dürfen verschiedene Substanzen verwendet werden, z. B. Benzoesäure, Paraffinöl, Acetobutyratkapseln, Polyethylentütchen.

5.5 Verwendung von zertifizierten Referenzmaterialien (ZRM oder SRM)

Zur Überprüfung, ob die Genauigkeit der Kalibrierung den geforderten Leistungsdaten entspricht, sind von einer international anerkannten Behörde ausgegebene zertifizierte Referenzmaterialien zu verwenden. Beispiele für zertifizierte Referenzmaterialien sind SRM 1570 Spinatblätter, SRM 1571 Obstbaumblätter, SRM 1573 Tomatenblätter sowie SRM 1575 Kiefernadeln.

Wenn aufgrund von Matrixeffekten oder Begrenzungen des Konzentrationsbereiches keine zufriedenstellenden Wiederfindungsraten für die zertifizierten Referenzmaterialien erhalten werden können, kann möglicherweise eine Kalibrierung mit mindestens zwei ZRM oder SRM diese Probleme lösen (zum Beispiel ZRM 101 Fichtennadeln und ZRM 100 Buchenblätter). In diesem Fall müssen für Verifizierungszwecke andere ZRM oder SRM verwendet werden als bei der Kalibrierung.

ANMERKUNG Ein ZRM oder SRM wird für drei Hauptzwecke hergestellt und verwendet:

- a) zur Unterstützung der Entwicklung genauer Analysenverfahren;
- b) zur Kalibrierung von Messsystemen, die zur Erleichterung des Warenaustausches dienen, zur Einführung der Qualitätslenkung, Bestimmung von Leistungsdaten oder Messung einer Eigenschaft bei Grenzwerten, die dem Stand der Technik entsprechen;
- c) zur Sicherstellung der langfristigen Angemessenheit und Integrität von Programmen zur Qualitätssicherung von Messungen.