ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54215— 2010 (CEN/TS 15289: 2006)

Биотопливо твердое

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ СЕРЫ И ХЛОРА

CEN/TS 15289:2006
Solid biofuels — Determination of total content of sulphur and chlorine (MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 179 «Твердое минеральное топливо»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 декабря 2010 г. № 1014-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к европейскому региональному документу CEH/TC 15289:2006 «Биотопливо твердое. Определение содержания общей серы и хлора» (CEN/TS 15289:2006 «Solid biofuels — Determination of total content sulphur and chlorine») путем изменения отдельных фраз (слов, значений показателей, ссылок), которые выделены в тексте курсивом

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2012

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 2
5 Реактивы 2
6 Оборудование и требования к нему 3
7 Подготовка пробы 3
8 Проведение испытания 3
9 Обработка результатов 5
10 Прецизионность 5
11 Протокол испытаний 6
Библиография 7

Введение

Сера и хлор присутствуют в твердом биотопливе в различных концентрациях. При сжигании топлива они обычно превращаются в оксиды серы и хлориды. Эти элементы и их соединения наносят вред окружающей среде и способствуют коррозии металлов.

Предпочтительный способ разложения образцов биомассы — сжигание в герметично закрытой бомбе, заполненной кислородом. Альтернативным является метод разложения в закрытых сосудах. Могут также использоваться другие аналитические методы (например, высокотемпературное сжигание в трубчатой печи, сжигание по Викболду или Шенингеру, метод Эшка). Определить образующиеся при этом соединения хлора и серы можно различными методами, например титриметрически или с помощью ионной хроматографии.

Могут быть также использованы другие альтернативные методы и анализаторы, если методы проверены путем анализа стандартных образцов биомассы аналогичного типа, а результаты отвечают требованиям раздела 10 настоящего стандарта.

Типичные массовые доли серы и хлора в биотопливах приведены в приложении С *[1]*.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Биотопливо твердое

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ СЕРЫ И ХЛОРА

Solid biofuels.
Determination of total content of sulphur and chlorine

Дата введения — 2012—07—01

1 Область применения

Данный стандарт устанавливает методы определения массовых долей общей серы и общего хлора в твердом биотопливе. В стандарте описаны процедура разложения проб и различные аналитические методы количественного определения элементов в полученном растворе.

Методы применимы для всех видов биотоплива с массовыми долями хлора и/или серы более 50 мг/кг.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 51309—99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии

ГОСТ Р 51760—2001 Тара потребительская полимерная. Общие технические условия

ГОСТ Р 52181—2003 Вода питьевая. Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза

ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 52964—2008 Вода. Методы определения содержания сульфатов

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 54211—2010 (ЕН 14774-3:2009) Биотопливо твердое. Определение содержания влаги высушиванием. Часть 3. Влага аналитическая

ГОСТ Р 54212—2010 (CEN/TS 14780:2005) Биотопливо твердое. Методы подготовки проб

ГОСТ Р 54213—2010 (CEN/TS 15290:2006) Биотопливо твердое. Определение макроэлементов

ГОСТ Р 54219—2010 (ЕН 14588:2010) Биотопливо твердое. Термины и определения

ГОСТ 147—95 (ИСО 1928—76) Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4245—72 Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов

ГОСТ 5583—78 (ИСО 2046—73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9326—2002 (ИСО 587—97) Топливо твердое минеральное. Методы определения хлора

ГОСТ 13867—68 Продукты химические. Обозначение чистоты

Издание официальное

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины и определения по ГОСТ Р 54219.

4 Сущность метода

4.1 Общие положения

Определение массовых долей общей серы и общего хлора проводят в два этапа (см. 4.2 и 4.3) или применяя анализаторы (см. 4.4).

4.2 Разложение пробы биотоплива и перевод кислых газообразных продуктов в раствор

- сжигание в герметично закрытой бомбе, заполненной кислородом, и абсорбция кислых газообразных продуктов поглотительным раствором (метод А);
- разложение в закрытых сосудах по ГОСТ Р 54213 (метод Б).

4.3 Определение сульфатов и хлоридов в полученном растворе

- ионная жидкостная хроматография по *ГОСТ Р 52181*;
- атомная спектрометрия по *ГОСТ Р 51309* (определение серы и хлора как элементов);
- другие подходящие аналитические методы (*ГОСТ Р 52964*, *ГОСТ 4245*).

Примечание — На практике применяют большое количество методов количественного определения сульфатов и хлоридов, значительно отличающихся друг от друга пределом обнаружения и прецизионностью.

4.4 Анализаторы

Анализаторы могут быть использованы, если метод проверен путем анализа стандартных образцов биомассы аналогичного типа. При использовании анализаторов серу и хлор чаще всего определяют из их газообразных соединений (например, метод инфракрасной спектроскопии). В других типах анализаторов определение серы и хлора основано на адсорбции органических соединений, в состав которых входят эти элементы.

Методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии серу и хлор можно определять непосредственно в образцах твердого биотоплива.

Примечание — Оборудование, работа которого проверена, например, только с помощью стандартных образцов соломы, не может считаться пригодным для определения серы и хлора в пробах, например, древесины, так как содержание этих элементов в древесине обычно намного меньше, чем в соломе, и/или неизвестно, как влияет различие в матричном составе стандартных и анализируемых образцов.

5 Реактивы

Перечисленные ниже реактивы относятся только к методу разложения пробы сжиганием, приведенному в 8.1.1 (метод А). Реактивы для разложения методом Б, а также реактивы, используемые при определении элементов различными методами по 8.2, описаны в соответствующих стандартах.

5.1 Общие положения

Все реактивы должны иметь степень чистоты не менее ч.д.а. *по ГОСТ 13867*. Особое внимание следует обратить на массовые доли в реактивах хлора и серы, которое должно быть столь незначительным, чтобы не влиять на результаты определения.

5.2 Вода второй степени чистоты по ГОСТ Р 52501. Дистиллированную воду по ГОСТ 6709 дважды перегоняют в аппаратуре из кварцевого стекла или подвергают деионизации.

В соответствии с требованиями ГОСТ Р 52501 воду второй степени чистоты хранят в герметически закрытой таре из полиэтилена высокого давления, полипропилена или боросиликатного стекла по ГОСТ Р 51760, предварительно промытой водой той же степени чистоты.

5.3 Кислород газообразный *по ГОСТ 5583* с объемной долей чистого вещества 99,95 %.

5.4 Добавки, улучшающие горение

В качестве таких добавок могут быть использованы различные вещества, например бензойная кислота, парафиновое масло, ацетобутират в виде таблеток, полиэтилен.

6 Оборудование и требования к нему

6.1 Общего назначения

6.1.1 Весы лабораторные *по ГОСТ Р 53228* с точностью взвешивания до 0,1 мг.

6.1.2 Стеклянная лабораторная посуда *по ГОСТ 1770 и ГОСТ 25336.*

6.2 Метод А

6.2.1 Пресс, оснащенный матрицей для прессования таблеток диаметром около 13 мм.

6.2.2 Бомба для сжигания, предназначенная для определения серы и хлора. Может быть использована бомба, которая применяется для определения теплоты сгорания по *ГОСТ 147.*

Бомба должна быть герметичной во время испытания и должна позволять количественно извлекать жидкие продукты после испытания. Ее внутренняя поверхность может быть сделана из нержавеющей стали или любого другого материала, на который не оказывают влияния процесс горения и продукты горения.

6.3 Метод Б

Герметично закрывающиеся сосуды для разложения по ГОСТ Р 54213.

7 Подготовка пробы

Проба для испытания представляет собой аналитическую пробу с максимальным размером частиц 1 мм или менее, приготовленную в соответствии с ГОСТ Р 54212.

Примечание — Для некоторых инструментальных методов анализа твердого биотоплива для достижения заданных значений прецизионности и предела повторяемости может возникнуть необходимость приготовления проб для испытаний с максимальным размером частиц меньше 1 мм (например, 0,25 мм).

Если результаты испытаний необходимо пересчитать на сухое состояние биотоплива, то одновременно с испытанием из отдельной навески пробы определяют содержание влаги по ГОСТ Р 54211.

8 Проведение испытания

8.1 Разложение пробы

8.1.1 Метод А: Сжигание в герметично закрытой бомбе, заполненной кислородом

Пробы твердого биотоплива, как правило, подвергают испытанию в виде прессованных таблеток, что связано с низкой плотностью вещества и особенностями его поведения при горении. Для этого:

- отбирают навеску пробы приблизительно 1 г (если бомба для сжигания не рассчитана на другие количества пробы);
- навеску пробы помещают в матрицу пресса (6.2.1) и спрессовывают, прикладывая достаточные усилия, чтобы получить компактную нерассыпающуюся таблетку, которую взвешивают с точностью до 0,1 мг. Если одновременно с настоящим испытанием проводят определение теплоты сгорания, то масса таблетки является также массой навески для определения теплоты сгорания по *ГОСТ 147*;
- переносят таблетку в кварцевый или металлический тигель.

Испытание может проводиться с использованием добавок, улучшающих горение:

а) жидкие добавки: после взвешивания таблетки и помещения ее в тигель на таблетку капают жидкую добавку (дают жидкости впитаться); точную массу добавки определяют путем взвешивания;

б) твердые добавки: при использовании твердых добавок сжигание проводят в специальной капсуле для сжигания, которую предварительно взвешивают. В капсулу помещают твердую добавку, взвешивают, а затем заполняют капсулу порошкообразной пробой. Взвешивают капсулу с пробой. Массу

навески пробы рассчитывают, вычитая из массы капсулы с пробой массу капсулы и массу твердой добавки;

- в бомбу добавляют 1 мл воды в качестве поглотительного раствора (см. также *ГОСТ 147*, если необходимо одновременно определить теплоту сгорания). Альтернативными являются условия, при которых воду не добавляют совсем или добавляют в большем количестве (до 5 мл). Если массовые доли хлора или серы превышает 2 % (масс), то в качестве поглотительного используют щелочной раствор для нейтрализации кислых продуктов сжигания. Если последующее определение предполагают проводить методом ионной хроматографии, то в качестве поглотительного раствора может быть использован карбонат-бикарбонатный раствор, служащий подвижной фазой в методе ионной хроматографии. Во всех случаях калибровку прибора и холостые испытания проводят с таким же поглотительным раствором и в том же количестве, что при испытании топлива;

- помещают тигель в держатель на крышке бомбы и закрепляют проволоку для поджигания. Собирают бомбу и плотно завинчивают крышку. Перед зажиганием бомбу наполняют кислородом до давления 30 бар.

Примечания

1 Если массовой доли хлора в пробе очень мало, использование хлопчатобумажной нити для поджигания может привести к завышенным результатам определения массовой доли хлора. Этого можно избежать, используя тигли из очень чистого материала и не используя хлопчатобумажную нить для поджигания.

2 Бомбу заполняют кислородом с большим избытком для предотвращения образования при сжигании топлива оксида трехвалентного азота, особенно если измерение массовых долей серы и хлора проводят методом ионной хроматографии (иначе некоторые пики хроматограммы могут быть недостаточно хорошо разделены);

- после сжигания медленно сбрасывают давление в бомбе перед тем, как ее открыть;

- переносят поглотительный раствор в мерную колбу (50 мл или 100 мл);

- бомбу, крышку и тигель, включая остатки от сжигания в тигле, тщательно ополаскивают водой. Промывные воды переносят в ту же мерную колбу и доливают водой до метки.

Для использования на следующем этапе некоторых аналитических методов необходима предварительная химическая обработка раствора перед заполнением мерной колбы до метки. Некоторые методы требуют предварительного фильтрования раствора.

Примечание — Если проба содержит большие концентрации серы и/или хлора (> 2 %), газообразные продукты сжигания пропускают через промывную склянку, содержащую поглотительный раствор. Газы поступают по трубке, оканчивающейся погруженным в раствор пористым диском. Это обеспечивает полное растворение кислых газообразных продуктов сжигания. Раствор из промывной склянки может быть объединен с основным раствором из бомбы либо проанализирован отдельно.

При использовании этого метода одновременно с разложением пробы можно определять теплоту сгорания. В этом случае следует соблюдать требования *ГОСТ 147*. Массовые доли других галогенов (фтора, брома, йода) могут быть определены подобным методом.

8.1.2 Метод Б: Разложение в закрытом сосуде

Метод разложения в закрытом сосуде описан в ГОСТ Р 54213. При определении хлора для разложения навески используют H_2O_2 в количестве 0,8 мл на 100 мг пробы. Это количество больше по сравнению с ГОСТ Р 54213, что позволяет избежать потерь хлора.

8.1.3 Холостой опыт

Холостой опыт проводят с использованием тех же процедур и методов, которые описаны в 8.1.1 или 8.1.2 соответственно, но без навески пробы. Результат холостого опыта позволяет оценить как содержание определяемых элементов в реактивах, так и любые загрязнения от оборудования и из атмосферы лаборатории. Этот результат не должен быть значительным по величине.

Примечание — Массовую долю элементов в растворе холостого опыта, составляющую 10 % или менее от содержания элементов в анализируемом растворе, считают незначительной по величине. При низком уровне содержание элементов в пробе считают допустимым, если массовая доля элементов в растворе холостого опыта не превышает пределов обнаружения.

8.2 Методы определения

8.2.1 Ионная хроматография

Ионная хроматография — метод, рекомендованный для определения серы и хлора. Определение проводят в соответствии с *ГОСТ Р 52181*.

Примечание — Раствор, полученный после разложения пробы, следует подавать в хроматограф с помощью шприца, оснащенного фильтрующей насадкой с размером пор 0,45 мкм, для предотвращения повреждения хроматографа.

8.2.2 Другие аналитические методы

Могут быть использованы следующие стандартные методы определения серы и хлора: метод атомной спектрометрии (*ГОСТ Р 51309*), титриметрические методы (*ГОСТ Р 52964, ГОСТ 4245, ГОСТ 9326*), ион-селективное титрование (*ГОСТ 9326*).

9 Обработка результатов

9.1 Общие положения

Результаты испытаний, представляющие собой среднеарифметическое значение двух параллельных определений, округляют до двух значащих цифр после запятой. Результаты могут быть пересчитаны на сухое состояние топлива по 9.2.

9.2 Общий хлор

Массовую долю общего хлора в сухой пробе, Cl^d, выраженную в *мг/кг*, вычисляют по формуле

$$Cl^d = \frac{(c - c_0)V}{m} \frac{100}{(100 - W^a)}, \quad (1)$$

где c — массовая доля хлора в анализируемом растворе, мг/дм^3;

c_0 — массовая доля хлора в растворе холостого опыта, мг/дм^3;

V — объем раствора, см^3;

m — масса навески пробы, взятой для испытания, г.

Результаты представляют на сухое состояние топлива.

Результаты испытаний могут быть пересчитаны на различные состояния топлива.

9.3 Общая сера

Массовую долю общей серы в сухой пробе, S^d, выраженную в *мг/кг*, вычисляют по формуле

$$S^d = \frac{(c - c_0) \cdot V \cdot 0{,}3338}{m} \frac{100}{(100 - W^a)}, \quad (2)$$

где c — массовая доля сульфат-иона в анализируемом растворе, мг/дм^3;

c_0 — массовая доля сульфат-иона в растворе холостого опыта, мг/дм^3;

V — объем раствора, см^3;

m — масса навески пробы, взятой для испытания, г;

0,3338 — стехиометрическое соотношение относительных молярных масс серы и сульфат-иона.

Результаты представляют на сухое состояние топлива.

10 Прецизионность

10.1 Общие положения

Прецизионность, указанная в настоящем разделе, относится к рекомендованным данным стандартом методу разложения в калориметрической бомбе (см. 8.1.1) и методу определения с помощью ионной хроматографии (см. 8.2.1) и не относится к другим методам.

10.2 Повторяемость

Результаты двух параллельных определений, проведенных в короткий промежуток времени, но не одновременно в одной лаборатории одним исполнителем с помощью одной и той же аппаратуры из двух навесок, отобранных от одной аналитической пробы, не должны отличаться больше, чем на величину, указанную в таблице.

Таблица — Повторяемость и воспроизводимость метода

Массовая доля серы и хлора в сухом топливе	Максимально допустимые расхождения между результатами *при доверительной вероятности P = 0,95* (на сухое состояние)	
	предел повторяемости	предел повторяемости
Хлор ≤ 500 мг/кг > 500 мг/кг	50 мг/кг 10 % от среднего значения	100 мг/кг 20 % от среднего значения
Сера ≤ 500 мг/кг > 500 мг/кг	50 мг/кг 10 % от среднего значения	100 мг/кг 20 % от среднего значения

10.3 Воспроизводимость

Результаты, представляющие собой среднеарифметические значения двух параллельных определений, полученные в двух различных лабораториях при анализе представительных порций, отобранных от одной и той же пробы после последней стадии ее приготовления, не должны отличаться больше, чем на величину, указанную в таблице 2.

11 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

а) сведения о лаборатории, проводившей испытание и дату проведения испытания;

б) идентификацию пробы;

в) ссылку на настоящий стандарт;

г) методы, используемые для разложения пробы и определения;

д) результаты испытаний с указанием состояния топлива, на которое они выражены, в соответствии с разделом 10;

е) особенности, отмеченные по ходу испытания;

ж) любые проведенные операции, не включенные в настоящий стандарт или необязательные.

Библиография

[1] *ГОСТ Р 54220—2010 (ЕН 14961-1:2010) Биотопливо твердое. Технические характеристики и классы топлива. Часть 1. Общие требования*

УДК 662.6:543.812:006.354 ОКС 75.160.10 А19 ОПК 02 5149

Ключевые слова: биотопливо твердое, общая сера, общий хлор, методы определения

Редактор *М.Р. Холодкова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 23.04.2012. Подписано в печать 04.05.2012. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,12. Тираж 109 экз. Зак. 433.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru