ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54214— 2010 (CEN/TS 15297: 2006)

Биотопливо твердое

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

CEN/TS 15297:2006
Solid biofuels — Determination of minor elements
(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. № 1013-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к европейскому региональному документу CEH/TC 15297:2006 «Биотопливо твердое. Определение микроэлементов» (CEN/TS 15297:2006 «Solid biofuels — Determination of minor elements») 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 Обозначения и сокращения . . . 2
5 Сущность метода . . . 2
6 Реактивы . . . 2
7 Оборудование и требования к нему . . . 2
8 Подготовка пробы . . . 3
9 Разложение пробы . . . 3
10 Методы определения . . . 4
11 Обработка результатов . . . 4
12 Протокол испытаний . . . 4
Библиография . . . 5

Введение

Присутствие микроэлементов в твердом биотопливе в некоторых случаях может быть связано с отрицательным влиянием окружающей среды. Например, некоторые энергетические сельскохозяйственные культуры накапливают кадмий, а в загрязненных районах в биотопливе могут быть обнаружены повышенные концентрации и других токсических элементов. Это может стать проблемой в том случае, если зола, образующаяся при сжигании твердого биотоплива, будет возвращена в лес в качестве удобрения.

Следовые элементы (микроэлементы) часто присутствуют в биотопливе в очень низких концентрациях, что усложняет их определение из-за необходимости предпринимать особые меры предосторожности во избежание возможных загрязнений при приготовлении и разложении пробы. Типичные концентрации микроэлементов в твердых биотопливах приведены в *[1]*.

В настоящем стандарте регламентированы химические методы анализа. Альтернативные инструментальные методы, такие как рентгено-флуоресцентная спектрометрия или прямое определение с помощью ртутного анализатора, могут быть использованы при наличии контроля путем анализа подходящих стандартных образцов биомассы.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Биотопливо твердое

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Solid biofuels. Determination of minor elements

Дата введения — 2012—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на все виды твердого биотоплива и устанавливает методы определения следующих микроэлементов: мышьяка, кадмия, кобальта, хрома, меди, ртути, марганца, молибдена, никеля, свинца, сурьмы, ванадия и цинка.

В стандарте регламентированы методы разложения проб и предложены подходящие инструментальные методы определения элементов. Эти методы применимы также для определения селена, олова и таллия.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 51212—98 Вода питьевая. Методы определения содержания общей ртути беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией

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

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

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

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

ГОСТ 4152—89 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации мышьяка

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10484—78 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 13867—68 Продукты химические. Обозначения чистоты

ГОСТ 18293—72 Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра

ГОСТ 19413—89 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации селена

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, опубликован-

Издание официальное

ным 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 Обозначения и сокращения

4.1 Обозначения

As — Мышьяк
Cd — Кадмий
Co — Кобальт
Cr — Хром
Cu — Медь
Hg — Ртуть
Mn — Марганец
Mo — Молибден
Ni — Никель
Pb — Свинец
Sb — Сурьма
V — Ванадий
Zn — Цинк
Se — Селен
Sn — Олово
Tl — Таллий

4.2 Сокращения

4.2.1 CV-AAS — Атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией методом холодного пара.
4.2.2 GF-AAS — Атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией в графитовой печи.
4.2.3 HG-AAS — Атомно-абсорбционная спектрометрия с генерацией гидридов.
4.2.4 ICP-OES — Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.
4.2.5 ICP-MS — Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

5 Сущность метода

Навеску аналитической пробы разлагают смесью азотной кислоты, пероксида водорода и в некоторых случаях фтористоводородной кислоты в закрытом сосуде из фторопласта при нагревании в микроволновой печи или другом нагревательном блоке. Затем содержимое сосуда разбавляют водой и определяют в растворе элементы подходящими инструментальными методами.

6 Реактивы

6.1 Общие положения

При проведении испытаний следует использовать химические реактивы, степень чистоты которых не ниже ч. д. а. (чистый для анализа) по *ГОСТ 13867*. Если при этом содержание элементов в растворе холостого опыта неприемлемо высоко, т. е. составляет более 30 % от содержания в анализируемом растворе, используют химические реактивы марки ос. ч.

6.2 *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.

6.3 Кислота фтористоводородная (плавиковая) (HF) *по ГОСТ 10484*, раствор 40 % (масс.) плотностью ρ_{20} = 1,13 г/см^3.

ВНИМАНИЕ — Плавиковая кислота может быть опасна для здоровья.

6.4 Водорода пероксид (H_2O_2), раствор 30 % (масс.) плотностью ρ_{20} = 1,11 г/см^3 *по ГОСТ 10929*.

6.5 Кислота азотная (HNO_3) *по ГОСТ 4461*, раствор 65 % (масс.) плотностью ρ_{20} = 1,40 г/см^3.

7 Оборудование и требования к нему

7.1 Сушильный шкаф или другой нагревательный блок, подходящий для использования при разложении проб, с контролем температуры и терморегулятором, обеспечивающий температуру (220 ± 10) °С.

7.2 Микроволновая печь, предназначенная для лабораторных работ, оснащенная устройством для контроля температуры.

7.3 Сосуды для разложения проб, выдерживающие температуру нагревательного блока, как правило из фторопласта.

7.4 Весы *по ГОСТ Р 53228* с точностью взвешивания до 1 мг.

7.5 Пластиковые мерные колбы.

8 Подготовка пробы

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

При измельчении пробы особое внимание следует обратить на возможность ее загрязнения материалом, из которого изготовлены внутренние части мельницы. Эти материалы подбирают в зависимости от того, какие элементы подлежат определению. Если, например, стоит задача с высокой точностью определить низкое содержание хрома и никеля, то части мельницы, соприкасающиеся с пробой, не должны быть изготовлены из нержавеющей стали, их заменяют деталями из карбида вольфрама или титана. Из-за повышенной истираемости не следует также применять высокоскоростные мельницы.

Результаты испытаний представляют на сухое состояние топлива, поэтому из отдельной навески пробы определяют содержание влаги по ГОСТ Р 54211.

9 Разложение пробы

9.1 Навеску тщательно перемешанной аналитической пробы массой 400—500 мг взвешивают с точностью ± 1 мг и помещают в сосуд для разложения пробы.

9.2 В сосуд приливают 2,5 $см^3$ раствора пероксида водорода (см. 6.4) и дают постоять 1—5 мин.

9.3 Добавляют 5 $см^3$ азотной кислоты (см. 6.5).

9.4 Добавляют 0,4 $см^3$ фтористоводородной кислоты (см. 6.3) и закрывают сосуд. Фтористоводородную кислоту можно не добавлять, если известно, что для данного типа твердого биотоплива такие же результаты получаются и в отсутствие плавиковой кислоты. При использовании фтористоводородной кислоты для анализа применяют устойчивые к ней посуду и другое соприкасающееся с ней оборудование.

Примечания

1 При таких, относительно низких, концентрациях фтористоводородной кислоты и определении элементов методами ICP-OES или ICP-MS требованию устойчивости к фтористоводородной кислоте должна соответствовать лишь одна часть приборов — распылитель. Сведения о возможности использования фтористоводородной кислоты должны быть отражены в инструкции по эксплуатации прибора.

2 В некоторых случаях возможно использовать борную кислоту для связывания в комплекс избытка фтористоводородной кислоты. Такая необходимость может возникнуть при применении для определения методов GF-AAS или ICP-OES, причем допустимость такой операции должна быть оговорена в инструкции к прибору. Однако примеси, присутствующие в борной кислоте, могут привести к завышенным результатам холостого опыта.

9.5 Разлагают навеску пробы, используя одну из следующих процедур.

9.5.1 В микроволновой печи: нагревают до 190 °С в течение 15 мин и выдерживают при этой температуре 20 мин.

9.5.2 В печи с электронагревом: нагревают до 220 °С в течение 60 мин и выдерживают при этой температуре еще 60 мин.

Примечания

1 При использовании печи с электронагревом температура разложения пробы более высокая, чем при использовании микроволновой печи вследствие меньшей скорости нагрева жидкости в этой системе.

2 Если доступные пластиковые сосуды для разложения не выдерживают температуру более 170 °С, температуру можно снизить, но при этом следует убедиться, что получающиеся результаты сравнимы с результатами, полученными при 220 °С, проведя анализ стандартного образца биомассы аналогичного типа.

9.6 Сосуд охлаждают и переносят содержимое в мерную колбу. Сосуд тщательно промывают водой (см. 6.2), сливая промывные воды в ту же мерную колбу. Доливают воду до метки. Вместимость мерной колбы зависит от используемого метода определения.

9.7 Проводят холостой опыт, следуя процедурам, описанным в 9.1—9.6, но без навески пробы. Результат холостого опыта позволяет оценить содержание определяемых элементов в реактивах, а также загрязнения от оборудования и воздуха лаборатории. Полученный результат холостого опыта вычи-

тают из результата, полученного при анализе пробы. Вклад холостого опыта не должен быть количественно значимым. Если он составляет больше 30 % от результата анализа пробы, то результат холостого опыта фиксируют, а весь анализ повторяют с использованием более чистых реактивов.

9.8 Если для контроля качества измерений используют стандартные растворы (коммерчески доступные или приготовленные из чистых солей), необходимо, чтобы состав и концентрация кислот в стандартных растворах были такими же, как в анализируемом растворе и растворе холостого опыта.

10 Методы определения

10.1 As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V и Zn могут быть определены методами ICP-MS, ICP-OES или GF-AAS при условии, что пределы обнаружения используемых методов достаточны для установления концентрации элемента в пробе (например, по *ГОСТ Р 51309*).

10.2 As и Se определяют методом HG-AAS, а также по *ГОСТ 4152* и *ГОСТ 19413*.

10.3 Hg определяют методом CV-AAS в соответствии с *ГОСТ Р 51212*.

10.4 Pb и Zn определяют колориметрическим методом по *ГОСТ 18293*.

10.5 Другие инструментальные методы могут быть использованы, если их альтернативность доказана результатами анализа стандартных образцов биомассы подходящего типа.

10.6 Точность измерений при использовании инструментальных методов проверяют путем анализа сертифицированных стандартных образцов и сравнения полученных результатов с паспортными значениями. Если сертифицированные стандартные образцы подходящего состава отсутствуют, для проверки точности измерений можно использовать метод стандартных добавок.

11 Обработка результатов

Результат испытаний представляют как среднеарифметическое значение двух параллельных определений и выражают на сухое состояние топлива. Результаты испытаний могут быть пересчитаны на различные состояния топлива.

Массовую долю элемента в сухой пробе $Э^d$, выраженную в мг/кг, вычисляют по формуле

$$Э^d = \frac{(c_Э - c_{Э,0})V}{m} \frac{100}{(100 - W^a)}, \quad (1)$$

где $c_Э$ — концентрация элемента в растворе пробы, мг/дм^3;

$c_{Э,0}$ — концентрация элемента в растворе холостого опыта, мг/дм^3;

V — объем раствора пробы, см^3;

m — масса навески топлива, отобранная для испытания, г;

W^a — массовая доля влаги в аналитической пробе топлива, % масс.

12 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

а) идентификационные данные лаборатории и дату проведения испытания;

б) идентификацию исследуемой пробы;

в) ссылку на настоящий стандарт;

г) результаты испытаний с указанием, на какое состояние топлива они выражены;

д) любые особенности, отмеченные в ходе испытаний;

е) проводившиеся при испытаниях процедуры, не описанные в данном стандарте 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 А 19 ОКП 02 5149

Ключевые слова: биотопливо твердое, микроэлементы, методы определения

Редактор *М.Р. Холодкова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.Е. Нестерова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 11.04.2012. Подписано в печать 23.04.2012. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,98. Тираж 109 экз. Зак. 358.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.