МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32985— 2014 (EN 15104:2011)

БИОТОПЛИВО ТВЕРДОЕ

Определение углерода, водорода и азота инструментальными методами

(EN 15104:2011, MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

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 перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 20 октября 2014 № 71-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 апреля 2015 г. № 283-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32985—2014 (EN 15104:2011) введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 апреля 2016 г.

5 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к европейскому стандарту EN 15104:2011 «Биотопливо твердое. Определение углерода, водорода и азота. Инструментальные методы» («Solid biofuels — Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen — Instrumental methods», MOD) путем изменения отдельных фраз (слов, значений показателей, ссылок), которые выделены в тексте курсивом.

Европейский региональный стандарт EN 15104:2011 разработан Европейским комитетом по стандартизации (CEN) ТК 335 «Биотопливо твердое»

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Август 2019 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2015, 2019

В Российской Федерации 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

Введение

Инструментальные методы определения углерода, водорода и азота в настоящее время получили широкое распространение, их все чаще применяют вместо известных стандартных химических методов анализа.

Достоверное определение содержания углерода, водорода и азота важно для контроля качества топлива. Результаты определения этих элементов могут быть использованы как исходные данные для проектных и производственных расчетов на предприятиях, сжигающих твердое биотопливо. Содержание азота важно с экологической точки зрения в связи с выбросами NO_x в атмосферу оксидов азота, образующихся при сжигании. Содержание водорода необходимо для расчета низшей теплоты сгорания. Содержание углерода требуется для определения выбросов CO_2.

Считается, что при содержании азота в топливах менее 0,1 % наиболее надежным методом определения является метод Кьельдаля по ГОСТ 28743.

Метод, регламентированный настоящим стандартом, имеет в своей основе процедуры, изложенные в ГОСТ 32979, и заключается в определении массовой доли общего углерода (включая углерод карбонатов), общего водорода (включая водород влаги) и азота инструментальными методами.

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

БИОТОПЛИВО ТВЕРДОЕ

Определение углерода, водорода и азота инструментальными методами

Solid biofuels. Determination of carbon, hydrogen and nitrogen by instrumental methods

Дата введения — 2016—04—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на все виды твердого биотоплива и устанавливает инструментальный метод определения массовых долей общего углерода, общего водорода и азота.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.315—97[1)] Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 2408.1—95 (ИСО 625—96) Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода

ГОСТ 13867—68 Продукты химические. Обозначение чистоты

ГОСТ 28743—93 (ИСО 333—96) Топливо твердое минеральное. Методы определения азота

ГОСТ 32975.3—2014 (EN 14774-3:2009) Биотопливо твердое. Определения содержания влаги высушиванием. Часть 3. Влага аналитическая

ГОСТ 32979—2014 (ISO 29541:2010) Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота

ГОСТ 33104—2014 (EN 14588:2010) Биотопливо твердое. Термины и определения

ГОСТ 33255—2015 (EN 14780:2011) Биотопливо твердое. Методы подготовки проб

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ 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 по ГОСТ 33104.

[1)] Утратил силу на территории Российской Федерации в части приложений Г и Д. На территории РФ пользоваться ГОСТ Р 8.753—2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения».

Издание официальное

4 Сущность метода

Навеску пробы сжигают в кислороде или в смеси кислорода с газом-носителем в условиях, при которых образуются зола и газообразные продукты сжигания, состоящие в основном из диоксида углерода, паров воды, элементарного азота и (или) оксидов азота, газообразных соединений серы и галогенидов водорода.

Продукты сжигания подвергают обработке для выделения водорода из соединений с серой или галогенами и образования паров воды, для восстановления оксидов азота до элементарного азота, а также для удаления соединений, мешающих дальнейшему проведению анализа. Далее диоксид углерода, водяной пар и азот в газовом потоке количественно определяют подходящими инструментальными методами.

5 Реактивы и стандартные образцы

5.1. Общие положения

При проведении испытаний следует использовать химические реактивы, квалификация которых не ниже ч. д. а. по ГОСТ 13867.

Следует соблюдать осторожность при обращении с реактивами, многие из которых обладают токсичными и коррозионными свойствами.

5.2 Газ-носитель

Гелий или другой газ, указанный в инструкции по эксплуатации прибора.

5.3 Кислород

Технические характеристики приведены в инструкции по эксплуатации прибора.

5.4 Дополнительные реактивы

Тип и качественные характеристики дополнительных реактивов приведены в инструкции по эксплуатации прибора.

5.5 Вещества для градуировки

Чистые органические вещества, используемые для градуировки, приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Примеры веществ, применяемых для градуировки, и рассчитанные в них массовые доли C, H и N

Наименование	Формула	C, %	H, %	N, %
Ацетанилид	C_8H_9NO	71,1	6,7	10,4
Атропин	$C_{17}H_{23}NO_3$	70,6	8,0	4,8
Бензойная кислота	$C_7H_6O_2$	68,8	5,0	0,0
Цистин	$C_6H_{12}N_2O_4S_2$	30,0	5,0	11,7
Дифениламин	$C_{12}H_{11}N$	85,2	6,6	8,3
ЭДТА	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	41,1	5,5	9,6
Фенилаланин	$C_9H_{11}NO_2$	65,4	6,7	8,5
Сульфаниламид	$C_6H_8N_2O_2S$	41,8	4,7	16,3
Сульфаниловая кислота	$C_6H_7NO_3S$	41,6	4,1	8,1
ТРИС {три(гидроксиметил)аминометан}	$C_4H_{11}NO_3$	39,7	9,2	11,6

Используемые вещества должны быть сухими и иметь высокую степень чистоты (> 99,9 %). Если вещества, приведенные в таблице 1, сертифицированы, то при градуировке используют указанные в сертификатах величины массовых долей углерода, водорода и азота. Другие чистые вещества также могут быть использованы при условии, что они отвечают требованиям настоящего стандарта.

5.6 Стандартные образцы

Государственные стандартные образцы (ГСО) представляют собой сертифицированные образцы твердого биотоплива, углей или коксов с известным содержанием углерода, водорода или азота, установленным по ГОСТ 2408.1 и ГОСТ 28743. ГСО должны соответствовать ГОСТ 8.315. Используют стандартные образцы, близкие по составу анализируемым пробам.

6 Аппаратура

Для определения углерода, водорода и азота инструментальными методами используют приборы, выпускаемые промышленностью. Тип прибора должен быть сертифицирован, зарегистрирован в Государственных реестрах средств измерений Российской Федерации и стран СНГ и допущен к применению в этих государствах в соответствии с установленными процедурами.

Используемые приборы должны отвечать следующим функциональным требованиям:

a) условия сжигания пробы должны обеспечивать полное превращение углерода (включая углерод карбонатов) в диоксид углерода, водорода (включая водород гидратной влаги минералов и исключая водород, связанный с серой и летучими галогенами) в водяной пар и азота в газообразный азот и (или) оксиды азота;

b) газообразные продукты сжигания или их аликвота (точно измеренная порция) должны быть соответствующим образом обработаны для удаления и (или) отделения всех компонентов, которые могут в дальнейшем мешать идентификации и измерению содержания диоксида углерода, водяного пара или азота в газовом потоке;

c) водород, связанный с галогенами и серой, должен быть выделен и возвращен в газовый поток в виде водяного пара до проведения измерения;

d) оксиды азота, образовавшиеся при сжигании навески пробы, должны быть восстановлены до элементарного азота перед проведением измерения;

e) сигнал детектора должен быть пропорционален концентрации определяемого газа в области измеряемых концентраций, причем предпочтительна линейная зависимость;

f) если зависимость между сигналом детектора и концентрацией определяемого газа нелинейна, аппаратура должна быть снабжена системой, обеспечивающей корреляцию между величиной сигнала детектора и концентрацией определяемого продукта сжигания;

g) в состав аппаратуры должен входить дисплей для отображения сигналов детектора или система, позволяющая после введения необходимых данных рассчитывать и представлять концентрации углерода, водорода и азота в пробе.

Примечание — Система, производящая оценку сигнала детектора и соответствующие расчеты, может быть встроена в аппаратуру или представлять собой дополнительный вспомогательный блок.

7 Подготовка пробы

Проба биотоплива для испытаний представляет собой аналитическую пробу с размером частиц не более 1 мм, подготовленную по ГОСТ 33255.

Одновременно с определением C, H и N из отдельной навески аналитической пробы определяют содержание в ней влаги по ГОСТ 32975.3.

Примечания

1 Для проведения испытаний некоторые типы оборудования требуют использовать пробы, измельченные до размера частиц менее 1 мм (например 0,25 мм) для того, чтобы добиться заявленной прецизионности измерений. При поступлении на испытание нового вида биотоплива, не встречавшегося ранее, размер частиц аналитической пробы подбирают экспериментально.

2 Во избежание получения заниженных результатов определения водорода для некоторых типов оборудования необходимо использовать сухую аналитическую пробу. Высушивание аналитической пробы проводят непосредственно перед определением по ГОСТ 32975.3. При использовании сухих проб существует риск получения заниженных результатов по содержанию углерода.

8 Проведение испытаний

8.1 Подготовка навески

Навеску пробы взвешивают с точностью, равной 0,1 % от ее величины. Величина навески определяется инструкцией по эксплуатации прибора и зависит от типа прибора и от ожидаемых содержаний углерода, водорода и азота.

Если используют приборы для микро- или полумикроанализа, навеску пробы взвешивают непосредственно в капсуле, предназначенной для проведения определения. В других случаях навеску пробы взвешивают в капсуле или в стаканчике для взвешивания, из которого ее переносят в капсулу.

8.2 Градуировка прибора

После включения прибора его подготавливают к работе и градуируют в соответствии с инструкцией по эксплуатации. При необходимости дополнительную регулировку градуированного прибора проводят по ходу работы при проведении проверочных измерений. Проверяют градуировку прибора с помощью стандартных процедур, таких как проведение параллельных определений в веществах для градуировки (5.5), стандартных образцах (5.6) или контрольных пробах и построение контрольных градуировочных графиков. Градуировка и контроль качества измерений должны проводиться таким образом и с такой регулярностью, чтобы оператор был достаточно уверен в точности результатов измерений. Результаты исследования, проведенного BioNorm2 (Приложение А), демонстрируют в том числе стабильность работы изготавливаемых промышленностью приборов и качество измерений, проведенных с их помощью в ряде исследовательских лабораторий.

8.3 Испытание проб

Анализ навески пробы, приготовленной по (8.1), проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Периодически между сериями испытаний проб проводят испытание вещества для градуировки (5.5), стандартного образца (5.6) или внутрилабораторной контрольной пробы.

Контрольную пробу выбирают в соответствии с ожидаемыми содержаниями углерода, водорода и азота в испытуемых пробах биотоплива.

Пример последовательности измерений при работе на автоматическом анализаторе CHN:

a) 2 рядовые пробы для проверки готовности прибора к работе;

b) 3 образца градуировочного вещества для проверки или проведения градуировки;

c) 1 контрольная лабораторная проба для проверки готовности градуированного прибора к работе с данным типом проб;

d) 9 испытуемых проб (проведение двух параллельных определений в каждой из них);

e) 2 образца градуировочного вещества для проверки градуировки;

f) повторение измерений по d)—e) до тех пор, пока не будет получено достаточное количество результатов для каждой испытуемой пробы;

g) 1 контрольная лабораторная проба.

Проверочные измерения во время выполнения анализа могут быть использованы для дополнительной регулировки прибора в соответствии с параметрами градуировки (см. 8.2). Дополнительная регулировка должна лишь компенсировать небольшие отклонения в настройке прибора при его эксплуатации. Если относительная разница между результатами двух контрольных измерений превышает 10 %, то это обычно свидетельствует о возможной неисправности прибора.

9 Обработка результатов

Полученные экспериментальные величины представляют собой массовые доли общего углерода (C^a), водорода (включая водород аналитической влаги) (H^a) и азота (N^a) в аналитической пробе твердого биотоплива, выраженные в процентах.

Массовые доли общего углерода (C^d), водорода (H^d) и азота (N^d) в сухой пробе твердого биотоплива, %, вычисляют по формулам:

$$C^d = C^a \frac{100}{100 - W^a}; \quad (1)$$

$$H^d = \left[H^a - \frac{W^a}{8{,}937} \right] \frac{100}{100 - W^a}; \quad (2)$$

$$N^d = N^a \frac{100}{100 - W^a}, \quad (3)$$

где W^a — массовая доля влаги в аналитической пробе, определяемая по ГОСТ 32975.3, %.

Результаты испытаний, представляющие собой средние арифметические значения результатов параллельных определений, округляют до 0,1 % для углерода и водорода и до 0,05 % — для азота.

Результаты анализа могут быть пересчитаны на рабочее состояние биотоплива по [3].

10 Статистическая обработка результатов

Статистическая обработка результатов, полученных с помощью настоящего метода для проб древесной щепы и истощенного оливкового жмыха при проведении европейских сравнительных исследований, приведена в приложении А. Содержания углерода и водорода в этих двух пробах типичны для твердого биотоплива. В то же время древесная щепа и истощенный оливковый жмых представляют собой биомассы с самым низким и самым высоким содержанием азота соответственно.

11 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

а) ссылку на настоящий стандарт;

б) результаты испытаний с указанием, на какое состояние биотоплива они выражены;

в) идентификацию лаборатории и дату проведения испытаний;

г) идентификацию продукции или испытуемой пробы;

д) описание любых отклонений от требований настоящего стандарта;

е) описание особенностей, замеченных во время испытаний, которые могли повлиять на их результат.

Приложение А
(справочное)

Результаты статистической обработки данных

Сравнительные испытания были проведены в лабораториях Австрии, Бельгии, Дании, Финляндии, Германии, Ирландии, Италии, Нидерландов, Испании, Швеции и Великобритании. Испытания проводили с использованием аппаратуры, реактивов и прочих условий, соответствующих требованиям настоящего стандарта.

Испытания проводили на двух пробах: древесной щепы и истощенного оливкового жмыха, произведенных в EU-project BioNorm в 2008 г. в соответствии с [1]. Проба «древесная щепа» была изготовлена из немецкой щепы хвойных деревьев, высушенной и измельченной до частиц размером 1 мм с помощью ножевой мельницы. Проба «истощенный оливковый жмых» была получена из обычного открытого хранилища предприятия в Испании, производящего оливковое масло. В исходной пробе присутствовали косточки и другие примеси, которые были удалены вручную. Пробу для испытания приготовили в два этапа, используя грубую ножевую мельницу, оснащенную ситом с размером отверстий 10 мм, и лабораторную ножевую мельницу с водяным охлаждением ножей, оснащенную ситом с размером отверстий 1 мм.

Все данные приведены на сухое состояние топлива.

Результаты статистической обработки данных, проведенной в соответствии с [2], представлены в таблицах А.1, А.2 и А.3.

Примечания

1 Объяснение символов, используемых в таблицах А.1, А.2 и А.3, приведено в таблице А.1.

2 Пересчет результатов анализа на другие состояния топлива проводят по [3].

Таблица А.1 — Статистическая обработка результатов определения углерода

Проба	n	l	o	x	s_R	CV_R	s_r	CV_r
	шт.	шт.	%	% масс.	% масс.	%	% масс.	%
Древесная щепа	27	128	1,5	50,3	0,55	1,1	0,14	0,29
Истощенный оливковый жмых	26	123	1,6	48,0	0,55	1,2	0,27	0,56
Символы								
n	Количество лабораторий после исключения результатов, признанных выбросами							
l	Количество отдельных результатов испытаний после исключения выбросов							
o	Процент выбросов при параллельных определениях							
x	Среднеарифметическое значение всех учтенных результатов							
s_R	Стандартное отклонение воспроизводимости							
CV_R	Коэффициент вариации воспроизводимости							
s_r	Стандартное отклонение повторяемости							
CV_r	Коэффициент вариации повторяемости							

Таблица А.2 — Статистическая обработка результатов определения водорода

Проба	n	l	o	x	s_R	CV_R	s_r	CV_r
	шт.	шт.	%	% масс.	% масс.	%	% масс.	%
Древесная щепа	28	135	0	6,1	0,36	5,9	0,07	1,2
Истощенный оливковый жмых	24	115	0	5,7	0,32	5,77	0,06	1,1

Таблица А.3 — Статистическая обработка результатов определения азота

Проба	n	l	o	x	s_R	CV_R	s_r	CV_r
	шт.	шт.	%	% масс.	% масс.	%	% масс.	%
Древесная щепа	18	84	6,7	0,10	0,04	30	0,01	7,4
Истощенный оливковый жмых	25	115	7,3	1,40	0,11	8,1	0,04	3,2

Примечания

1 Большая величина стандартного отклонения воспроизводимости (s_K) для результатов определения азота в древесной щепе, равная 0,04 %, получена вследствие использования анализатора, предназначенного для анализа малых навесок (2—5 мг), в сочетании с термопроводящим детектором, а также из-за неполного удаления воздуха из капсулы с навеской пробы.

Меньшие величины стандартного отклонения воспроизводимости можно получить, применяя метод Кьельдаля или анализаторы, работающие с бóльшими навесками и/или оснащенные высокочувствительными к азоту детекторами.

2 Большая величина стандартного отклонения воспроизводимости (s_K) для результатов определения водорода, равная 0,36 %, может быть связана со следующими особенностями процедур, использованных лабораториями:

- проведение испытаний невысушенных предварительно проб (в рабочем состоянии) с помощью микроанализатора и связанные с этим проблемы (примечание 2 к разделу 7);
- проведение испытаний невысушенных проб и отсутствие при этом поправки на водород из влаги;
- проведение испытаний предварительно высушенных проб и непринятие мер предосторожности для предотвращения абсорбции ими влаги.

При устранении указанных ошибок и корректном проведении измерений величина s_K может быть уменьшена до 0,2 %.

Библиография

[1] CEN/TS 14780:2005[1)] Solid biofuels — Methods for sample preparation (Биотопливо твердое. Методы подготовки проб)

[2] ISO 5725-2:1994/Соч.1:2002 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method — Technical Corrigendum [Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения]

[3] EN 15296:2011[2)] Solid biofuels — Conversion of analytical results from one basis to another (Биотопливо твердое. Пересчет результатов анализа на различные состояния топлива)

[1)] Заменен на EN ISO 14780 (2017—05).

[2)] Заменен на EN ISO 16993 (2016—07).

УДК 662.6:543.812:006.354 МКС 75.160.10

Ключевые слова: биотопливо твердое, массовая доля углерода, массовая доля водорода, массовая доля азота, инструментальные методы, стандартный образец для калибровки, стандартный образец

Редактор *Д.А. Кожемяк*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.М. Поляченко*
Компьютерная верстка *Г.В. Струковой*

Сдано в набор 21.08.2019. Подписано в печать 27.08.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,00.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru stinfo.ru

gost.e-ecolog.ru