ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 72266— 2025 (ИСО 21644:2021)

Ресурсосбережение

ОБРАЩЕНИЕ С ОТХОДАМИ. ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ ИЗ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Определение содержания биомассы

(ISO 21644:2021, Solid recovered fuels — Methods for the determination of biomass content, MOD)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2025

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным автономным учреждением «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики» (ФГАУ «НИИ «ЦЭПП») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 231 «Отходы и вторичные ресурсы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 октября 2025 г. № 1317-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 21644:2021 «Твердое топливо из отходов. Определение содержания биомассы» (ISO 21644:2021 «Solid recovered fuels — Methods for the determination of biomass content», MOD) путем изменения отдельных фраз (слов, значений показателей, ссылок), которые выделены в тексте курсивом.

Внесение указанных технических отклонений направлено на учет потребностей национальной экономики Российской Федерации.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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 (*gost.e-ecolog.ru

© ISO, 2021
© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2025

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 3
5 Сущность метода 4
6 Определение содержания биомассы 4
7 Выражение результатов испытаний 5
8 Характеристики результатов испытаний 5
9 Отчет об испытаниях 6
Приложение А (обязательное) Определение содержания биомассы методом ^{14}C 7
Приложение В (обязательное) Определение содержания биомассы с использованием метода селективного растворения *SDM* 20
Приложение С (обязательное) Определение содержания биомассы с использованием метода ручной сортировки M_{sort} 27
Приложение D (обязательное) Ограничения методов определения содержания биомассы 30
Приложение Е (справочное) Данные об эффективности 33
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте 35
Библиография 36

Введение

Содержание биомассы в твердом восстановленном топливе имеет значение для оценки влияния производства энергии на выбросы парниковых газов. Для расчета доли возобновляемой энергии доступны инструментальные методы, мокрые химические и ручные процедуры.

Инструментальные методы основаны на определении содержания ^{14}C, тогда как ручные процедуры основаны на разделении различных фракций путем визуального осмотра. Мокрая химическая процедура отличает биомассу от материалов, не являющихся биомассой, в зависимости от поведения кислотного растворения.

Доля биомассы выражается:

- по массе;
- по содержанию энергии (брутто или низшая теплотворная способность);
- по содержанию углерода.

Стандарт предназначен для использования производителями, поставщиками и покупателями твердого топлива из коммунальных отходов, но также может быть полезен для органов власти и инспекционных организаций.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Ресурсосбережение

ОБРАЩЕНИЕ С ОТХОДАМИ. ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ ИЗ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Определение содержания биомассы

Resources saving.
Waste treatment. Solid recovered fuels.
Methods for the determination of biomass content

Дата введения — 2026—02—01

1 Область применения

В настоящем стандарте приведены три метода определения содержания биомассы в твердом восстановленном топливе: метод содержания ^{14}C, метод селективного растворения и метод ручной сортировки.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 33564 (EN 15357:2011) Топливо твердое из бытовых отходов. Термины и определения

ГОСТ Р ИСО 13833 Выбросы стационарных источников. Определение соотношения содержания диоксида углерода, выделенного биомассой (биогенного) и образовавшегося при обработке полезных ископаемых. Отбор проб и определение по радиоактивному изотопу углерода

ГОСТ Р 72264 (ИСО 21656:2021) Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Топливо твердое из коммунальных отходов. Определение зольности

ГОСТ Р 72265 (ИСО 21663:2020) Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Топливо твердое из коммунальных отходов. Инструментальные методы определения углерода (C), водорода (H), азота (N) и серы (S)

ГОСТ Р 72268 (ИСО 21654:2021) Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Топливо твердое из коммунальных отходов. Определение теплотворной способности

ГОСТ Р 72270 (ИСО 21660-3:2021) Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Топливо твердое из коммунальных отходов. Определение содержания влаги высушиванием. Часть 3. Анализ влажности в общем образце

ГОСТ Р 72271 (ИСО 21646:2022) Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Топливо твердое из коммунальных отходов. Методы подготовки лабораторной пробы

ГОСТ Р 72273 (ИСО 21645:2021) Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Топливо твердое из коммунальных отходов. Методы отбора проб

ГОСТ Р ИСО 5725-2 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агент-

Издание официальное

ства по техническому регулированию и метрологии по стандартизации в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте использованы термины по *ГОСТ 33564*, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **содержание золы на сухую основу** (ash content on dry basis): Масса неорганического остатка после сгорания топлива в определенных условиях, выраженная как массовая доля в процентах от сухого вещества в топливе, также включает удаленные зольные вещества.

Примечания

1 Обычно выражается в процентах от массы сухого вещества в топливе.

2 В зависимости от эффективности сгорания топлива зола может содержать горючие вещества.

3 При достижении полного сгорания зола будет содержать только неорганические негорючие компоненты.

3.2 **биогенный** (biogenic): Производимый в естественных процессах живыми организмами, но не окаменевший и не полученный из ископаемых ресурсов.

3.3 **биомасса** (biomass): Материал биологического происхождения, за исключением материала, заложенного в геологических формациях и/или окаменевшего.

3.4 **теплотворная способность** (calorific value): Количество тепла, произведенное при полном сгорании при постоянном давлении, равном 1 013,25 мбар, единицы объема или массы газа, при этом компоненты горючей смеси берутся при исходных условиях, а продукты сгорания приводятся к тем же условиям.

3.5 **высшая теплотворная способность** (gross calorific value): Количество теплоты, выделяемой при полном сгорании топлива, охлаждении продуктов сгорания до температуры топлива и конденсации водяного пара, образовавшегося при окислении водорода, входящего в состав топлива.

3.6 **изотопное содержание** (isotope abundance): Доля атомов определенного изотопа элемента.

3.7 **лабораторная проба** (laboratory sample): Часть образца, отправленная в лабораторию или полученная ею.

3.8 **влага** (moisture): Вода, удаляемая при определенных условиях.

3.9 **низшая теплотворная способность при постоянном объеме** (net calorific value at constant volume): Теплотворная способность материала, измеряемая при постоянном объеме и выражаемая в удельных единицах.

3.10 **номинальный минимальный размер частиц** (nominal minimum particle size): Размер отверстий сита, используемого для определения распределения размеров частиц твердого восстановленного топлива, через которое проходит не более 5 % по массе материала.

3.11 **номинальный верхний размер** (nominal top size): Наименьший размер отверстий сита, используемого для определения распределения размеров частиц твердого восстановленного топлива, через которое проходит не менее 95 % по массе всего материала.

3.12 **процент «современного» углерода** (percentage modern carbon, *pmC*): Массовая доля углерода биогенного происхождения.

Примечания

1 Международно признанное эталонное значение радиоуглеродного датирования составили 95 % активности в 1950 г. нашей эры этой щавелевой кислоты NBS SRM4990B.

2 В 2015 г. значение 100 % биогенного углерода было установлено на уровне 102 *pmC* от эффективности сгорания топлива; зола может содержать горючие вещества.

3 Содержание биогенного углерода выражается в %.

3.13 **проба** (sample): Количество материала из большего количества, отобранное для анализа.

3.14 **подготовка пробы** (sample preparation): Действия, предпринимаемые для получения представительных лабораторных проб или тестовых порций из исходной пробы в том виде, в котором она была получена.

4 Обозначения и сокращения

В настоящем стандарте применены следующие обозначения и сокращения:

A_{SRF} — зольность образца *SRF* по *ГОСТ Р 72264*;

Bq — беккерель;

C — элемент углерод;

^{14}C — изотоп углерода с атомной массой 14;

C_{ash} — общее содержание углерода во фракции золы, % по массе;

$C_{residue}$ — общее содержание углерода во фракции не биомассы, % по массе;

C_{tot} — общее содержание углерода во всем образце, % по массе;

D — диаметр, мм;

dps — количество распадов в секунду, Бк;

m — масса, %;

M — влажность, %;

M_{sort} — метод ручной сортировки;

$m_{residue\text{-}ash}$ — масса золы остатка растворения (включая фильтр), сожженного по *ГОСТ Р 72264*, г;

m_{SRF} — масса сухой пробы *SRF*, использованной для растворения, г;

$m_{residue}$ — остаточная сухая масса (включая фильтр) после растворения пробы, г;

m_{filter} — масса стекловолоконного фильтра, г;

pmC — процент «современного» углерода;

$q_{B(daf)}$ — теплотворная способность фракции биомассы на сухой и беззольной основе, МДж/кг;

$q_{NB(daf)}$ — теплотворная способность фракции не биомассы на сухой и беззольной основе, МДж/кг;

$q_{residue(daf)}$ — теплотворная способность остатка, полученного в результате испытания на растворение на сухой основе, МДж/кг;

$q_{SRF(daf)}$ — теплотворная способность образца *SRF* на сухой основе, МДж/кг;

u — единица атомной массы;

w — массовая доля, % по массе;

w_B — содержание биомассы на сухой основе, % по массе;

$w_{i,B}$ — содержание компонента *i* в категории биомассы на сухой основе, % от массы;

w_{NB} — содержание не биомассы на сухой основе, % по массе;

$w_{i,NB}$ — содержание компонента *i* в не биомассной категории на сухой основе, % от массы;

w_{TC} — содержание, % от общего содержания углерода;

$w_{B,TC}$ — содержание биомассы, % от общего углерода;

$w_{B,NB}$ — содержание не биомассы в отсортированной фракции биомассы на сухое вещество, % от массы;

w_{in} — инертное содержание на сухой основе, % от массы;

$w_{i,in}$ — содержание компонента *i* в категории зольного вещества на сухой основе, % от массы;

$w_{in,in}$ — содержание инертных материалов в отсортированной инертной фракции, % от массы;

$w_{B,in}$ — содержание биомассы в отсортированной инертной фракции на сухое вещество, % от массы;

$w_{NB,in}$ — содержание не биомассы в отсортированной инертной фракции на сухое вещество, % от массы;

w_{cal} — содержание, % от содержания энергии;

$w_{B,cal}$ — содержание биомассы, % по теплотворной способности;
$w_{NB,cal}$ — содержание не биомассы, % по теплотворной способности;
$w_{residue}$ — количество остатка растворения, % по массе;
x_B — содержание биомассы, %;
x_{NB} — содержание не биомассы, %;
X — фракция, % по массе;
β — бета-частица, электрон, испускаемый при радиоактивном распаде;
AMS — ускорительная масс-спектрометрия;
CV — коэффициент вариации;
CPM — число/мин;
DPM — распады/мин;
GM — Гейгер-Мюллер;
LCV — низкая теплотворная способность;
LLD — нижний предел обнаружения;
LSC — жидкостный сцинтилляционный счетчик;
MOP — 3-метокси-1-пропиламин;
NCV — низшая теплотворная способность;
PSM — метод пропорционального сцинтилляционного счетчика;
REF — базовое значение 100 % биогенного углерода;
RSD — относительное стандартное отклонение;
SDM — метод селективного растворения;
SRF — твердое восстановленное топливо;
TC — общее содержание углерода.

Ссылки, используемые в настоящем стандарте, обозначены следующими индексами:

ad — для высушенного на воздухе образца (высушенного при комнатной температуре от 20 °С до 25 °С в течение 24 ч);
ar — для полученного образца;
d — для сухого образца;
daf — для сухого и беззольного образца.

Пример — $w_{NB,cal(d)}$ означает долю содержания энергии во фракции не биомассы по теплотворной способности на сухой основе.

5 Сущность метода

Определение содержания биомассы основано на селективном растворении, ручной сортировке или измерении ^{14}C биомассы в твердом восстановленном топливе. Выбор метода, который будет использоваться, описан в разделе 6. Содержание биомассы дает оценку содержания биогенной фракции в твердом восстановленном топливе.

6 Определение содержания биомассы

6.1 Отбор проб

Отбор проб, транспортирование, хранение твердого восстановленного топлива и подготовку образцов проводят по *ГОСТ Р 72273* и *ГОСТ Р 72271*.

6.2 Подготовка образцов

Подготовку тестового образца для ^{14}C или *SDM* проводят по *ГОСТ Р 72271,* для M_{sort} подготовку образцов не выполняют.

Поскольку *SRF* считается неоднородным материалом, минимальное количество образца, используемое для каждого испытания, должно быть:

- метод ^{14}C: от 0,4 до 2 г материала с номинальным верхним размером 1 мм или менее, в зависимости от устройства, используемого для сжигания (бомба, трубчатая печь для сжигания или элементный анализатор), или количество, указанное конструктором в случае использования лабораторного аппарата для сжигания;

- метод селективного растворения *SDM*: не менее 5 г материала с номинальным верхним размером 1 мм или менее;

- метод ручной сортировки M_{sort}: не менее минимального размера образца по *ГОСТ Р 72273* (при получении), рассчитанного по *ГОСТ Р 72271*.

6.3 Применимые методы

Для определения содержания биомассы используют три метода:

- инструментальный метод ^{14}C: основан на определении отношения ^{14}C к общему содержанию углерода, ^{14}C пропорционален содержанию биомассы в *SRF*. Этот метод подходит для образцов всех видов топлива и должен соответствовать приложению А. Значение 10 % биогенного углерода допускается рассматривать как нижний диапазон применения метода ^{14}C с помощью жидкостного сцинтилляционного счетчика *LSC* (см. приложение А);

- метод селективного растворения *SDM*: определение содержания биомассы методом *SDM* основано на свойстве биомассы растворяться в смеси серной кислоты и перекиси водорода. Этот метод имеет ограничения, которые делают его менее подходящим, если содержание натурального и/или синтетического каучука в *SRF* составляет более 10 % или если сумма содержания каменного угля, кокса, бурого угля, лигнита, разлагаемых пластиков ископаемого происхождения, неразлагаемого пластика биогенного происхождения, масла или жира, присутствующих в качестве компонента биомассы, шерсти, вискозы, нейлона, полиуретана или других полимеров, содержащих молекулярные аминогруппы, и силиконового каучука превышает 5 % (см. приложение В). Метод селективного растворения *SDM* применим для процентного содержания биомассы от 10 % до 90 %;

- метод ручной сортировки M_{sort}: основан на определении содержания биомассы методом ручной сортировки при визуальном осмотре фракций и их разделении на основе их природы и происхождения. Метод подходит для образцов с размером частиц более 10 мм (см. приложение С).

Информация об ограничениях применения трех методов приведена в приложении D.

7 Выражение результатов испытаний

В зависимости от использования результатов для выражения содержания биомассы используют три различных измерения:

1) биомасса в процентах по массе, w_B;

2) биомасса в процентах по теплотворной способности, $w_{B,cal}$;

3) биомасса в процентах по содержанию углерода, $w_{B,TC}$.

Выражение результатов методом ^{14}C должно соответствовать приложению А.

Выражение результатов методом *SDS* должно соответствовать приложению В.

Выражение результатов методом M_{sort} должно соответствовать приложению С.

8 Характеристики результатов испытаний

Внешние данные для расчета расширенной неопределенности измерений, где обобщены результаты межлабораторных и валидационных исследований, приведены в приложении Е. Эти значения следует использовать в сочетании с индивидуальными характеристиками лаборатории и желаемым коэффициентом охвата для получения общей погрешности.

Практические примеры использования данных приведены в приложении Е.

Примеры

1 Лаборатория хочет определить расширенную неопределенность (погрешность) измерения методом SDM, % по массе.

Внутрилабораторная воспроизводимость для лаборатории, рассчитанная на основе внутренних валидационных исследований и контрольных карт, была определена как 2,5 % RSD.

Межлабораторные испытания (таблица Е.2) дают значение RSD 3,43 % (на уровне 67,79 %).

$$uc,rel = \sqrt{(2{,}5^2 + 3{,}43^2)} = 4{,}24\ \%,$$

$$Urel = 2 \cdot uc,rel = 8{,}48\ \%,$$

где uc,rel — это объединенная неопределенность измерения;

Urel — это расширенная неопределенность измерения с использованием коэффициента охвата 2 (~95 % доверительный интервал).

2 Лаборатория измеряет содержание биомассы методом ^{14}C — LSC B, % от общего углерода.

Внутрилабораторная воспроизводимость для лаборатории, рассчитанная на основе внутренних валидационных исследований и контрольных карт, была определена как 2,4 % RSD.

Межлабораторные испытания (таблица Е.6) дают значение RSD 2,5 % (на уровне 55,5 %).

$$uc,rel = \sqrt{(2{,}4^2 + 2{,}5^2)} = 3{,}5\ \%,$$

$$Urel = 2 \cdot uc,rel = 7{,}0\ \%,$$

где uc,rel — это объединенная неопределенность измерения;

Urel — это расширенная неопределенность измерения с использованием коэффициента охвата 2 (~95 % доверительный интервал).

9 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен содержать:

- сведения о лаборатории и дате проведения испытания;
- сведения об испытуемом продукте или образце, включая подготовку образца, условия хранения и т. д.;
- ссылку на настоящий стандарт;
- в случае применения метода ^{14}C результаты испытания включают основу, на которой они получены, и применение изотопной коррекции;
- содержание биомассы, % масс. теплотворной способности, и/или содержание углерода, округленное до ближайшего 0,1 %;
- любое отклонение от метода испытаний;
- любые отклонения от стандартной методики;
- любые необычные явления, отмеченные во время процедуры измерений, которые могли повлиять на их результат.

Приложение А
(обязательное)

Определение содержания биомассы методом ^{14}C

А.1 Общие положения

Два предложенных метода измерения ^{14}C — метод пропорциональной сцинтилляции *PSM* или ускорительная масс-спектрометрия *AMS* — требуют специализированного персонала и приборов. Однако этап подготовки к инструментальному анализу может быть выполнен как обычная лабораторная деятельность.

Для сбора из образца фракции ^{14}C описаны общепринятые методы преобразования углерода, присутствующего в образце, в CO_2.

А.2 Принцип

Методы определения содержания биомассы, указанные в приложении, основаны на определении содержания ^{14}C. Количество углерода биомассы в альтернативном топливе из отходов пропорционально содержанию ^{14}C.

Углерод, присутствующий в образце, преобразовывается в CO_2 путем сжигания. Сжигание осуществляют таким образом, чтобы соответствовать требованиям последующего измерения содержания ^{14}C, которое выполняют в соответствии с одним из двух методов: пропорциональным сцинтилляционным методом *PSM* или ускорительной масс-спектрометрией *AMS*. Эти методы считаются эквивалентными, дающими одинаковые результаты. Результаты выражают как процентное содержание углерода биомассы от общего содержания углерода. Долю содержания биомассы по массе и долю биомассы по содержанию энергии рассчитывают из содержания углерода в биомассе, используя содержание углерода в биомассе и содержание энергии во фракции биомассы, которая присутствует в образце.

А.3 Ограничения

Ограничения применения метода измерения ^{14}C приведены в приложении D.

А.4 Реагенты и материалы:

- поглотитель CO_2 для *LSC* (метоксипропиламин или эквивалент);
- универсальная сцинтилляционная смесь для водных и неводных образцов;
- абсорбционный раствор KOH или NaOH (2—4 моль/л), используют стандартные стеклянные бутылки с пластиковыми завинчивающимися крышками, устойчивыми к щелочным растворам.

Для приготовления адсорбционной жидкости без карбоната достаточно приготовления с использованием свежеоткрытых ампул с гранулами KOH или NaOH. Растворяют гранулы KOH (NaOH) в небольшом количестве воды (тепло, выделяющееся в процессе растворения, усилит процесс растворения). При использовании NaOH небольшое количество осадка является признаком присутствия Na_2CO_3. Декантируя прозрачную фазу, почти не содержащий карбоната раствор следует разбавить до нужного объема. Поскольку растворение KOH или NaOH является экзотермическим процессом, следует проявлять особую осторожность, т. к. во время разбавления может произойти закипание концентрированного раствора.

Для высокоточных измерений необходимо использовать следующую процедуру для получения 0,7 л раствора KOH (NaOH) без карбоната 4 моль/л:

- 670 мл деминерализованной воды (вода из системы, производящей сверхчистую воду для лабораторных целей);
- 156,8 г гранул KOH (112 г NaOH);
- 30 мл насыщенного раствора $Ba(OH)_2$. [2,4 ÷ 2,6 г $Ba(OH)_2$ в 30 мл деминерализованной воды];
- растворяют гранулы KOH (NaOH) в деминерализованной воде (используют магнитную мешалку);
- нагревают раствор и насыщенный раствор $Ba(OH)_2$ до 80 °C и смешивают два раствора. Охлаждают раствор до минус 8 °C, прекращают перемешивание и оставляют раствор на ночь при минус 8 °C. После фильтрации раствор готов к использованию. Хранят полученный раствор в хорошо закрытой емкости.

А.5 Процедура преобразования углерода, содержащегося в образце, в CO_2 для определения ^{14}C методом *PSM*

А.5.1 Общие положения

Существует три процедуры преобразования образца в форму для определения содержания ^{14}C:

- сжигание в калориметрической бомбе;
- сжигание в трубчатой печи;
- сжигание в лабораторном аппарате.

Примечание — Метод сжигания в лабораторном аппарате не валидирован.

Допускается использовать другие аппараты, обеспечивающие полное сгорание в указанных экспериментальных условиях. Например, сжигание можно выполнить с помощью элементного анализатора. Образовавшийся CO_2 затем поглощается в подходящем растворе, выбор которого зависит от метода сжигания и выбранного метода для последующего измерения ^{14}C. Доступны два абсорбционных раствора: в случае, если предвидится существенное химическое или оптическое гашение (высокие значения NO_x, образование окрашенных веществ), сбор CO_2 должен быть выполнен в растворе NaOH. Использование чистого кислорода или смеси кислорода и аргона во время сжигания снизит образование оксидов азота до приемлемого уровня.

***А.5.2* Сжигание образца в калориметрической бомбе**

А.5.2.1 Процедура

Сжигание и определения теплотворной способности образца проводят по *ГОСТ Р 72268*. Испытуемый образец представляет собой образец общего анализа, просеянный через сито с отверстием 1 мм и подготовленный по *ГОСТ Р 72271*. Испытуемый образец массой менее 1 г прессуют в виде гранулы с помощью подходящего прессовального устройства (ручного или пневматического). Для материалов *SRF* с высоким содержанием пластика или резины, показывающих более высокие значения низкой теплотворной способности, массу испытуемого образца рекомендуют уменьшить до массы в диапазоне от 0,4 до 0,8 г, чтобы обеспечить безопасную работу бомбы. Для материалов, которые трудно сгорают (например, материал с высоким содержанием золы, более 30 %, на сухом веществе), рекомендуют использовать средство для сжигания.

Соответствующая масса испытуемого образца для сжигания зависит от общего содержания углерода. Для получения аналогичного количества поглощенного CO_2 в сцинтилляционной смеси и последующего измерения ^{14}C учитывают различные условия гашения, для этой цели общее содержание углерода в образце определяют до этапа сжигания.

После сжигания газы сгорания собирают в подходящую смесь. В качестве альтернативы газы собирают в газовый приемник (см. *А.5.2.2*). Для определения содержания ^{14}C CO_2 должен быть собран в охлажденном (менее 10 °С) поглощающем растворе или охлажденной смеси поглощающего раствора и сцинтилляционной жидкости.

Поскольку объем бомбы выпускается до атмосферного давления, в бомбе останется остаточное количество, которое напрямую связано с давлением в бомбе после сгорания (при остаточном давлении 2,5 МПа 4 % газа сгорания останется после выпуска до атмосферного давления).

Чтобы решить эту проблему, необходимо:

a) выполнить калибровку и анализ с учетом этого остаточного количества, используя поправочный коэффициент давления;

b) использовать вакуумный насос для удаления остаточных газов;

c) промыть бомбу аргоном или N_2 (без CO_2) и собрать CO_2 также в промывочных газах.

А.5.2.2 Поглощение газового образца

Если используют приемник для образца газа, его подключают к небольшому насосу с соединительной линией в стеклянный флакон объемом 20 мл, заполненный 10 мл поглощающего раствора или смесью 10 мл поглощающей жидкости и 10 мл сцинтилляционной смеси, помещенной в ледяную баню или охлаждающее устройство при температуре менее 10 °С, для удаления тепла экзотермической реакции образования карбамата. Скорость откачки составляет около 50 мл/мин. Перенос газа из приемника занимает от 2 до 3 ч. После сбора образца он готов к подсчету на жидкостном сцинтилляционном счетчике. В то же время подсчитывают пустые образцы, чтобы можно было учесть небольшие ежедневные изменения фона.

В случае прямой абсорбции газов сгорания выход устройства сгорания (например, кислородной бомбы сгорания) подключают через передаточную линию, оснащенную клапаном, к пустому охлаждаемому импинжеру для удаления воды и второму охлаждаемому импинжеру с 10 мл поглощающего раствора или сцинтилляционной смеси.

Используя надлежащее безопасное устройство, клапан бомбы открывают, и газы собираются при низкой скорости потока (оптимальное значение 50—60 мл/мин). Передача занимает около 3 ч. В то же время подсчитывают пустые образцы, чтобы можно было учесть небольшие ежедневные изменения фона.

Измерения начинают после того, как флакон охладится до температуры измерения и снизится любая хемилюминесценция из-за манипуляций. Поглощающий раствор стабилен по крайней мере в течение 1 недели после отбора проб: в качестве альтернативы CO_2 собирают в растворах KOH (NaOH) концентрацией 4 моль/л в течение более длительного периода.

Примечания

1 Имеются веские основания полагать, что NO_x, образующийся во время сгорания, реагирует с поглощающей смесью, что приводит к пока необъяснимым ошибкам после нескольких дней хранения.

2 Начальная и конечная масса поглощающего раствора является оценкой восстановления CO_2 и указывает на возможные источники ошибок в процедуре, такие как утечка в поглощающей системе.

***А.5.3* Сжигание образца в трубчатой печи**

Подходящее количество образца (просеянного до номинального размера 1 мм) взвешивают в лодочке, которая вставляется в сжигательную трубку. Испытательная масса зависит от содержания углерода в *SRF* и емкости

поглощающего раствора, обычно в приборах обрабатывают до 2 г, а в микротрубчатой печи — 200 мг. Набор пузырьков газа заполняется абсорбционным раствором. Температура печи повышается до рабочего значения (например, 1 100 °С или 1 350 °С); когда температура достигает заданного значения, подключают подачу кислорода и регулируют скорость потока до желаемого значения. Вставляют лодочку для образца и начинают сжигание. По окончании сжигания импинжеры удаляют, а абсорбционные растворы собирают для последующего анализа. Скорость потока кислорода не должна превышать максимально допустимую скорость потока для количественного сбора газов в абсорбционном растворе. В случае использования микротрубки репрезентативность исследуемого образца следует проверять в соответствии с размером частиц.

Для определения содержания ^{14}C CO_2 собирают с помощью импинжера, заполненного охлажденным абсорбционным раствором или смесью абсорбционной и сцинтилляционной, в качестве альтернативы используют раствор KOH (NaOH) 4 мл/л (см. *А.5.2.2*, примечания 1 и 2).

В качестве альтернативы CO_2 может быть уловлен с помощью криогенной ловушки. В этом случае криогенная ловушка состоит из водной ловушки (сухой лед в этаноле или ацетоне), за которой следует криогенная ловушка. Необходимо соблюдать осторожность, чтобы избежать образования жидкого кислорода, что должно быть достигнуто путем нагрева ловушки немного выше точки кипения кислорода, с использованием жидкого аргона или путем проведения разделения при пониженном давлении.

***А.5.4* Сжигание образца в лабораторном аппарате для сжигания**

Условия сжигания и количество испытуемого образца зависят от используемого аппарата и инструкций производителя.

CO_2 может быть уловлен с помощью различных методов в зависимости от лаборатории.

Лабораторный аппарат для сжигания должен быть способен сжигать подходящий образец *SRF* с постоянной скоростью, с полной конверсией присутствующего углерода в CO_2. Для определения содержания ^{14}C CO_2 собирают с помощью подходящего импинжера, заполненного охлажденной смесью поглощающего раствора и подходящей сцинтилляционной смесью или 4 мл/л раствора KOH (NaOH) (см. *А.5.2.2*, примечания 1 и 2). В результате поглощения CO_2 будет наблюдаться значительное уменьшение объема газа после улавливания. Поэтому газовый насос располагают перед импинжером, а используемый газовый насос должен быть газонепроницаемым.

В качестве альтернативы CO_2 может быть уловлен с помощью криогенной ловушки. В этом случае криогенная ловушка состоит из водной ловушки (сухой лед в этаноле или ацетоне), за которой следует криогенная ловушка. Необходимо соблюдать осторожность, чтобы избежать образования жидкого кислорода, что должно быть достигнуто путем нагревания ловушки немного выше точки кипения кислорода, использования жидкого аргона или проведения разделения при пониженном давлении. В качестве альтернативы при использовании ускорительной масс-спектрометрии CO_2 собирают путем смешивания гомогенизированного *SRF* с оксидом меди (CuO) в герметичной, вакуумированной кварцевой или высококремниевой, высокотемпературной стеклянной трубке. Водяной пар (до 3 Па) добавляют в трубку перед введением CO_2, чтобы помочь удалить соединения серы. Трубка нагревается до 900 °С в течение 3—5 ч. CO_2 собирают путем разбивания трубки с помощью специального устройства, подключенного к вакуумированной стеклянной линии сбора.

***А.5.5* Измерения**

Если собранные образцы отправляют в специализированные лаборатории, то образцы хранят т. о., чтобы CO_2 из воздуха не мог попасть в абсорбционный раствор. Проверку утечки CO_2 из воздуха проводят путем подготовки лабораторных холостых проб на этапе отбора проб.

Для 100 % содержания биомассы доступен первичный стандарт щавелевой кислоты, однако этот материал трудно сжигать из-за его низкой теплотворной способности и трудностей в приготовлении подходящей гранулы. Используют и другие эталонные материалы.

Примечание — Щавелевую кислоту может быть трудно полностью сжечь в условиях, используемых в стандарте для сжигания бомбы.

Материалы, которые могут быть использованы:

- растительные, с ранее определенным содержанием общего углерода, учитывая, что они состоят на 100 % из биомассы;
- L-аскорбиновая кислота из природных источников, с ранее определенной чистотой и содержанием общего углерода из химической формулы;
- материал с эталонным содержанием биомассы в составе, количество общего углерода установлено методом ускорительной масс-спектрометрии.

При оценке неопределенности учитывают:

- эталонные значения биомассы 0 % и 100 % используют без неопределенности, поскольку они выводятся из теоретического рассмотрения, а не из принятых средних значений из межлабораторных испытаний;
- содержание ^{14}C должно основываться на определении эталонного метода (такого, как ускорительная масс-спектрометрия) или на теоретическом рассмотрении из фактического среднего уровня CO_2.

А.6 Процедура определения ^{14}C методом пропорционального сцинтилляционного счетчика *PSM*

А.6.1 Общие положения

Эта процедура описывает определение ^{14}C методом пропорционального сцинтилляционного счетчика *PSM* в поглощающих растворах, полученных при сжигании образцов *SRF* в калориметрической бомбе, трубчатой печи или лабораторном устройстве сжигания (см. *А.5*).

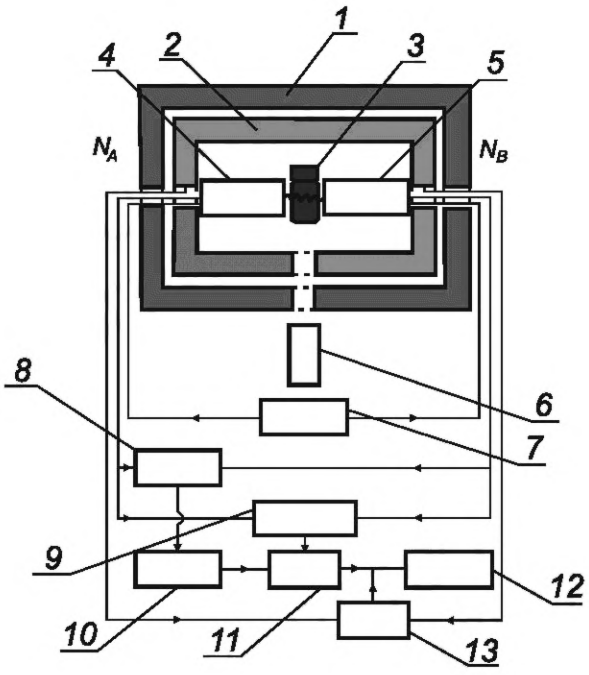
А.6.2 Принцип

PSM (также называемый методом жидкостного сцинтилляционного счетчика *LSC*) определяет изотопное содержание ^{14}C косвенно, через его испускание β-частиц из-за радиоактивного распада изотопа ^{14}C. β-частицы наблюдаются посредством их взаимодействия со сцинтилляционными молекулами. CO_2, образующийся при сжигании *SRF*, улавливают поглощающим раствором. Этот раствор смешивают с органическим раствором, содержащим сцинтилляционные молекулы и активность ^{14}C этой смеси измеряют в пропорциональном (жидкостном) сцинтилляционном счетчике (см. рисунок А.1).

В случае, если наблюдают существенное химическое или оптическое гашение (высокие значения NO_x, образование окрашенных веществ), сбор CO_2 производят в растворе NaOH (KOH). В качестве альтернативы использование чистого кислорода или смеси кислорода и аргона во время горения снизит образование оксидов азота до приемлемого уровня. В этом случае используют любой из абсорбционных растворов.

А.6.3 Реагенты и материалы:

- сцинтилляционная смесь;
- абсорбционный раствор (например, 100 % этаноламин или 5М этаноламин в 2-метоксиэтаноле или 3-метоксипропиламине);
- коммерческое меченое ^{14}C вещество в растворе с ранее определенным значением *dpm*/мл, подходящим для проверки характеристик прибора;
- первичный стандарт щавелевой кислоты или другой подходящий эталонный материал;
- эталонный материал, не содержащий ^{14}C.



1 — свинцовый экран; *2* — активная защита; *3* — образец; *4* — фотоэлектронный умножитель; *5* — фотоэлектронный умножитель; *6* — внешний стандартный источник излучения; *7* — источник питания высокого напряжения; *8* — схема сложения импульсов; *9* — быстрый анализатор совпадений; *10* — анализатор амплитуды импульсов; *11* — схема; *12* — многоканальный анализатор; *13* — анализатор команд

Рисунок А.1 — Устройство жидкостного сцинтилляционного счетчика

А.6.4 Аппаратура

Чрезвычайно низкие естественные уровни радиоуглерода в атмосфере Земли (около $1{,}10^{-12}$ %) требуют дополнительных мер предосторожности для точного измерения ^{14}C. Следует проявлять осторожность, чтобы исключить влияние космического и экологического фонового излучения, присутствия других радиоизотопов, электронно-

го шума и нестабильности. Любой используемый жидкостный сцинтилляционный счетчик должен соответствовать этим спецификациям.

***А.6.5* Процедура**

В абсорбционную колбу загружают определенный объем абсорбента CO_2, например, абсорбирующего раствора.

Необходимо учитывать абсорбционную емкость абсорбирующего раствора около $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ моль/мл (не следует использовать более 80 % этой емкости). Колбу охлаждают льдом или охлаждающим устройством во время процесса абсорбции. Газ-образец собирают из дымохода или из газового приемника. В любом случае образец должен быть высушен путем пропускания через сушилку или пустой охлаждаемый импинжер и концентрация CO_2 в высушенном образце должна быть известна (либо с помощью монитора дымовых газов, либо путем анализа твердого образца, который использовался для получения CO_2, или путем измерения количества поглощенного CO_2 (поглощающий раствор поглощает CO_2 количественно)). Если образец получен непосредственно из дымохода, объем образца измеряют с помощью газового счетчика и корректируют с учетом объема CO_2, поглощенного поглощающим раствором. После поглощения CO_2 абсорбент переносят в измерительную пробирку.

Добавляют равный объем сцинтилляционной жидкости, и смесь гомогенизируется.

Затем пробирку со смесью помещают в жидкостной сцинтилляционный счетчик и проводят измерение. Типичное время счета составляет от 6 до 24 ч., общее время счета состоит из подходящего количества 30-минутных циклов счета (например, всего 24 цикла по 30 мин каждый). Окончательный подсчет *DPM* — это среднее значение отдельных результатов каждого цикла. Активность образца сравнивают с активностью эталонного материала. Количество регистраций ^{14}C (=β-счетов распада ^{14}C в радиометрических детекторах *PSM*) связано с количеством регистраций эталонного образца при тех же условиях.

Стандартные методы добавления используют для проверки возникновения химического или оптического гашения для каждого типа выборки или образца. Для этой цели используют компоненты, меченные ^{14}C.

Измерение выполняют вместе с измерением «фонового» образца (0 % материала биомассы, такого как уголь или эквивалентный образец) в течение того же периода времени, что и испытание фактического образца. Полученный результат представляет собой фоновый уровень для всей системы (аппарат и реагент), указанный в *CPM* или *DPM*. После этого фактический образец исследуют, что также дает результат подсчета в *CPM* или *DPM*.

Статистическая погрешность подсчета, фона и стандарта является результатом подсчета распада, (процесса Пуассона); следовательно, точность результата зависит от количества наблюдаемых подсчетов, где относительная погрешность обратно пропорциональна квадратному корню из числа отсчетов. Общая ошибка представляет собой сумму аналитических ошибок и ошибок определения стандарта и фона.

Предел обнаружения — это наименьшее количество радиоактивности, которое статистически отличается от фона.

Предел обнаружения *LD* $E(R_{n,LD})$ рассчитывают из времени счета образца и скорости счета фона, предполагая одинаковое время счета для фона и образца по формуле

$$E(R_{n,LD}) = (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{E(R_0) \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_b}\right)}, \quad (A.1)$$

где $k_{1-\alpha}$, $k_{1-\beta}$ — уровень достоверности (1,645);

$E(R_0)$ — скорость счета бланка [имп/с] (0,3167 имп/с);

t_0 — время счета бланка [с] (16 000 с);

t_b — время счета образца [с] (16 000 с).

Количество распадов в секунду *dps*, Бк, рассчитывают по формуле

$$dps = \frac{cps}{\eta}, \quad (A.2)$$

где *cps* — скорость счета холостого раствора (0,3167 *cps*);

η — эффективность счета прибора ($0 < \eta < 1$) (0,8).

Пример — Расчет LD с использованием времени счета 16 000 с (266,67 мин) и фона 19 CPM (0,3167 отсчетов в секунду) с эффективностью счета 0,8

$$LD = \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{cps \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_b}\right)}}{\eta} = \frac{(1{,}645 + 1{,}645) \cdot \sqrt{0{,}31667 \cdot \left(\frac{1}{16000} + \frac{1}{16000}\right)}}{0{,}8} = 0{,}026Bq = 1{,}5dpm.$$

***А.6.6* Расчет результатов**

Из скорости счета образца вычитают фоновую скорость счета счетчика (чистая скорость счета).

Активность ^{14}C *DPM* получают путем нормализации чистой скорости счета к скорости счета эталонного стандарта (щавелевой кислоты *SRM*) или других подходящих эталонных материалов.

A.6.7* Пример для измерений по методу *PSM

В поглощающем растворе, полученном при сжигании в калориферной бомбе чистой древесины (*REF* = 114 *pmC*, *TC* = 48,0 %), измеряют активность ^{14}C 7,75 *DPM*. 13,56 *DPM*/gC — это значение 100 % биомассы.

В бомбе сожгли 1050 г *sm* образца (воздух сухой).

Содержание биогенного углерода (на основе сухого воздуха) рассчитывают по формуле

$$\% \text{ биогенного углерода} = [DPM/(13{,}56 \cdot REF/100)/sm] \cdot 100,$$

$$\% \text{ биогенного углерода} = \{[7{,}75/(13{,}56 \cdot 114/100)]/1{,}050\} \cdot 100 = 47{,}8\ \%, \qquad (A.3)$$

$$w_{B,TC} = \% \text{ биогенного углерода}/TC = 47{,}8/48{,}0 = 99{,}6\ \%.$$

***A.6.8* Пример измерений по методу *PSM* из калибровки с использованием эталонных материалов**

В поглощающем растворе, полученном при сжигании в калориферной бомбе *SRF* (*REF* = 107 *pmC*, *TC* = 47,5 %), измеряют активность ^{14}C (чистое значение) 1,36 *DPM*.

В бомбе сожгли 0,55 г образца (сухой воздух).

На предыдущем этапе в тех же условиях эталонный образец угля (например, *BCR* 182) после сжигания дал среднюю чистую активность 0,22 *DPM*, аналогично эталонный образец лишайника (*BCR* 482) дал чистую среднюю активность 2,53 *DPM*. Результат *BCR* 182 использовался в качестве эталонной 0 % фракции биомассы, в то время как *BCR* 482 был установлен как 100 % фракции биомассы. Как показано в таблице А.1, были применены поправочные коэффициенты:

- *BCR* 182 (0 % биомассы) = 100;
- *BCR* 482 (100 % биомассы) = 101;
- *SRF* (неизвестно) = 107.

Исправленные *DPM* составили: 0,22 (0 % биомассы), 2,50 (100 % биомассы), 1,27 (неизвестно).

После сжигания раствор абсорбента взвешивают до и после сбора газов. Из разницы рассчитывают содержание углерода, поскольку восстановление считают количественным.

Были рассчитаны чистые *DPM*/гС:

- 0 % = 1,06 *DPM*/гС;
- 100 % = 10,08 *DPM*/гС;
- неизвестно = 6,98 *DPM*/гС;
- $w_{B,TC}$ = [6,98/(10,08 – 1,06)] · 100 = 77,4 %.

A.7 Процедура преобразования углерода испытуемого образца в CO_2 для определения ^{14}C методом ускорительной масс-спектрометрии

***A.7.1* Общие положения**

Существует три процедуры преобразования образца в форму для определения содержания ^{14}C:

- сжигание в калориметрической бомбе;
- сжигание в трубчатой печи;
- сжигание в лабораторном специальном аппарате.

Примечание — Метод сжигания в лабораторном специальном аппарате не валидирован.

Допускается использовать другие аппараты, обеспечивающие полное сгорание в указанных экспериментальных условиях. Например, сжигание можно выполнить с помощью элементного анализатора. Образовавшийся CO_2 затем поглощается подходящим раствором, который зависит от метода сжигания.

***A.7.2* Сжигание образца в калориметрической бомбе**

A.7.2.1 Процедура

Для сжигания исследуемого образца в калориметрической бомбе при определении теплотворной способности используют *ГОСТ Р 72268*. Испытуемый образец представляет собой образец общего анализа, просеянный через сито с ячейкой 1 мм и подготовленный по *ГОСТ Р 72271*. Испытуемый образец, массой менее 1 г, прессуют в виде гранулы с помощью подходящего прессовального устройства (ручного или пневматического). Для материалов *SRF* с высоким содержанием пластика или резины, показывающих более высокие значения низкой теплотворной способности, масса испытуемого образца должна быть уменьшена до массы в диапазоне от 0,4 до 0,8 г, чтобы он был пригодным для безопасной работы бомбы. Для материалов, которые трудно сгорают (например, материал с высоким содержанием золы более 30 % на сухой основе), рекомендуют использовать средство для сжигания.

Соответствующая масса испытуемого образца, подлежащего сжиганию, зависит от общего содержания углерода; для этой цели общее содержание углерода в образце должно быть определено до этапа сжигания.

После сжигания газы сгорания собирают в подходящую смесь. В качестве альтернативы газы собирают в газовый приемник (см. *A.5.2.2*).

Для определения содержания ^{14}C CO_2 собирают в растворе KOH или NaOH.

В качестве альтернативы из пакета с помощью стеклянного шприца отбирают около 2 мл горючего газа и переносят газ в систему подготовки мишеней ускорительной масс-спектрометрии.

Поскольку объем бомбы выпускается до атмосферного давления, в бомбе останется остаточное количество, которое напрямую связано с давлением в бомбе после сгорания (при остаточном давлении 2,5 МПа 4 % горючего газа останется после выпуска до атмосферного давления).

Чтобы решить эту проблему, необходимо:

a) выполнить калибровку и анализ с учетом этого остаточного количества, используя поправочный коэффициент давления;

b) использовать вакуумный насос для удаления остаточных газов;

c) продуть бомбу аргоном или N_2 (без CO_2) и собрать CO_2 также в промывочных газах.

A.7.2.2 Поглощение газового образца

Если используют приемник для образца газа, его следует подключить к небольшому насосу с соединительной линией в стеклянный флакон объемом 20 мл, заполненный 10 мл поглощающего раствора или смесью 10 мл поглощающей жидкости и 10 мл сцинтилляционной смеси, помещенный в ледяную баню или охлаждающее устройство при температуре менее 10 °C, для удаления тепла экзотермической реакции образования карбамата. Скорость откачки должна составлять около 50 мл/мин. Перенос газа из мешка занимает от 2 до 3 ч. После сбора образца он готов к подсчету на жидкостном сцинтилляционном счетчике. В то же время подсчитывают пустые образцы, чтобы можно было учесть небольшие ежедневные изменения фона.

В случае прямой абсорбции газов сгорания выход устройства сгорания (например, кислородной бомбы сгорания) подключают через передаточную линию, оснащенную клапаном, к пустому охлаждаемому импинжеру для удаления воды и второму охлаждаемому импинжеру с 10 мл поглощающего раствора. Используя надлежащее безопасное устройство, клапан бомбы открывают и газы собирают при низкой скорости потока (оптимальное значение 50—60 мл/мин). Передача занимает около 3 ч. В то же время подсчитывают пустые образцы, чтобы можно было учесть небольшие ежедневные изменения фона.

Поглощающий раствор стабилен по крайней мере в течение 1 недели после отбора пробы: в качестве альтернативы CO_2 собирают в растворах 4 моль/л KOH (NaOH) в течение более длительного периода.

Примечания

1 NO_x, образующийся во время сгорания, реагирует с поглощающей смесью, что приводит к ошибкам после нескольких дней хранения раствора.

2 Разница между начальной и конечной массами поглощающего раствора является оценкой восстановления CO_2 и указывает на возможные источники ошибок в процедуре, такие как утечка в системе поглощения.

A.7.2.3 Сжигание образца в трубчатой печи

Подходящее количество образца (просеянного до номинального размера 1 мм) взвешивают в лодочке, которую вставляют в трубку для сжигания. Масса для анализа зависит от содержания углерода в *SRF* и емкости абсорбционного раствора; как правило, в макроприборах обрабатывается до 2 г, а в микротрубке — до 200 мг. Набор пузырьков газа заполняется абсорбционным раствором. Температуру печи повышают до рабочего значения (например, 100 °C или 1350 °C); когда температура достигает заданного значения, подключают подачу кислорода и скорость потока регулируют до желаемого значения. Вставляют лодочку для образца и начинают сжигание. По окончании сжигания импинжеры удаляют, а абсорбционные растворы собирают для последующего анализа. Скорость потока кислорода не должна превышать максимально допустимую скорость потока для количественного сбора газов в абсорбционном растворе.

В случае использования микротрубки репрезентативность испытуемого образца должна быть проверена в соответствии с размером частиц.

Для определения содержания ^{14}C CO_2 собирают с помощью подходящего импинжера, заполненного раствором KOH (NaOH) объемом 4 мл/л.

В качестве альтернативы CO_2 улавливают с помощью криогенной ловушки. В этом случае криогенная ловушка состоит из водной ловушки (сухой лед в этаноле или ацетоне), за которой следует криогенная ловушка. Необходимо соблюдать осторожность, чтобы избежать образования жидкого кислорода, чего достигают путем нагревания ловушки немного выше точки кипения кислорода, с использованием жидкого аргона или путем проведения разделения при пониженном давлении.

A.7.2.4 Сжигание образца в лабораторном аппарате для сжигания

Условия сжигания и количество испытуемого образца зависят от используемого аппарата и инструкций производителя.

CO_2 может быть уловлен с помощью различных методов в зависимости от лаборатории.

Лабораторный аппарат для сжигания должен быть способен сжигать подходящий образец *SRF* с постоянной скоростью, с полной конверсией присутствующего углерода в CO_2. Для определения содержания ^{14}C CO_2 собирают с помощью подходящего импинжера, заполненного раствором KOH (NaOH) объемом 4 мл/л. В результате поглощения CO_2 будет наблюдаться значительное уменьшение объема газа после улавливания. Поэтому газовый насос располагают перед импинжером, а используемый газовый насос должен быть газонепроницаемым.

В качестве альтернативы CO_2 улавливают с помощью криогенной ловушки, которая состоит из водной ловушки (сухой лед в этаноле или ацетоне), за которой следует криогенная ловушка. Необходимо соблюдать осторожность, чтобы избежать образования жидкого кислорода, что должно быть достигнуто путем нагрева ловушки немного выше точки кипения кислорода с использованием жидкого аргона или выполнения разделения при пониженном давлении. В качестве альтернативы, когда используют ускорительную масс-спектрометрию, CO_2 собирают путем смешивания гомогенизированного *SRF* с оксидом меди (CuO) в герметичной, вакуумированной кварцевой или высококремниевой, высокотемпературной стеклянной трубке. Водяной пар (до 3 Па) допускается добавить в трубку перед введением CO_2, чтобы помочь удалить соединения серы. Трубку нагревают до 900 °С в течение 3—5 ч. CO_2 собирают путем разрушения трубки с помощью специального устройства, соединенного с вакуумной стеклянной линией сбора.

А.7.3 **Измерения**

Если собранные образцы отправляют в специализированные лаборатории, образцы хранят таким образом, чтобы CO_2 из воздуха не мог попасть в абсорбционный раствор. Проверку утечки CO_2 из воздуха выполняют путем подготовки лабораторных холостых проб на этапе отбора проб.

Для определения содержания биомассы 0 % следует использовать сжигание эталонного материала угля.

Для содержания биомассы 100 % доступен первичный стандарт щавелевой кислоты, однако этот материал трудно сжигать из-за его низкой теплотворной способности и трудностей в приготовлении подходящей гранулы. Могут использоваться и другие эталонные материалы. Рекомендуют контроль с использованием независимого 100-компонентного материала (подходят внутренние лабораторные эталонные материалы, такие как собранные овощи, подготовленные для другого типа химического анализа).

Примечание — Щавелевую кислоту может быть трудно полностью сжечь в условиях, используемых в этом документе для сжигания бомбы, но это не влияет на аналитические результаты в случае использования аппарата ускорительной масс-спектрометрии.

Материалы, которые могут быть использованы:

- растительные, с ранее определенным содержанием общего углерода, учитывая, что они состоят на 100 % из биомассы;
- *L*-аскорбиновую кислоту из природных источников, с ранее определенной чистотой и содержанием общего углерода из химической формулы;
- материал с эталонным содержанием биомассы.

Следует учитывать аспект, касающийся оценки неопределенности, эталонные значения биомассы 0 % и 100 % используют без неопределенности, поскольку они выводятся из теоретических обоснований, а не из принятых средних значений из межлабораторных испытаний.

А.8 **Процедура определения ^{14}C методом ускорительной масс-спектрометрии *AMS***

А.8.1 **Общие положения**

В приложении описывают процедуру определения ^{14}C методом *AMS* в карбонатных растворах, полученных при сжигании образцов *SRF* в калориметрической бомбе, трубчатой печи или лабораторном устройстве для сжигания.

А.8.2 **Принцип**

Метод ускорительной масс-спектрометрии *AMS* определяет наличие ^{14}C напрямую. Атомы в образце преобразуются в пучок ионов. Образованные ионы ускоряются в электрическом поле, отклоняются в магнитном поле и детектируются в детекторах ионов, что приводит к определению относительного содержания изотопов этих ионов.

AMS — это форма масс-спектрометрии, использует электростатическое поле высокого потенциала, которое служит не только для их ускорения, но и для специфического образования только ионов C^{n+} (n = от 1 до 4), которые допускаются в спектрометр, исключая все другие ионные виды. Это значительно повышает чувствительность, не снижая селективности. ^{14}C определяют в графите (углероде), поэтому весь углерод в образцах должен быть преобразован в графит перед анализом.

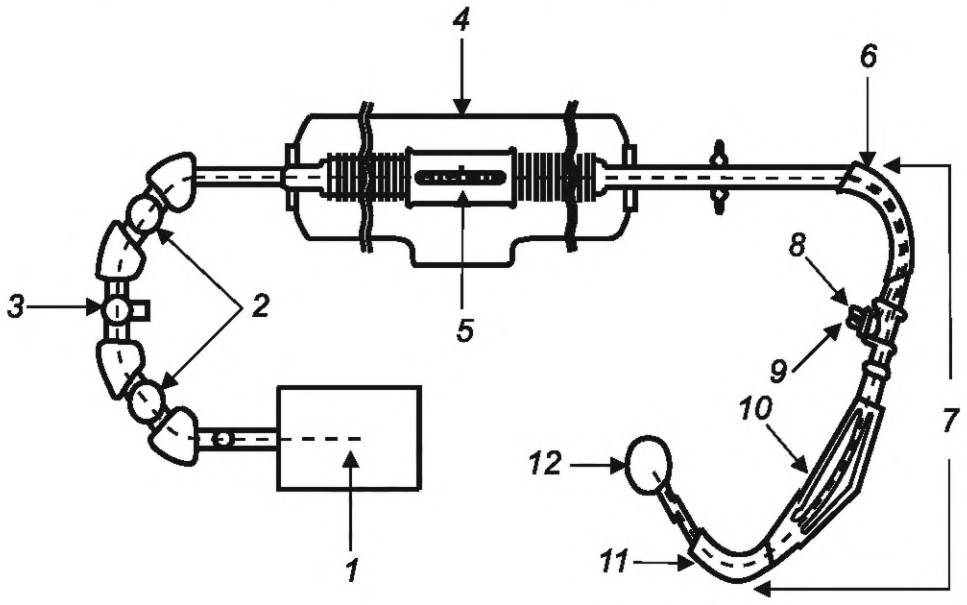
С помощью *AMS* определяют современную фракцию в углероде, присутствующем в образце. Общее содержание углерода не определяют с помощью этой методики, определяют отдельно.

А.8.3 Реагенты и материалы:

- первичный стандарт щавелевой кислоты или другие эталонные материалы (например, *L*-аскорбиновая кислота);
- железосодержащий катализатор;
- водород;
- раствор HCl (5 М);
- сухой лед;
- ацетон или этанол;
- жидкий N_2.

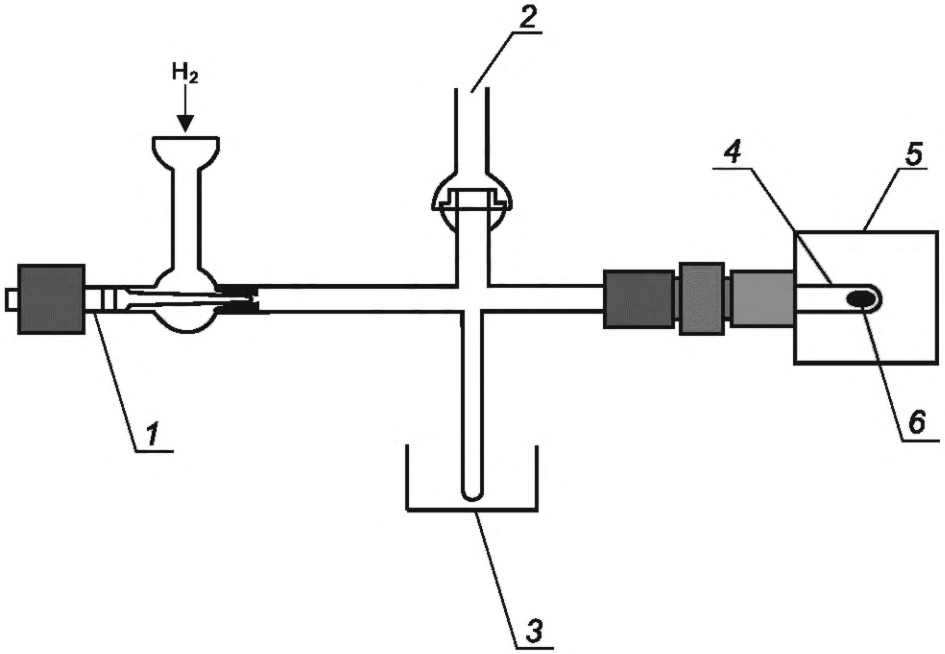
А.8.4 Аппаратура:
- оборудование для подготовки образцов;
- станция замораживания жидкого азота;
- ускорительный масс-спектрометр *AMS* (см. рисунок А.2).

А.8.5 Процедура:
- переносят карбонатный раствор в колбу для экстракции;
- присоединяют дозирующее устройство HCl;
- очищают колбу и дозирующее устройство (дегазация, удаление растворенных N_2 и O_2 из воздуха);
- вносят HCl в карбонатный раствор;
- удаляют пары воды с помощью ловушки, заполненной ацетоном и сухим льдом;
- собирают образовавшийся CO_2 в ловушке, погруженной в жидкий N_2;
- отбирают небольшой образец для определения ^{13}C на этом этапе;
- переносят CO_2 в систему графитизирующей установки (см. рисунок А.3).



1 — источник ионов образца; *2* — рекомбинатор; *3* — прерыватель; *4* — тандемный ускоритель; *5* — канал для отгонки; *6* — 110° магнит; *7* — масс-спектрометр высокой энергии; *8* — ^{12}C-чашка; *9* — ^{13}C-чашка; *10* — 33° электростатический дефлектор; *11* — 90° магнит; *12* — ионизационная камера

Рисунок А.2 — Принципиальная схема *AMS*



1 — ампула с образцом в виде CO_2; *2* — датчик давления; *3* — электронный охлаждающий элемент при –18 °С для улавливания H_2O; *4* — кварцевая трубка; *5* — графитовая печь при 600 °С; *6* — Fe порошок

Рисунок А.3 — Установка графитизации

Газообразный образец направляют в систему из кварцевой трубки или после того, как он будет помещен в жидкий азот с последующим нагревом. Затем газ преобразуется в графит с использованием железного катализатора в соответствии со следующими формулами:

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow H_2O + CO, \quad (A.4)$$

$$CO + H_2 \leftrightarrow H_2O + C. \quad (A.5)$$

Воду, полученную в результате этих реакций, удаляют, чтобы обеспечить полное восстановление до графита. Это особенно важно для предотвращения фракционирования.

Графит прессуют в мишень и устанавливают на колесо перед загрузкой в ускорительный масс-спектрометр. В источнике ионов сильный пучок ионов цезия (Cs^+) фокусируется на мишени. Это высвобождает отрицательно заряженные атомы мишени, производя пучок ионов С-36 кэВ. Мишени находятся на расстоянии 10 мм друг от друга, чтобы избежать перекрестного загрязнения, и перемещаются во время распыления, чтобы избежать кратерообразования, которое вызывает фракционирование. Затем пучок отрицательных ионов фокусируют линзой в рекомбинатор. Здесь ряд магнитов удаляет неуглеродные ионы из пучка и разделяет три изотопа углерода (^{12}C, ^{13}C и ^{14}C). Затем колесо прерывателя физически блокирует большую часть ^{12}C, позволяя значительно уменьшенному пучку ионов углерода рекомбинироваться для одновременной инжекции в ускоритель. В тандемном ускорителе ионы С ускоряются до терминала (при +2,5 МэВ), а затем изменяются на ионы C^{3+} путем столкновения с атомами Ar в газовом стриппере. Эти положительные ионы ускоряются до 10 МэВ. Зарядовое состояние 3+ выбрано, поскольку отношение массы к заряду $^{14}C^{3+}$ действительно уникально, что позволяет проводить его точное разделение в высокоэнергетическом масс-спектрометре. Первым элементом высокоэнергетического масс-спектрометра является изгибающий магнит 1100, разделяющий ускоренные ионы ^{12}C, ^{13}C и ^{14}C. Пучки ^{12}C и ^{13}C измеряются в цилиндрах Фарадея (типичные токи 250 нА). Ионы $^{14}C^{3+}$ далее дополнительно очищаются с помощью 33° электростатического дефлектора и 90° магнита. Они измеряются в заполненной изобутеном ионизационной камере, изолированной от вакуума ускорителя тонкой металлической фольгой (плотностью 250 мкг/см^2). Обычно образец анализируется в течение одного часа.

А.8.6 **Расчет результатов**

Изотопные отношения $^{14}C/^{12}C$ и $^{13}C/^{12}C$ определяют относительно соответствующего первичного эталонного материала. Все значения процентного содержания современного углерода *pmC*, полученные из измерений радиоуглеродного анализа, должны быть скорректированы для изотопного фракционирования с использованием данных стабильных изотопов (отношения $^{13}C/^{12}C$), полученных на CO_2, образующемся при сжигании образца.

Определение отношения $^{13}C/^{12}C$ на самом сырьевом материале может привести к ошибочным результатам в некоторых случаях.

А.9 Расчет результатов

А.9.1 Поправочные коэффициенты

До наземных испытаний водородной бомбы, начавшихся в 1955 г. и прекращенных в 1962 г., уровень ^{14}C в атмосфере был постоянным с точностью до нескольких процентов в течение последнего тысячелетия. Следовательно, образец, поступивший с этого времени, имеет четко определенную «современную» активность, и вклад ископаемых определяют простым способом. Однако ^{14}C, поступивший во время испытаний оружия, увеличил уровень ^{14}C в атмосфере до 200 *pmC* в 1962 г., с уменьшением до 102 *pmC* в 2015 г. Активность ^{14}C образца, поступившего с 1962 г., будет повышена в соответствии со средним уровнем ^{14}C за интервал роста.

Кроме того, большая эмиссия ископаемого С в течение последних десятилетий способствует снижению отношения $^{14}C/^{12}C$ в атмосфере.

В *[1]* используют 100 % биоосновное значение С 101,5 *pmC* (для 2016 г.). Это значение должно быть основой для расчетов. Другие значения приемлемы только в том случае, если могут быть предоставлены доказательства значения *pmC* биогенной части материала. Из значения *pmC* 101,5 (округленного до 102) выводится поправочный коэффициент 0,98 (1/1,02). Считается, что такой поправочный коэффициент теперь стабилен в течение периода в несколько лет. Для расчета содержания углерода на основе биомассы содержание ^{14}C 100/0,98 *pmC* или 13,56/0,98 *dpm* на грамм С рассматривается как 100 % содержание углерода на основе биомассы для биомассы, выращенной в 2015 г.

Примечания

1 Поправочный коэффициент 0,98 соответствует значению, приведенному в *[1]*. Доля содержания биомассы по сухой массе будет рассчитана с использованием углерода биомассы в продукте на основе биомассы, как и для других органических углеродных материалов. В *[1]* перечислены типичные значения для таких распространенных материалов.

2 Справочное значение для 2016 г. основано на измерениях CO_2 в воздухе в сельской местности в Нидерландах (Лютевад, Гронинген), выполненных CIO (Центром изотопных исследований, университет Гронингена). Измерение, проведенное в 2018 г., дало значение *pmC* 100,7 (101).

Увеличение концентрации CO_2 в воздухе вызвано увеличением сжигания ископаемого топлива. То, что это увеличение концентрации CO_2 (так называемый эффект Зюсса) вызвано увеличением выбросов ископаемого топлива, подтверждается измерениями ^{14}C в атмосферном CO_2. Измерения на международных площадках (Шауинсланд, Шварцвальд, Гронинген) дают значения около 102 *pmC* в 2015 г. В настоящее время снижение составляет от 0,4 до 0,5 *pmC* в год, в основном из-за сжигания ископаемого топлива.

Для высокоточных измерений *pmC* необходимо определить изотопные отношения $^{14}C/^{12}C$ и $^{13}C/^{12}C$, поскольку необходимо внести поправку на изотопное фракционирование. Во время обработки образца это фракционирование может произойти, если анализируется только часть сожженного образца. В биомассе также происходят небольшие изменения в изотопных отношениях углерода, это зависит от типа фотосинтеза, посредством которого образовалась биомасса. Большая часть биомассы (например, древесина) относится к так называемому фотосинтезу типа С3, некоторые тропические растения (кукуруза, тропические травы) относятся к фотосинтезу типа С4. Для приложений *SRF* максимальная погрешность оценивается значительно ниже 1 %, поскольку для 100 % биомассы С4 будет измерено значение 99 % биомассы, если не будет выполнена изотопная коррекция.

Доля содержания биомассы по массе и доля биомассы по содержанию энергии должны быть рассчитаны с использованием биогенного углерода в твердом восстановленном топливе и содержания углерода и энергии во фракции биомассы.

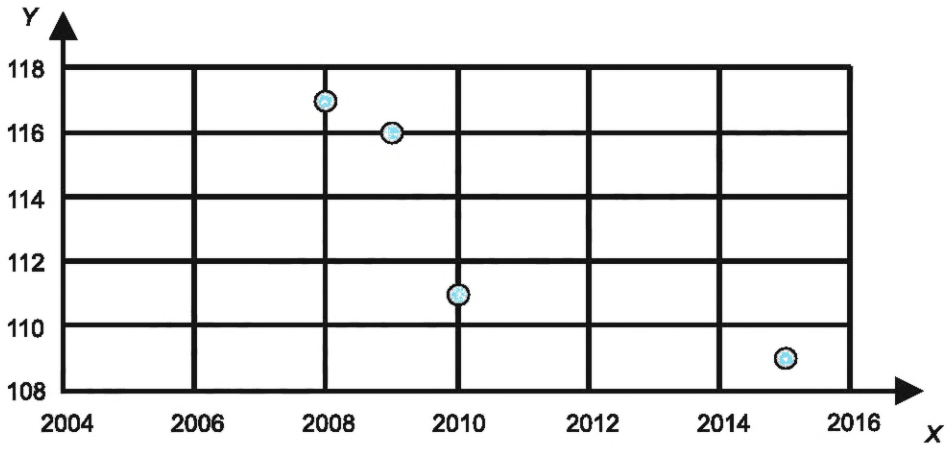
Согласно экспериментальным данным *[1]*, значение 101 *pmC* для биомассы может быть использовано для 2019 г., учитывая снижение оценки на 0,3 *pmC*/год из-за разбавления ^{14}C из атмосферных выбросов; значение 100 *pmC* может быть экстраполировано на 2022 г. После 2022 г. дальнейшее снижение, вероятно, приведет к значению *pmC* ниже 100: более точная экстраполяция станет возможной в будущем, и новое значение будет включено в следующую редакцию этого документа.

Экстраполированные данные должны быть проверены в будущем.

Для твердого восстановленного топлива *SRF*, произведенного в основном из городских отходов, значения могут отличаться на региональной основе и их можно использовать, если будут предоставлены общепринятые доказательства. Общее значение, указанное в этом документе для европейского отходного материала, составляет 116 *pmC* в 2009 г. Экстраполированное значение составляет 109 для 2009 г. и значение 113 *pmC* для 2006 г., что значительно выше, чем 108 *pmC* (см. *[1]*). Имеются данные по 2008 г. для различных типов *SRF* в диапазоне от 115 (*SRF* из городских отходов) до 121 (*SRF* из крупных отходов): значение, близкое к 117, можно оценить для *SRF* из смешанных отходов. В *ГОСТ Р ИСО 13833* указана ссылка на значение *pmC* для 2010 г., равное 111, с уменьшением до 109 в 2015 г. по *ГОСТ Р ИСО 13833*. Эти значения приведены на рисунке А.4.

Поскольку значения *pmC* различаются по регионам и для разных типов *SRF*, представленные данные имеют значительный разброс.

Из экстраполированного значения для 2015 г. и с учетом 0,3 *pmC*/год можно предложить экстраполированное значение для 2020 г. в размере 108 *pmC*.



Значения *pmC SRF* (2008—2015 гг.)

Рисунок А.4 — Значения *pmC* для *SRF* из литературы

Для других видов топлива, состоящих из отдельных материалов, используют значения *pmC*:
- бумага и картон: 117 (2008 г.), 112 (2015 г.), 109 (2020 г.) (см. рисунок А.5);
- древесный материал (за исключением чистой биомассы): 121 (2015 г.), 122 (2020 г.).

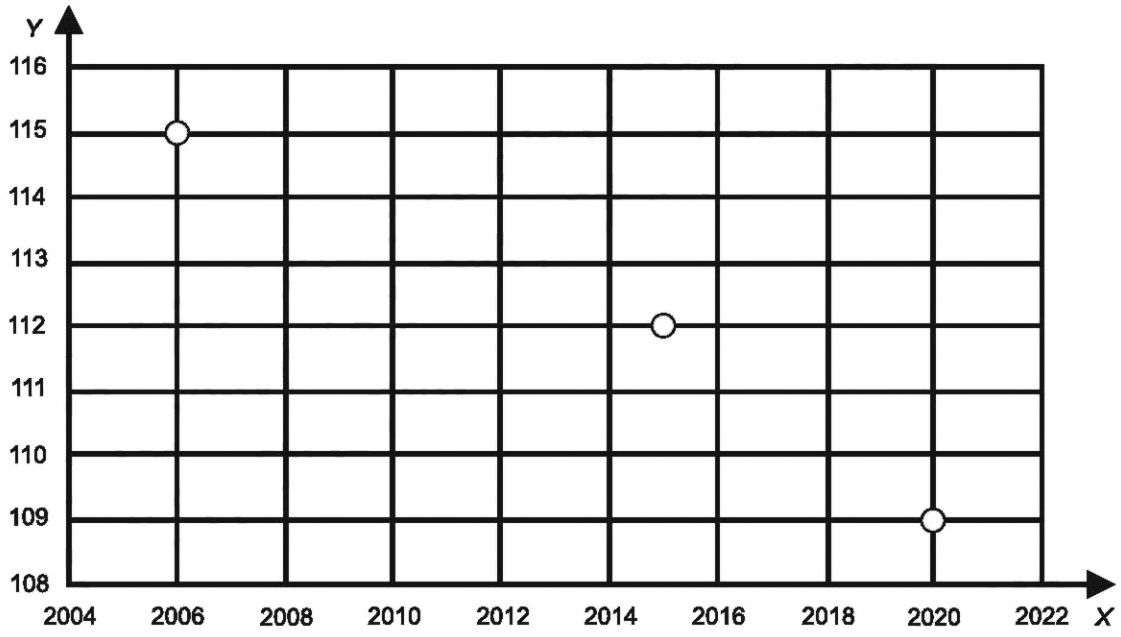


Рисунок А.5 — Значения *pmC* для бумаги и картона

Ожидается увеличение значения *pmC* из-за роста повторного использования более новых материалов. Можно предложить консенсусное значение, равное 122.

Из предыдущих представленных данных ясно, что точный выбор контрольных значений *pmC* для свежей биомассы и для *SRF* имеет решающее значение для применения этого стандарта. 101 *pmC* для свежей биомассы и 107 *pmC* для *SRF* следует использовать на основе имеющихся литературных данных.

Если доступна точная информация о составе *SRF* и значении *pmC* отдельных фракций, получают более точное значение *pmC* для этого типа *SRF* и используют это значение *pmC*. Это значение и метод его расчета должны быть включены в отчет об испытаниях (см. раздел 9).

Примечание — Пример расчета приведен в таблице А.1.

Таблица А.1 — Данные расчета

Материал	Углерод *daf*, %	Низшая теплотворная способность *daf*, МДж/кг	*pmC*, %	*DPM*, %	Поправочный коэффициент, %
Древесина от сноса	50	19	114	15,4	88
Картон	45	17	110	15,1	91
Макулатура	47	17	110	15,4	91
Свежая биомасса	48	18	101	14,3	99
Значение *SRF*	47,5	18,4	107	15,2	93

Если, например, фракция биомассы *SRF* будет состоять только из использованной бумаги, то для этой фракции биомассы значение *pmC* составит 110, значение *DPM* — 15,4, содержание углерода — 47 % и чистая теплотворная способность — 17 МДж/кг. Эти данные должны быть использованы в качестве основы для расчета (см. таблицу А.1). Следовательно, для смеси *SRF*, содержащей 50 % использованной бумаги (м/м) и 50 % фракции не биомассы, будет измерено значение *pmC* 114/2 = 57 (или значение *DPM* 15,4/2 = 7,7), что приведет к содержанию энергии биомассы 17/2 = 8,5 МДж/кг.

А.9.2 **Пример перевода содержания биогенного углерода в содержание биомассы**

В образце *SRF* с общим содержанием энергии 18,1 МДж/кг было измерено количество биогенного углерода — 20,0 %.

Биомассовая фракция образца *SRF* была оценена как бумажная фракция, содержащая 46,6 % углерода.

Тогда массовая доля биомассы w_B составит 20,0 · 100/46,6 = 42,9 %.

А.9.3 **Пример преобразования биогенного содержания углерода в энергетическое содержание биомассы со смешанной фракцией биомассы**

В образце *SRF* с общим энергетическим содержанием 18,1 МДж/кг *ad* и общим углеродом 43 % *ad* было измерено количество биогенного углерода — 20 %.

Биомасса образца *SRF* была оценена как состоящая из 30 % (м/м) древесины сноса и 70 % (м/м) бумаги.

Массовая доля биомассы w_B тогда составит 30/100 · 20 · 100/50 (из таблицы А.1) + 70/100 · 20 · 100/47 (из таблицы А.1) = 41,8 %.

Содержание энергии в биомассе составит 30/100 · 20 · 19/50 + 70/100 · 20 · 17/47 = 7,34 МДж/кг и $w_{B,cal}$ = 7,34 / 18,1 = 39,2 %.

Приложение В
(обязательное)

Определение содержания биомассы с использованием метода селективного растворения *SDM*

В.1 Общие положения

В приложении указаны процедуры определения содержания биомассы, выраженного в процентах по массе, по теплотворной способности и по содержанию углерода с использованием метода селективного растворения *SDM*. Метод селективного растворения основан на том, что биомасса окисляется значительно быстрее, чем не биомасса.

В.2 Принцип

SDM для определения содержания биомассы, выраженного в процентах по массе, включает обработку концентрированной серной кислотой с добавлением перекиси водорода. Как правило, биомасса в твердом восстановленном топливе будет селективно растворяться, а не биомасса останется в остатке.

Для определения содержания биомассы, выраженного в процентах по массе, образец взвешивают до и после селективного растворения. Содержание биомассы по массе корректируют на содержание карбонатов путем измерения содержания золы по *ГОСТ Р 72264—2025* (метод А) до и после растворения. На рисунке В.1 показано, какие этапы выполняют при определении содержания биомассы в процентах по массе с использованием *SDM*.

Определение содержания биомассы по теплотворной способности состоит из двух этапов. На первом этапе определяют теплотворные способности всего образца и фракции не биомассы. На втором — содержание биомассы по энергосодержанию. На рисунке В.2 показан принцип, по которому определяют удельные теплотворные способности фракции. В зависимости от использования результатов содержание биомассы может быть рассчитано в процентах по низшей теплотворной способности или по высшей теплотворной способности. Перед применением настоящего приложения необходимо сделать выбор, будет ли фракция биомассы определяться по низшей теплотворной способности или высшей теплотворной способности. Все теплотворные способности в остальной части приложения будут затем выражаться в соответствии с этим выбором.

Определение содержания биомассы по содержанию углерода включает определение количества общего углерода до и после селективного растворения фракции биомассы. Результаты используют для расчетов содержания биомассы, выраженного в процентах от общего углерода. Максимальная относительная погрешность для содержания биомассы от общего углерода составляет 0,4 % на 1,0 % по массе фракции золы. Таким образом, поправка на карбонат, присутствующий в золе, вносится, если содержание золы в исходном образце (как определено в настоящем приложении) превышает 10 % по массе на сухое вещество. На рисунке В.3 показано, какие этапы выполняют при определении содержания биомассы с использованием *SDM* для определения содержания биомассы в процентах от общего углерода.

В.3 Ограничения

Минимальное количество образца, используемое для каждого испытания, должно составлять не менее 5 г материала с номинальным верхним размером 1 мм или менее. Другие подробности об ограничениях этого метода указаны в приложении D.

B.4 Реагенты и материалы:

- 78 % (г/г) H_2SO_4 (лабораторного качества);
- 35 % (г/г) H_2O_2 (лабораторного качества);
- фильтр из стекловолокна *GF* 6, диаметром 10 или 12,5 см (фильтр, который оснащен для удержания частиц размером более 1 мкм); в случае высокого содержания биомассы (более 80 %) *SRF* используют фильтр с меньшим диаметром (например, 5 см). Фильтры должны быть устойчивы к температуре 550 °С;
- дистиллированная вода.

Примечание — Примеры материалов с высокой биомассой приведены в таблице D.1.

B.5 Аппаратура

Аппаратура, необходимая для выполнения *SDM*:

- фильтрующее устройство (например, воронка Бюхнера);
- коническая колба (500 мл);
- эксикатор;
- муфельная печь с возможностью нагрева более 550 °С;
- чаша, состоящая из инертного материала (например, фарфор, кремний или платина);
- режущая шлифовальная машина или другой шлифовальный аппарат, который может использоваться для измельчения образцов до 1 мм и менее;
- вытяжной шкаф;

- прибор для измерения pH;
- весы, способные взвешивать чашу с образцом с точностью до 0,1 мг.

B.6 Процедура определения содержания биомассы, выраженного в процентах по массе

B.6.1 Общие положения

В соответствии с данной процедурой определяют содержание биомассы, выраженное в процентах по массе, с использованием *SDM*. На рисунке В.1 показан принцип, по которому определяют процент биомассы по массе.

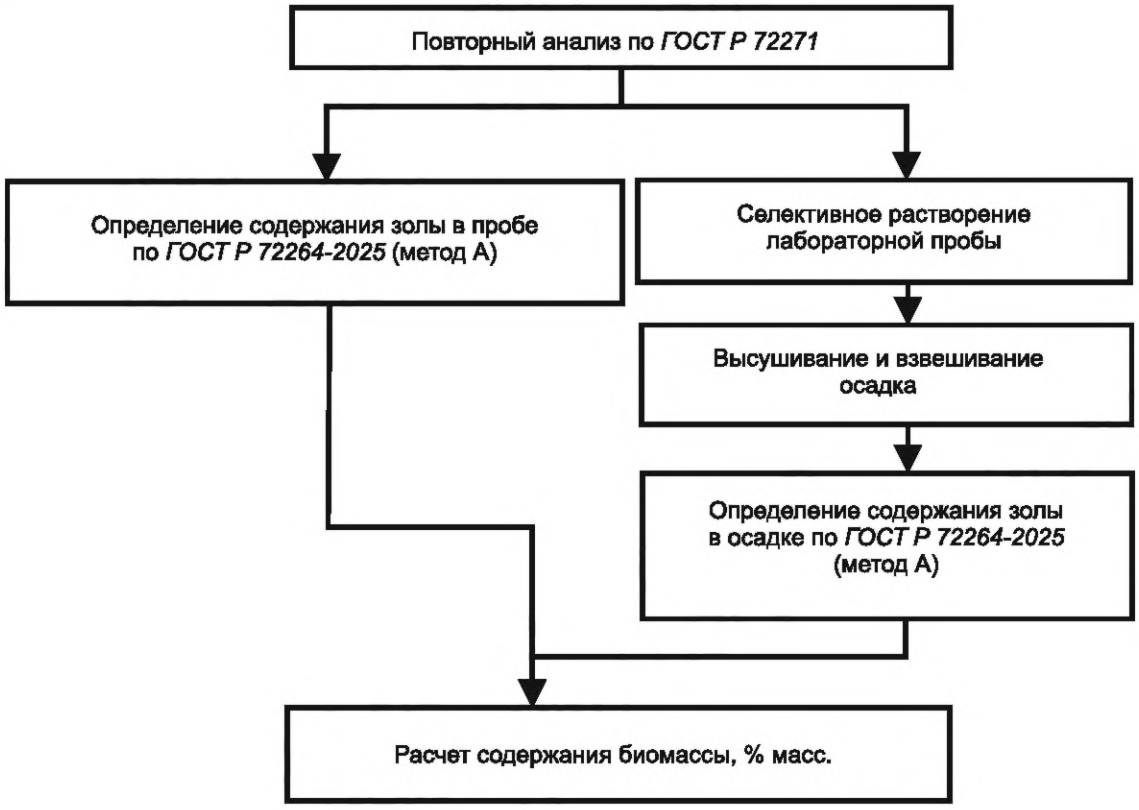


Рисунок В.1 — *SDM* для определения содержания биомассы

B.6.2 Процедура

Подготовку образца проводят по *ГОСТ Р 72271* и *ГОСТ Р 72273*.

Подготовку образца для испытаний проводят по *ГОСТ Р 72271*.

Выполняют следующие действия:

a) отбирают две пробы, *A* и *B*, по 5 г и номинальным верхним размером 1 мм или менее по *ГОСТ Р 72271* и записывают их массу;

b) определяют зольность пробы *A*, A_{SRF} по *ГОСТ Р 72264—2025* (метод А). Если необходимо определить содержание биомассы, выраженное в процентах от общего содержания углерода (см. *B.8*), золу сохраняют;

c) высушивают и охлаждают пробу *B* в тигле при температуре (105 ± 2) °C до постоянной массы по *ГОСТ Р 72270* и оставляют в эксикаторе. В случае, если *SRF* содержит летучие соединения, рекомендуют использовать метод Карла Фишера на другой тестовой пробе.

Примечание — Для некоторых типов твердого восстановленного топлива может возникнуть риск самовозгорания при сушке при 105 °C;

d) взвешивают высушенную тестовую пробу *B* с точностью до 0,1 мг и записывают массу m_{SRF};

e) помещают тестовую пробу *B* в пустую колбу объемом 500 мл;

f) необходимо убедиться, что тигель полностью пуст после очистки колбы, в противном случае определяют массу до и после очистки, что позволит пересчитать m_{SRF};

g) добавляют 150 мл 78 % (г/г) H_2SO_4 в коническую колбу, тщательно перемешивают образец вручную. Образец должен быть полностью смочен H_2SO_4. Помещают колбу с содержимым в вытяжной шкаф на (16 ± 2) ч (может потребоваться охлаждение);

h) через (16 ± 2) ч добавляют 30 мл 35 % (г/г) H_2O_2 медленно, чтобы контролировать реакцию. Тщательно перемешивают образец вручную. Образец должен быть полностью смочен H_2O_2. Помещают коническую колбу в вытяжной шкаф на (5 ± 1) ч (может потребоваться охлаждение);

i) высушивают стекловолоконный фильтр и записывают его массу m_{filter};

j) через (5 ± 1) ч разбавляют образец *B* 300 мл дистиллированной воды, а затем отфильтровывают его через стекловолоконный фильтр в воронке Бюхнера или аналогичном устройстве;

k) удаляют серную кислоту, промыв остаток шестью порциями по 50 мл дистиллированной воды. Необходимо убедиться, что все 50 мл дистиллированной воды удалены перед добавлением следующей порции или пока последний отфильтрованный объем не будет иметь pH не менее 3,0;

l) высушивают твердый остаток из испытуемой части *B* вместе с фильтром при 105 °C до достижения постоянной массы;

m) взвешивают высушенный остаток *B* вместе с фильтром с точностью до 0,1 мг и записывают массу $m_{residue}$;

n) определяют зольность $m_{residue\text{-}ash}$ твердого остатка из испытуемой части B по *ГОСТ Р 72264—2025* (метод А).

***B.6.3* Расчет результатов**

Результаты испытания на растворение и формулы (B.1) и (B.2) используют для расчета содержания биомассы, содержания золы и содержания не биомассы на сухой основе, выраженного в процентах по массе.

Определение содержания биомассы на сухой основе w_B, % масс., рассчитывают по формуле

$$w_B = \left[1 - \left\{\frac{m_{residue} - m_{residue\text{-}ash}}{m_{SRF}} + \frac{A_{SRF}}{100}\right\}\right] \cdot 100. \quad \text{(B.1)}$$

Расчет содержания не биомассы в сухом виде w_{NB}, % масс., проводят по формуле

$$w_{NB} = 100 - x_B - A_{SRF}. \quad \text{(B.2)}$$

Результатом является чистая (100 %) биомасса или не биомасса, рассчитанная от общей сухой массы. Это означает, что при расчете, например, энергетической ценности *SRF* следует использовать значения теплотворной способности на сухую беззольную массу *daf*.

Пример — Образец SRF имеет зольность 15,0 % d.
Отбирается проба около 5 г (после сушки было замечено, что сухая масса составляет 5,1013 г).
Для этого материала проводится растворение.
После растворения остаток высушивается и взвешивается. Масса составляет 2,5028 г.
Затем остаток озоляется, и оставшаяся масса золы остатка составляет 0,4110 г.

$$w_B = \left[1 - \left\{\frac{2{,}5028 - 0{,}4110}{5{,}1013} + \frac{15{,}0}{100}\right\}\right] \cdot 100 = 44.$$

Содержание не биомассы в сухом виде рассчитывают, используя формулу (B.2)

$$w_{NB} = 100 - 44 - 15 = 41.$$

***B.7* Процедура определения содержания биомассы по теплотворной способности**

***B.7.1* Общие положения**

В соответствии с этой процедурой определяют удельные теплотворные способности фракций биомассы и не биомассы. Эти теплотворные способности могут быть выражены либо как низшая теплотворная способность, либо как высшая теплотворная способность.

Определение содержания биомассы в твердом восстановленном топливе основано на *SDM*.

***B.7.2* Процедура**

Определение содержания биомассы по теплотворной способности состоит из двух этапов. На первом этапе определяют теплотворные способности фракции биомассы и не биомассы. На втором этапе определяют содержание биомассы по энергосодержанию. На рисунке B.2 показан принцип, по которому определяют удельные теплотворные способности фракции.

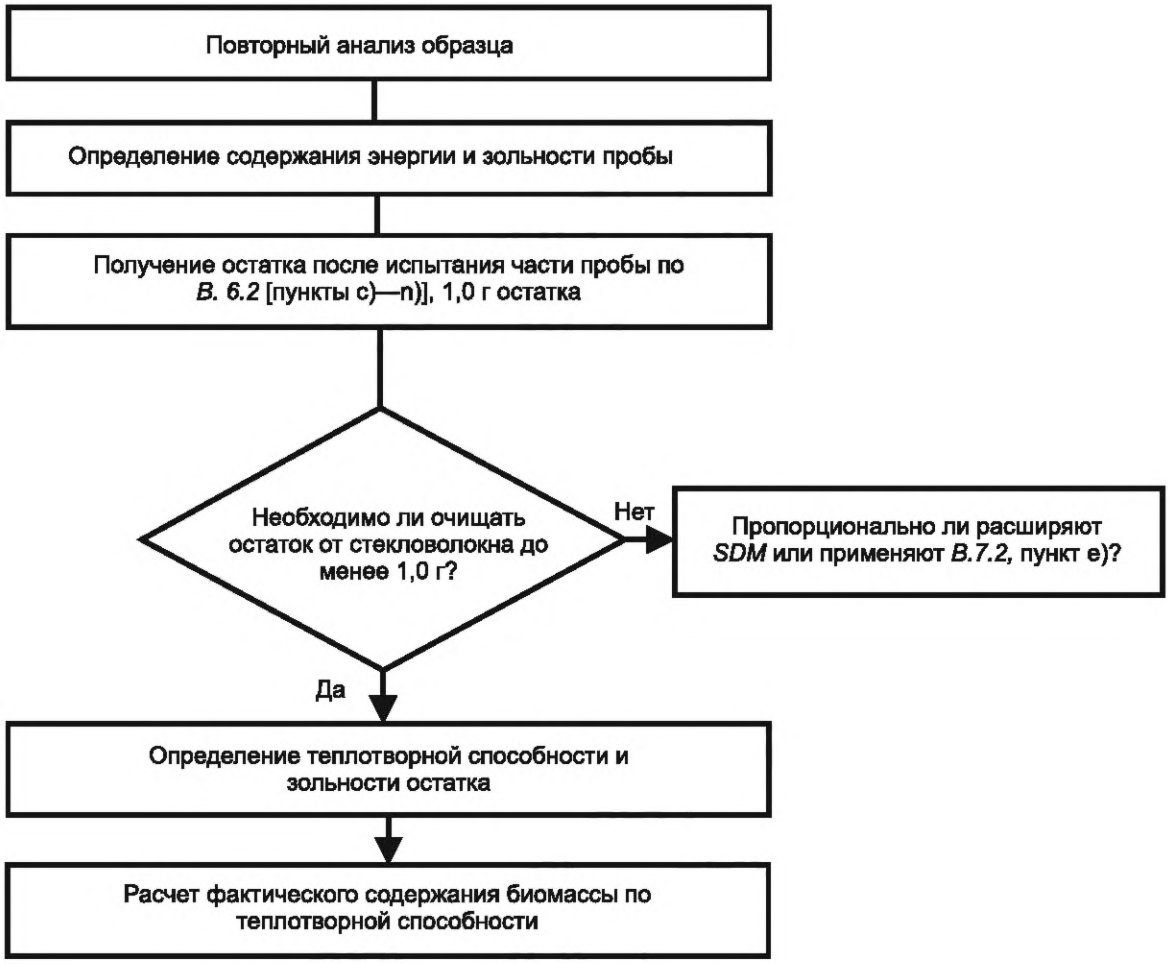


Рисунок В.2 — Определение содержания биомассы по теплотворной способности

В зависимости от использования результатов содержание биомассы может быть рассчитано в процентах по низшей теплотворной способности или по высшей теплотворной способности. Перед применением этого метода необходимо сделать выбор, будет ли фракция биомассы определяться по низшей теплотворной способности или высшей теплотворной способности. Все теплотворные способности в остальной части этого приложения будут затем выражены в соответствии с выбором.

Теплотворная способность и зольность образца и остатка должны быть определены по *ГОСТ Р 72268* и *ГОСТ Р 72264—2025* (метод А) соответственно. С этими значениями рассчитывают удельные теплотворные способности фракции.

При высшей теплотворной способности формулы в таблице В.1 могут быть использованы для преобразования данных, полученных для сухой основы, в полученные для основы или сухой основы без золы.

Таблица В.1 — Формулы для пересчета высшей теплотворной способности

Полученные	Требуемые			
	Результаты анализа (воздушно-сухой образец) *ad*	Полученные данные[1)] *ar*	Для сухой основы *d*	Для сухой беззольной основы *daf*
Результаты анализа (воздушно-сухой образец) *ad*		$\frac{100 - M_{ar}}{100 - M_{ad}}$	$\frac{100}{100 - M_{ad}}$	$\frac{100}{100 - (M_{ad} + A_{ad})}$
Полученные данные *ar*	$\frac{100 - M_{ad}}{100 - M_{ar}}$		$\frac{100}{100 - M_{ar}}$	$\frac{100}{100 - (M_{ar} + A_{ar})}$

Окончание таблицы В.1

Полученные	Требуемые			
	Результаты анализа (воздушно-сухой образец) *ad*	Полученные данные[1] *ar*	Для сухой основы *d*	Для сухой беззольной основы *daf*
Для сухой основы *d*	$\frac{100 - M_{ad}}{100}$	$\frac{100 - M_{ar}}{100}$		$\frac{100}{100 - A_{ad}}$
Для сухой беззольной основы *daf*	$\frac{100 - (M_{ad} + A_{ad})}{100}$	$\frac{100 - (M_{ar} + A_{ar})}{100}$	$\frac{100 - A_d}{100}$	

[1] Формулы, приведенные для расчета результатов по принципу «полученные данные», используют для расчета вне зависимости от влажности образцов.

Для определения теплотворной способности отдельных фракций выполняют следующие шаги:

a) отбирают образец по *ГОСТ Р 72273* и подготавливают образец по *ГОСТ Р 72271*;

b) определяют теплотворную способность и зольность образца по *ГОСТ Р 72268* и *ГОСТ Р 72264—2025* (метод А);

c) определяют содержание не биомассы в образце для анализа в соответствии с *В.6*;

d) отбирают новый образец для анализа и выполняют пункты c) — m) в соответствии с п. В.*6.2*. Если оценка содержания биомассы показывает, что 5 г образца для анализа недостаточно для определения теплотворной способности остатка, то объемы пробы следует пропорционально увеличить;

e) определяют зольность и теплотворную способность остатка. Если после селективного растворения получается менее 1 г остатка или доля мелких частиц в остатке велика, остаток вместе с фильтром следует измельчить для определения теплотворной способности, а вклад фильтра следует вычесть из результата.

***В.7.3* Расчет результатов**

Теплотворную способность фракции не биомассы на сухой и беззольной основе $q_{NB(daf)}$ рассчитывают по формуле

$$q_{NB(daf)} = \frac{q_{residue}}{1 - A_{residue}/100}. \quad (B.3)$$

Теплотворную способность фракции биомассы на сухой и беззольной основе $q_{B(daf)}$ рассчитывают по формуле

$$q_{B(daf)} = \frac{q_{SRF(daf)} - \left(\frac{x_{NB}}{100}\right) \cdot q_{NB(daf)}}{1 - \left(\frac{x_{NB(daf)}}{100}\right) - A_{SRF(d)}/100}. \quad (B.4)$$

Пример — Для сухого образца SRF были определены следующие свойства: $q_{SRF(daf)}$ = 18,21 МДж/кг; зольность $A_{SRF(d)}$ = 8,0 %. В тесте на селективное растворение количество остатка $x_{NB(daf)}$ составило 40 %, зольность A_{NB} = 10,2 % и q_{NB} = 25,03 МДж/кг. Т. о. имеем:

$$q_{B(daf)} = \frac{18{,}21 - \left(\frac{40}{100}\right) \cdot 25{,}03/\left(1 - \frac{10{,}2}{100}\right)}{1 - \frac{40}{100} - 8{,}0/100} = 13{,}58 \ \frac{\text{МДж}}{\text{кг}} \ (daf).$$

Процедура определения содержания биомассы в процентах по теплотворной способности состоит из четырех этапов:

1) определение содержания биомассы x_B и содержания не биомассы x_{NB} (см. *В.6.3*);

2) определение удельной теплотворной способности фракций (см. *В.7*);

3) определение содержания биомассы в процентах по теплотворной способности;

4) содержание биомассы по теплотворной способности, которое рассчитывают по формулам:

$$w_{B,cal} = \frac{x_B \cdot q_B}{q_{SRF}}, \quad (B.5)$$

$$w_{NB,cal} = 100 - w_{B,cal}. \quad (B.6)$$

B.8 Метод определения содержания биомассы по содержанию общего углерода *TC*

B.8.1 Общие положения

В соответствии с данным методом определяют содержание биомассы в процентах от общего углерода путем селективного растворения твердого восстановленного топлива. Содержание общего углерода определяют до и после селективного растворения биомассы. Результаты используют для расчетов содержания биомассы, выраженного в процентах от общего углерода. Максимальная относительная погрешность для содержания биомассы от общего углерода составляет 0,4 % на 1,0 % по массе фракции золы. Поэтому поправку на карбонат, присутствующий в золе, делают, если содержание золы в исходном образце (см. приложение В) превышает 10 % по массе на сухую основу.

На рисунке В.3 приведен алгоритм определения содержания биомассы с использованием *SDM* для анализа содержания биомассы в процентах от общего углерода.

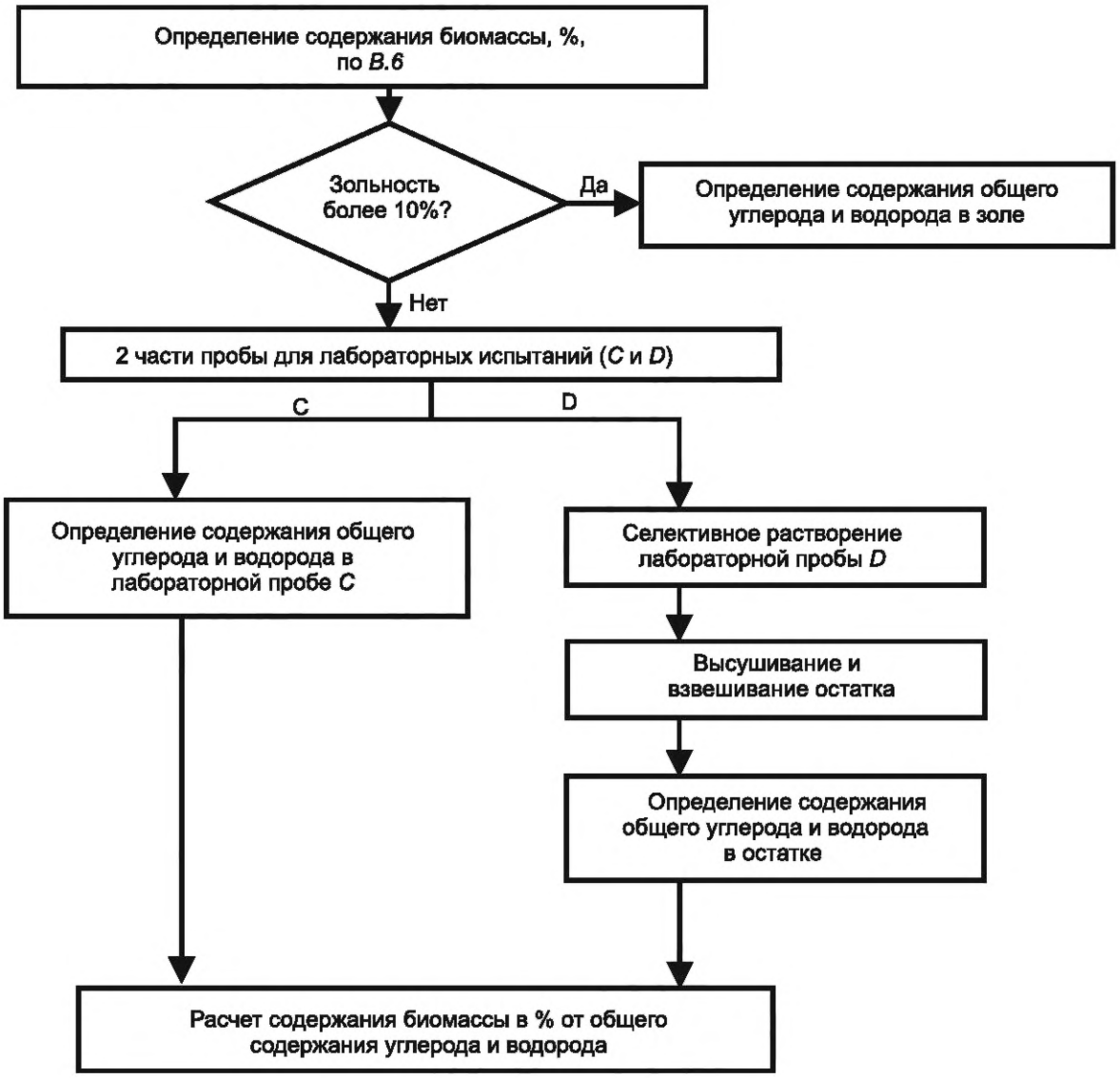


Рисунок В.3 — Метод селективного растворения для определения содержания биомассы в % от общего содержания углерода

По *SDM* далее должны быть выполнены следующие шаги для определения содержания биомассы в процентах от общего углерода:

а) отбирают четыре пробы *A*, *B*, *C* и *D*: пробы *A* и *B* должны иметь массу не менее 5 г, пробы *C* и *D* должны соответствовать требованиям *ГОСТ Р 72265*, записывают массу всех проб;

b) определяют в пробах *A* и *B* золу A_{SRF} и остаточную фракцию $x_{residue}$ по массе в соответствии с *B.6.1* и сохраняют золу;

c) если содержание золы больше 10 % по массе, следующим является шаг d), в противном случае необходимо перейти к шагу e);

d) определяют содержание общего углерода во фракции золы по *ГОСТ Р 72265*, остатка золы, сохраненного на шаге b). Записывают ее как C_{ash}. В зависимости от анализа общего углерода используют большие объемы проб или повторяют анализы;

e) определяют содержание общего углерода в пробе *C* по *ГОСТ Р 72265* и записывают ее как содержание общего углерода в общем образце C_{tot};

f) отбирают пробу *D* с минимальным размером в соответствии с содержанием остатка $x_{residue}$.

Примечание — В случае применения микрометодов типичная масса образца составляет 5 мг; если остаток составляет 40 %, то минимальный размер тестовой пробы составляет 5/0,4 = 12,5 мг. В случае применения макрометодов типичная масса образца составляет 500 мг, тогда минимальный размер тестовой пробы составляет 500/04 = 1250 мг в случае остатка 40 %. При использовании микрометодов следует проверить репрезентативность;

g) выполняют шаги c) — e) по *B.7.2* в отношении пробы *D*;

h) удаляют остаток пробы *D* из фильтра и определяют содержание общего углерода в остатке по *ГОСТ Р 72265*. Содержание общего углерода в остатке равно содержанию общего углерода во фракции, не являющейся биомассой. Записывают ее как $C_{residue}$. В зависимости от анализа общего углерода следует использовать большие объемы проб или повторяют анализы.

***B.8.2* Расчет результатов**

Если содержание золы превышает 10 % по массе, расчет содержания биомассы, % от содержания общего углерода, определяют по формуле

$$w_{B,TC} = 100 - \left(\frac{A_{SRF} \cdot C_{ash} + x_{residue} \cdot C_{residue}}{C_{tot}} \right). \quad (B.7)$$

Если содержание золы менее 10 % по массе, расчет содержания биомассы, % от содержания общего углерода, определяют по формуле

$$w_{B,TC} = 100 - \left(\frac{x_{residue} \cdot C_{residue}}{C_{tot}} \right). \quad (B.8)$$

Примечание — В расчетах предполагается, что во фракции биомассы нет неорганического углерода. Также предполагается, что в анализе на селективное растворение весь неорганический углерод теряется, т. е. в остатке растворения нет неорганического углерода.

В зависимости от качества золы отклонение до 0,4 % на 1,0 % зольности может быть обусловлено наличием в золе карбонатов.

Приложение С
(обязательное)

Определение содержания биомассы с использованием метода ручной сортировки M_{sort}

С.1 Общие положения

В методе M_{sort} образец твердого восстановленного топлива сортируют вручную на подфракции (пластик, бумага/картон, древесина, овощи, фрукты, садовые отходы и инертные вещества).

С.2 Принцип

Метод M_{sort} для определения содержания биомассы в процентах по массе включает разделение компонентов на ряд фракций, которые являются либо (в основном) биомассой, либо (в основном) не биомассой.

С.3 Ограничения

Этот метод неприменим для твердого восстановленного топлива с размером частиц менее 10 мм и/или *SRF*, который гранулируется. Другая информация об ограничениях этого метода приведена в приложении D.

С.4 Аппаратура

Для проведения метода M_{sort} необходимы следующие аппараты:
- сито с ячейками 10 мм;
- весы с точностью 0,1 г;
- контейнеры для отсортированных фракций (14);
- эксикатор.

С.5 Процедура

С.5.1 Общие положения

Процедура состоит из следующих этапов:
- ручная сортировка;
- расчет результатов.

С.5.2 Ручная сортировка

Алгоритм выполнения испытаний по методу M_{sort} включают следующие шаги:

a) отбирают образец по *ГОСТ Р 72273* и готовят образец по *ГОСТ Р 72271*. Испытуемая проба для метода M_{sort} должна быть не меньше минимального размера образца по *ГОСТ Р 72273*;

b) отсортировывают все частицы образца размером более 10 мм на фракции, указанные в таблице С.1.

Примечание — Образец просеивают через сито 10 мм для удаления всех частиц размером менее 10 мм, которые классифицируются как фракция «мелкие частицы»;

c) высушивают все фракции при 105 °С до постоянной массы.

Примечание — Для некоторых типов твердого восстановленного топлива может возникнуть риск самовозгорания при сушке при 105 °С;

d) оставляют высушенные фракции остывать в эксикаторе (при образцах весом более 100 г использование эксикатора нецелесообразно и образцы следует взвешивать напрямую);

e) взвешивают высушенные фракции с четырьмя значащими цифрами и записывают массу для каждой фракции;

f) группируют массы категорий в соответствии с таблицей С.1 в биомассу, не биомассу и инертные фракции и определяют массу на фракцию путем суммирования.

Примечание — Примеры компонентов/подфракций приведены в таблице С.2.

Для определения содержания биомассы выбранные подфракции группируют в категории «биомасса», «не биомасса» и «инертные вещества». Эта классификация никогда не будет точной, например, из-за присутствия композитных материалов. Например, картонные упаковки для напитков содержат не только бумагу (биомасса), но также небольшое количество пластика (не биомассу) и алюминия (инертные вещества).

В таблице С.1 приведены субфракции твердого восстановленного топлива, на которые следует разделить образец.

В таблице С.2 приведены примеры компонентов/субфракций, указанных в таблице С.1.

Таблица С.1 — Категоризация компонентов для ручной сортировки

Фракция	Фракция характеризуется как	Для определения биомассы, не биомассы или инертного содержания, выраженного в процентах от массы, фракция должна быть отнесена к категории
Бумага/картон	Фракция биомассы	Биомасса
Древесина	Фракция биомассы	Биомасса
Волокно	Фракция биомассы	Биомасса
Ткань	Смешанная фракция, содержащая в основном биомассу	Определяется одним из других методов, указанных в настоящем стандарте
Кожа	Фракция, содержащая в основном биомассу	Биомасса
Натуральный каучук		Определяется одним из методов, указанных в настоящем стандарте
Стекло	Инертная фракция, содержащая в основном загрязнения биомассы	Инертные
Камень	Инертная фракция, содержащая в основном загрязнения биомассы	Инертные
Мелкие частицы	Фракция с номинальным верхним размером менее 10 мм	Определяется одним из методов, указанных в настоящем стандарте
Пластик	Фракция не биомассы	Определяется одним из методов, указанных в настоящем стандарте
Ковры/ковровые покрытия/маты	Смешанная фракция, содержащая в основном не биомассу	Не биомасса
Железо	Инертная фракция, содержащая в основном загрязнения не биомассы	Инертные
Цветные металлы	Инертная фракция, содержащая в основном загрязнения не биомассы	Инертные

Таблица С.2 — Примеры компонентов/подфракций

Биологические отходы	листья, трава биоразлагаемые остатки пищи (хлеб, рис, овощи и др.)
Бумага/картон	упаковочная бумага картон журналы, газеты пакеты из-под молока пакеты из-под напитков (80 % биомассы)
Древесина	древесные отходы опилки древесные отходы из садов маты
Волокно	подгузники салфетки тампоны, салфетки туалетная бумага

Окончание таблицы С.2

Ткань	любые (остатки) тканей, кроме кожи и/или металла
Кожа	кожа и аналогичные материалы
Резина	любой вид резины, включая использованные шины
Стекло	бутылки стаканы осколки
Камень	камни керамика (остатки)
Мелкие частицы	любой материал размером менее 10 мм
Пластик	мягкий пластик пластиковые пакеты пластиковый упаковочный материал пластиковые стаканчики ПЭ, ПП, полистирол Жесткий пластик ПЭТ(бутылки) ПВХ(трубки) полиэстер
Ковры/ковровые покрытия	ковры ковры
Железо	любые частицы (в основном) из железа или стали
Цветные металлы	медные/цинковые/свинцовые трубки алюминиевые банки (электрические) провода полоски (от лекарств или конфет)
Примечание — Некоторые виды пластика могут быть получены из разлагаемых продуктов (например, полиэтиленовых пакетов).	

С.5.3 **Расчет содержания биомассы**

Для определения содержания биомассы w_B % масс., используют формулу

$$w_B = \left\{ \frac{\sum_i^n X_i^B}{n} \right\}. \quad (С.1)$$

Для определения содержания не биомассы w_{NB}, % масс., используют формулу

$$w_{NB} = \left\{ \frac{\sum_i^n X_i^{NB}}{n} \right\}. \quad (С.2)$$

Для определения содержания инертных материалов w_{in}, % масс., используют формулу

$$w_{in} = 100 - w_B - w_{NB}. \quad (С.3)$$

Примечания

1 Содержание биомассы и не биомассы смешанной фракции определяют по таблице С.1 и значения включают в соответствующий расчет с использованием предыдущих формул.

2 В методе M_{sort} зола каждой отсортированной фракции считается в составе этой фракции. Таким образом, при расчете, например, энергетического содержания различных фракций будут использоваться значения теплотворной способности, полученные для сухой *d* беззольной основы.

Приложение D
(обязательное)

Ограничения методов определения содержания биомассы

D.1 Общие положения

Метод, который определяет характерное свойство путем разделения двух или более фракций, использует различия одного или нескольких свойств между этими фракциями. Однако методы разделения никогда не достигают идеального разделения, поскольку они основаны на наиболее общих химических и/или физических характеристиках. Это ограничение применимо практически ко всем методам определения и разделения. У любого метода есть также собственные исключения, из-за мешающих компонентов и свойств их точность снижается.

Содержание биомассы не является свойством вещества, а больше определяется происхождением. Количество различных материалов, которые присутствуют в отходах, огромно, и многие материалы трансформируются или изменяются химически и/или физически много раз. Следы их происхождения могут исчезнуть, и поэтому исключения в классификации происхождения происходят всегда. Только когда общее (органическое) содержание углерода в биомассе определяется методом ^{14}C, никаких исключений не происходит.

Методы, описанные в настоящем стандарте, разработаны для определения содержания биомассы в смеси биомассы и не биомассовых веществ. Проблемы с надежностью методов *SDM* и M_{sort} могут возникнуть особенно для концентраций биомассы ниже 5 % и выше 95 %. Влияние не регулярных веществ может значительно изменить результаты в этих областях. Применение метода ^{14}C позволит решить эти проблемы.

В приложении D приведены некоторые ограничения по применению методов определения содержания биомассы. В пунктах D.2 и D.3 описываются ограничения *SDM* и M_{sort}, а в пункте D.4 — ограничения при использовании метода ^{14}C.

D.2 Влияние растворимости различных материалов в методе *SDM*

Основным предположением *SDM* является полная деградация материалов биомассы и полное отсутствие деградации материалов, не являющихся биомассой. Большинство материалов биомассы имеют разлагаемость почти 100 % в условиях этого стандарта, и эффективность анализа на селективное растворение аналогична. Однако в отношении некоторых материалов установлены большие отклонения. Некоторые из этих материалов являются биомассой полностью, но растворяются только частично во время селективного растворения. Это в основном совпадает с материалами биомассы, которые также демонстрируют высокую устойчивость к деградации.

Большинство материалов, не являющихся биомассой, не растворяются, и эффективность анализа на селективное растворение довольно высока, показывая почти 0 % растворения. Некоторые материалы, не являющиеся биомассой, химически модифицированы для их растворимых свойств и, следовательно, полностью растворяются. Другие материалы, не являющиеся биомассой, также растворяются во время селективного растворения (полиамид и полиуретан). Помимо растворения, эти материалы, не являющиеся биомассой, более растворимы, чем большинство обычных материалов, не являющихся биомассой.

В таблицах D.1 и D.2 показана эффективность метода *SDM* для большого количества материалов биомассы и не являющихся биомассой соответственно.

Таблица D.1 — Эффективность метода *SDM* для материалов биомассы

Биомасса/не биомасса	Материал	Содержание биомассы согласно анализу на растворение, %	Максимальная наблюдаемая разница, %
Биомасса	Тропическая твердая древесина	100	0,0
Биомасса	Сосна	100	0,0
Биомасса	Пихта	100	0,3
Биомасса	Дуб	100	0,1
Биомасса	Утиные перья	100	—
Биомасса	Лен	99	0,0
Биомасса	Остатки МДФ	99	0,0
Биомасса	Хлопок	99	0,0
Биомасса	BIOPAC® (на основе крахмала)	99	0,1

Окончание таблицы D.1

Биомасса/не биомасса	Материал	Содержание биомассы согласно анализу на растворение, %	Максимальная наблюдаемая разница, %
Биомасса	Копировальная бумага	99	0,5
Биомасса	Остатки орехов ши	99	0,9
Биомасса	Измельченные остатки какао-бобов	98	0,9
Биомасса	Остатки кокоса	98	0,7
Биомасса	Отходы древесных гранул	98	1,6
Биомасса	Ива	98	0,4
Биомасса	Остатки оливковых косточек	98	8,4
Биомасса	Гранулированные остатки какао-бобов	97	0,8
Биомасса	Газета	97	0,2
Биомасса	Семена трав	97	—
Биомасса	Остатки пальмовых косточек	97	—
Биомасса	Глянцевая бумага	97	0,2
Биомасса	Вишневые косточки	94	5,2
Биомасса	Кожа	93	0,1
Биомасса	NR (натуральный каучук)	84	3,3
Биомасса	Вискоза (на основе целлюлозы)	83	0,2
Биомасса	Шерсть	82	36,2
Биомасса	Фритюрный жир	41	2,5
Биомасса	Древесный уголь	2	—
Биомасса	ECOPLA® (на основе кукурузы)	0	0,2

Таблица D.2 — Эффективность метода *SDM* для материалов, не относящихся к биомассе

Биомасса/не биомасса	Материал	Содержание биомассы согласно тесту на растворение, %	Максимальная наблюдаемая разница, %
Не биомасса	пена ПС (полистирол)	2	1,5
Не биомасса	ПК (поликарбонат)	1	0,1
Не биомасса	ИИК (бутилкаучук)	0	13,7
Не биомасса	ПС не вспененный (полистирол) плотный ПС (полистирол)	0	0,1
Не биомасса	ПЭНП (полиэтилен низкой плотности)	0	0,7
Не биомасса	ПП (полипропилен)	0	0,3
Не биомасса	ПЭТ (полиэтилентерефталат)	0	0,9
Не биомасса	ПЭВП (полиэтилен высокой плотности)	1	1,4
Не биомасса	ПВХ (поливинилхлорид)	2	0,9
Не биомасса	CR (хлоропреновый каучук)	10	1,1

Окончание таблицы D.2

Биомасса/не биомасса	Материал	Содержание биомассы согласно тесту на растворение, %	Максимальная наблюдаемая разница, %
Не биомасса	SBR (стирол-бутадиеновый каучук)	14	3,6
Не биомасса	Каменный уголь	43,5	10,6
Не биомасса	Силиконовый каучук	86	6,1
Не биомасса	Лигнит	93	1,5
Не биомасса	Не вспененный PUR (полиуретан)	95	0,4
Не биомасса	Полиамид 6.6	97	3,1
Не биомасса	Вспененный PUR (полиуретан)	98	0,1

Результаты показывают, что большинство распространенных материалов, присутствующих в смешанных потоках отходов, обрабатываются надлежащим образом с помощью метода *SDM*. Для образцов со значительным количеством веществ, не поддающихся такой обработке, следует внести поправку. К сожалению, это невозможно из-за сложности и разнообразия веществ, присутствующих во многих типах твердого восстановленного топлива. В целом для твердого восстановленного топлива, состоящего из смеси биомассы и не биомассовых материалов, метод *SDM* является довольно надежным, но за пределами диапазона концентраций от 10 % до 90 % относительная надежность для некоторых материалов снижается. Некоторые предложения приведены в таблицах D.1 и D.2.

D.3 Влияние физических свойств и состава материалов/частиц в методе M_{sort}

Влияние физической формы и состава материалов/частиц влияет на эффективность метода M_{sort}, поскольку он основан на различиях в физических свойствах биомассы или не биомассовых материалов.

Существуют три источника ошибок, которые влияют на эффективность метода M_{sort}:

1) возможное присутствие смешанных материалов, которые невозможно разделить вручную. Эти смешанные материалы представляют собой частицы, которые состоят как из биомассы, так и из не биомассы, связанных вместе;

2) минимальный размер частиц, ниже которого эффективное ручное разделение невозможно без использования микроскопа;

3) наличие материалов, которые имитируют физические свойства дополнительного класса материалов, таких как разлагаемые пластики.

Количественные последствия этих ошибок трудно предсказать, и поэтому метод *SDM* преобладает над методом сортировки.

D.4 Ограничения применения метода ^{14}C

Конверсия испытуемого образца в CO_2 может быть выполнена в любой хорошо оборудованной аналитической лаборатории, однако измерения ^{14}C требуют наличия высокоспециализированных приборов и персонала.

Выбросы ^{14}C в 1950-х гг. (эксперименты с водородной бомбой) снизили точность метода ^{14}C. Более того, потребление ископаемого топлива способствовало снижению точности оценки уровня ^{14}C в атмосфере.

Количественные последствия этих ограничений трудно предсказать, и их следует учитывать при использовании этого метода.

Приложение Е
(справочное)

Данные об эффективности

Е.1 Данные об эффективности метода

Межлабораторное исследование было проведено в лабораториях Австрии, Финляндии, Франции, Германии, Италии, Польши, Швеции, Нидерландов и Великобритании (см. *[2]*, [3]).

Описание типа образца приведено в таблице Е.1.

Данные об эффективности в соответствии с *ГОСТ Р ИСО 5725-2* приведены в таблицах Е.1—Е.4.

Таблица Е.1 — Описание типов образцов

№	Образец	Описание
2	QV-B	*SRF*, произведенный из древесины, оставшейся после сноса
4	QV-D	*SRF*, произведенный из твердых коммунальных отходов
5	QV-E	*SRF*, произведенный из твердых коммунальных отходов (богатых бумагой и пластиком)

Таблица Е.2 — Данные об эффективности определения содержания биомассы с помощью *SDM* по массе

Образец	l[1)]	n[2)]	x_m[3)]	$C_{V,R}$[4)]	$C_{V,r}$[5)]
2	54	9	95,93	0,97	0,93
4	57	9	67,79	3,43	2,34
5	54	9	54,17	7,04	2,37

Примечания

1 l — количество отдельных экспериментальных значений без исключений.

2 n — количество лабораторий после устранения исключений.

3 x_m — общее среднее, %.

4 $C_{V,R}$ — коэффициент вариации воспроизводимости.

5 $C_{V,r}$ — коэффициент вариации повторяемости.

Таблица Е.3 — Данные об эффективности определения содержания биомассы с помощью *SDM* по теплоте сгорания

Образец	l	n	x_m	$C_{V,R}$	$C_{V,r}$
2	7	3	99,03	—	—
4	19	4	77,53	6,26	6,26
5	19	4	69,92	14,3	14,3

Таблица Е.4 — Данные об эффективности определения содержания биомассы с помощью *SDM* по содержанию углерода

Образец	l	n	x_m	$C_{V,R}$	$C_{V,r}$
2	16	3	99,47	0,51	0,51
4	24	4	71,94	6,45	5,85
5	24	4	54,31	12,6	12,6

Е.2 Данные об эффективности метода ^{14}C

Межлабораторное исследование было проведено в лабораториях Австрии, Германии, Великобритании и Нидерландов (см. *[2]*, [3]).

Описание типа образца приведено в таблице Е.5.

Данные об эффективности в соответствии с *ГОСТ Р ИСО 5725-2* приведены в таблице Е.6.

Таблица Е.5 — Описание типов образцов

Образец	Описание
1	*SRF* из промышленных отходов
2	*SRF* из бытовых отходов
3	Воссозданный *SRF* [15 % бумага/картон, 44 % дерево, 18 % твердый пластик, 12 % мягкий пластик (фольга), 4 % ковры, 4 % ткани, 3 % салфетки]
4	Синтетический *SRF* [20 % бумага/картон, 20 % дерево, 20 % твердый пластик (ПЭТ), 20 % мягкий пластик (фольга), 20 % ткань (Zellstoff)]

Таблица Е.6 — Некоторые данные об эффективности метода ^{14}C

Образец	*AMS F*[1)]		*AMS B*[2)]		*AMS L*[3)]		*LSC B*[4)]		*LSC L*[5)]	
	x_m[6)]	s[7)]	x_m	s	x_m	s	x_m	s	x_m	s
1	12,6	1,3	15,6	1,0	18,9	1,4	—	—	—	—
2	61,0	0,02	60,4	1,0	—	—	55,5	1,4	—	—
3	56,6	1,6	56,5	1,8	—	—	—	—	—	—
4	64,0	2,9	50,5	1,7	—	—	46,2	—	—	—

Примечания
1 *AMS F* — Сжигание в печи и измерение *AMS*.
2 *AMS B* — Сжигание в калориметрической бомбе и измерение *AMS*.
3 *AMS L* — Сжигание в лабораторных масштабах и измерение *AMS*.
4 *LSC B* — Сжигание в калориметрической бомбе и измерение *LSC*.
5 *LSC L* — Сжигание в лабораторных масштабах и измерение *LSC*.
6 x_m — среднее значение.
7 s — стандартное отклонение.

Исследование эффективности в одной лаборатории (Италия) с использованием образца № 4 *SRF* и техники *LSC B* дало значение относительной расширенной неопределенности (k = 2) 8,1 % на уровне 46,0 % (S = 3,7). Исследование включало подготовку аналитической пробы, сжигание и инструментальное измерение, но не отбор пробы и подготовку лабораторной пробы.

Данные об эффективности методов приведены в таблицах Е.7—Е.8.

Таблица Е.7 — Некоторые данные об эффективности метода ^{14}C и *AMS* (см. *ГОСТ Р ИСО 13833*)

	Соотношение биогенного и общего CO_2	Коэффициент вариации C_V, %
Биомасса	0,506	0,6
Биомасса	0,531	0,4

Таблица Е.8 — Некоторые данные об эффективности метода ^{14}C и *LSC* (см. *ГОСТ Р ИСО 13833*)

	Соотношение биогенного и общего CO_2	Коэффициент вариации C_V, %
Биомасса	0,579	4,3
Биомасса	1,000	4

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного национального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ Р 72264—2025 (ИСО 21656:2021)	MOD	ISO 21656:2021 «Твердое восстановленное топливо. Определение содержания золы»
ГОСТ Р 72265—2025 (ИСО 21663:2020)	MOD	ISO 21663:2020 «Твердое восстановленное топливо. Методы определения углерода (C), водорода (H), азота (N) и серы (S) инструментальным методом»
ГОСТ Р 72268—2025 (ИСО 21654:2021)	MOD	ISO 21654:2021 «Твердое восстановленное топливо. Определение теплотворной способности»
ГОСТ Р 72271—2025 (ИСО 21646:2022)	MOD	ISO 21646:2022 «Твердое восстановленное топливо. Подготовка проб»
ГОСТ Р 72273—2025 (ИСО 21645:2021)	MOD	ISO 21645:2021 «Твердое восстановленное топливо. Методы отбора проб»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: - MOD — модифицированный стандарт.		

Библиография

[1] ASTM D6866:2021 Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis

[2] QUOVADIS project Deliverable 4.2. Results of ruggedness testing of the sampling procedures. EUProject number: EIE 2003 031 — Grant Agreement EIE/031/S07.38597, Tauw BV, Deventer, 2005

[3] QUOVADIS project Deliverable 4.3. Report on the validation of the sampling procedures including recommendations to TC 343 for the eventual revision of the TS before its upgrade to a European standard (EN). EU-Project number EIE 2003 031 — Grant Agreement EIE/031/S07.38597, Tauw BV, Deventer, 2005

УДК 662.6:543.812:006.354 ОКС 75.160.10

Ключевые слова: топливо твердое из коммунальных отходов, содержание биомассы, методы определения

Редактор *Е.Ю. Митрофанова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *М.В. Малеевой*

Сдано в набор 07.11.2025. Подписано в печать 17.11.2025. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 3,95.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

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

gost.e-ecolog.ru