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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ ISO 9831— 2017

КОРМА ДЛЯ ЖИВОТНЫХ, ПРОДУКЦИЯ ЖИВОТНОВОДСТВА, ЭКСКРЕМЕНТЫ ИЛИ МОЧА

Определение валовой энергии. Метод сжигания в калориметрической бомбе

(ISO 9831:1998, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт кормов имени В.Р. Вильямса» (ФГБНУ «ВНИИ кормов им. В.Р. Вильямса») на основе официального перевода на русский язык англоязычной версии указанного в пункте 5 стандарта, который выполнен ФГБНУ «ВНИИ кормов им. В.Р. Вильямса»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 7 июня 2017 г. № 99-П)

За принятие проголосовали:

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

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 октября 2017 г. № 1542-ст межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 9831—2017 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2019 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 9831:1998 «Корма для животных, продукция животноводства, экскременты или моча. Определение валовой калорийности. Метод сжигания в калориметрической бомбе» («Animal feeding stuffs, animal products, and faeces or urine — Determination of gross calorific value — Bomb calorimeter method», IDT).

Международный стандарт разработан Техническим комитетом по стандартизации ISO/TC 34 «Пищевые продукты», Подкомитетом SC 10 «Корма для животных» Международной организации по стандартизации (ISO).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

© Стандартинформ, 2017

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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Реактивы и вспомогательные материалы . . . 2
6 Аппаратура . . . 2
7 Отбор проб . . . 4
8 Приготовление пробы и анализируемой части пробы . . . 4
9 Проведение анализа . . . 5
10 Поправки . . . 7
11 Обработка результатов . . . 8
12 Прецизионность . . . 9
13 Протокол испытания . . . 10
Приложение А (обязательное) Определение эффективной теплоемкости калориметра . . . 11
Приложение В (обязательное) Специальные методы подготовки анализируемой пробы . . . 12
Приложение С (справочное) Метод проверки колебаний среднего отклонения скорости изменения температуры в допущенных пределах . . . 13
Приложение D (справочное) Примеры вычисления результатов определений валовой энергии . . . 14
Приложение Е (справочное) Результаты межлабораторных испытаний . . . 17
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам . . . 18
Библиография . . . 19

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОРМА ДЛЯ ЖИВОТНЫХ, ПРОДУКЦИЯ ЖИВОТНОВОДСТВА, ЭКСКРЕМЕНТЫ ИЛИ МОЧА

Определение валовой энергии. Метод сжигания в калориметрической бомбе

Animal feeding stuffs, animal products and faeces or urine. Determination of gross energy value. Bomb calorimetric method

Дата введения — 2019—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод для определения валовой энергии[1)] кормов для животных, продуктов животноводства, а также экскрементов или мочи при постоянной массе в адиабатической, изотермической или статической калориметрической бомбе.

Результатом, полученным этим методом, является валовая энергия испытуемой пробы при постоянной массе и воды, поглотившей конденсируемые продукты сгорания при температуре калориметра.

Примечание — Эталон температуры, применяемый в термохимии 25 °С, используется как эталон температуры для определения калорийности, хотя зависимость температуры теплотворной способности материалов, к которым применим настоящий стандарт, невелика (приблизительно 1 $Дж \cdot г^{-1} \cdot К^{-1}$).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте приведены нормативные ссылки на нижеприведенные стандарты, которые являются обязательными при применении настоящего стандарта. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все изменения).

ISO 651:1975, Solid-stem calorimeter thermometers (Термометры палочные калориметрические)

ISO 652:1975, Enclosed-scale calorimeter thermometers (Термометры с закрытой шкалой калориметра)

ISO 1770:1981, Solid-stem general purpose thermometers (Термометры палочные общего назначения)

ISO 1771:1981, Enclosed-scale general purpose thermometers (Термометры с вложенной шкалой общего назначения)

ISO 1928:1995[2)], Solid mineral fuels — Determination of gross calorific value by the bomb calorimeter method, and calculation of net calorific value (Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания методом калориметрической бомбы и вычисление низшей теплоты сгорания)

ISO 3696:1987, Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для использования при лабораторном анализе. Технические требования и методы испытания)

ISO 6496:1999, Animal feeding stuffs — Determination of moisture and other volatile matter content (Корма для животных. Определение содержания влаги и других летучих веществ)

[1)] Валовая энергия (gross energy value): общее количество энергии, содержащееся в единице органического вещества, выраженное в джоулях.

[2)] Действует ISO 1928:2009, Solid mineral fuels — Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value (Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания методом калориметрической бомбы и вычисление низшей теплоты сгорания)

Издание официальное

ISO 6498:1998[1)], Animal feeding stuffs — Preparation of test samples (Корма для животных. Приготовление проб для испытания)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ISO 1928:

валовая энергия (gross energy value): Общее количество энергии, содержащееся в единице органического вещества, выраженное в джоулях.

4 Сущность метода

Сжигание взвешенной пробы испытуемого образца в кислородной среде калориметрической бомбы в стандартных условиях. Вычисление валовой калорийности по повышению температуры воды в калориметрическом сосуде и среднему значению эффективной теплоемкости калориметра. Вносят поправки на теплоту, освобожденную при сжигании компонентов запала, термохимические поправки и, где необходимо, поправки на потери при переходе тепла от калориметра в водяную рубашку.

5 Реактивы и вспомогательные материалы

Для анализа используют реактивы только признанной аналитической чистоты.

5.1 Вода, по ISO 3696, не менее 3-й степени чистоты.

5.2 Кислород, пригодный для заполнения калориметрической бомбы до давления 3 МПа, не содержащий горючего вещества.

Примечания

1 Кислород, произведенный электролизом, может содержать до 4 % водорода и поэтому непригоден.

2 1 МПа = 1 МН/м^2.

5.3 Запал

5.3.1 Запальная проволока, хромоникелевая, диаметром 0,16—0,20 мм или платиновая диаметром 0,06–0,10 мм.

5.3.2 Хлопчатобумажная нить из белой целлюлозы.

5.3.3 Полиэтиленовая полоска из тонкой пленки размером 30 × 5 мм.

5.4 Полиэтиленовые мешочки размером 68 × 110 мм.

5.5 Полиэтиленовые мешочки размером 50 × 55 мм и массой приблизительно 170 мг.

5.6 Силикагель — порошок хроматографической степени чистоты.

5.7 Раствор гидроксида натрия — стандартный титрованный раствор, c (NaOH) = 0,1 моль/дм^3.

5.8 Метиловый оранжевый индикатор, отфильтрованный раствор концентрацией 1 г/дм^3.

Растворяют 0,25 г метилоранжа и 0,15 г бромкрезолового синего в 50 см^3 95-процентного этилового спирта (объемная доля спирта 95 %) и разбавляют водой до 250 см^3.

5.9 Бензойная кислота — термохимический стандарт, подтвержденный сертификатом национального органа сертификации.

Сушка или какая-либо обработка, кроме гранулирования, недопустимы.

Валовую энергию постоянной массы бензойной кислоты, внесенной в сертифицированный список для данных условий использования, учитывают при вычислении эффективной теплоемкости калориметра (см. приложение А).

6 Аппаратура

Используют следующее лабораторное оборудование.

6.1 Бомба — безопасная, способная выдержать давление, образующееся в процессе сжигания. Конструкция бомбы позволяет без затруднений удалять из нее все жидкие продукты сжигания.

[1)] Действует ISO 6498:2012, Animal feeding stuffs — Guidelines for sample preparation (Корма для животных. Руководящие указания по приготовлению проб для испытания).

Материалы конструкции не должны подвергаться коррозии кислотами, образующимися при сжигании.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Следует регулярно проверять части бомбы для обнаружения износа и коррозии. Обратите особое внимание на качество нити главного замыкания.

6.2 Калориметрический сосуд, изготовленный из металла, тщательно отполированный с внешней стороны. Сосуд содержит достаточное количество воды, чтобы покрыть крышку бомбы при перемешивании воды.

Сосуд должен быть снабжен консолью для центрирования бомбы в сосуде и обеспечения циркуляции воды под бомбой.

6.3 Мешалка с постоянной скоростью вращения.

Часть вала мешалки, находящаяся ниже поверхности воды в рубашке, не должна быть теплопроводной, чтобы свести к минимуму передачу тепла к системе или от нее. Если покрытие используется для калориметрического сосуда, непроводящая часть вала должна быть выше уровня водной поверхности.

Для изотермических и статических калориметрических бомб скорость перемешивания должна обеспечить продолжительность главного периода (см. 9.6) не более 10 мин. при определении эффективной теплоемкости с использованием бензойной кислоты (см. приложение А).

6.4 Термостат (водяная рубашка) может быть адиабатического, изотермического или статического типа. В термостат помещают калориметрический сосуд с бомбой. Воздушный зазор между калориметрическим сосудом и термостатом составляет около 10 мм.

У адиабатической водяной рубашки должны быть или электрод, или погружные нагреватели, способные обеспечить достаточной энергией, чтобы поддерживать температуру воды в рубашке в пределах 0,1 °С относительно температуры калориметрического сосуда после сожжения заряда. После установления равновесия 25 °С температурное отклонение калориметрического сосуда не должно превышать 0,0005 °С/мин.

Примечание — Особая предосторожность необходима при высоких температурах окружающей среды.

Изотермическая водяная рубашка должна быть снабжена средством для поддержания ее при константной температуре с точностью около 0,1 °С.

Статическая водяная рубашка должна иметь достаточно большую теплоемкость, чтобы ограничить изменения температуры воды в ней. С момента сжигания заряда до конца заключительного периода или в течение 15 мин., даже если он длится дольше, при коэффициенте остывания $d = 0{,}002\ 0$ мин$^{-1}$ (см. 10.3) повышение температуры воды в рубашке должно быть менее 0,16 °С; при коэффициенте остывания $d = 0{,}003\ 0$ мин$^{-1}$ повышение температуры должно быть менее 0,11 °С.

Примечание — Для изолированной металлической рубашки это может быть обеспечено изготовлением емкости вместимостью не менее 12,5 см^3 воды, залитой в широкую кольцевую рубашку.

6.5 Устройство для измерения температуры, пригодное для учета температуры, которое после внесения поправки обеспечивает точность 0,002 °С так, чтобы температурные интервалы от 2 °С до 3 °С могли быть определены с точностью 0,004 °С.

Прибор должен быть откалиброван с использованием известного стандарта национального органа сертификации с интервалом не более 0,5 °С на протяжении всего диапазона измерения или, для стеклянного ртутного термометра, по всей градуированной шкале.

Пригодны следующие типы термометров:

a) термометры сопротивления, включающие платиновое сопротивление, мостик сопротивления и гальванометр;

b) термометры стеклянные ртутные, которые соответствуют ISO 651, ISO 652, ISO 1770 или ISO 1771.

Для того чтобы считывать температуру с заданной точностью, требуется приспособление с пятикратным увеличением.

Прежде чем считывать температуру, рекомендуется использовать механический вибратор для обстукивания термометра в течение приблизительно 10 с, чтобы предотвратить залипание столба ртути.

При отсутствии механического вибратора термометр необходимо обстукивать вручную, например с помощью карандаша.

6.6 Тигель кварцевый, хромоникелевый или платиновый.

Используют тигли следующих размеров: около 25 мм в диаметре, с плоским основанием и высотой не более 20 мм. Толщина стенок кварцевых тиглей должна быть приблизительно 1,5 мм, а металлических — 0,5 мм.

Указанные тигли пригодны для сжигания бензойной кислоты. Если после сжигания на тигле остаются пятна или несгоревший материал, то могут быть использованы небольшие тигли из никеля и хрома (например, толщиной 0,25 мм, диаметром 15 мм и высотой 7 мм).

6.7 Цепь зажигания

Питание цепи зажигания осуществляют от сети переменного тока через понижающий трансформатор с выходным напряжением от 6 до 12 В или от батареи постоянного тока. Желательно подключать в цепь амперметр или контрольную лампочку для контроля подачи электоэнергии.

Ключ зажигания должен быть пружинным, открытого типа.

6.8 Вспомогательное оборудование

6.8.1 Весы, пригодные для взвешивания не менее 3 кг с точностью 1 г.

6.8.2 Аналитические весы, пригодные для взвешивания с точностью 0,1 мг.

6.8.3 Пресс для брикетирования.

6.8.4 Регулятор давления для контроля за заполнением бомбы кислородом.

6.8.5 Манометр с диапазоном от 0 до 5 МПа для измерения давления в бомбе.

6.8.6 Предохранительный клапан или прерывающийся диск, срабатывающий при давлении 3,5 МПа, подключенный в линию подачи кислорода, чтобы предотвратить переполнение бомбы.

ВНИМАНИЕ — Оборудование для кислорода высокого давления не должно соприкасаться с маслом и смазкой. Не проверяйте и не калибруйте манометр жидкой углекислотой.

6.9 Таймер, установленный в удобном для наблюдений месте и показывающий минуты и секунды.

Полезно подключить устройство, дающее звуковые сигналы продолжительностью 10 с с интервалами через одну минуту.

7 Отбор проб

Отбор проб не является частью метода, установленного в настоящем стандарте. Рекомендуемый метод отбора проб описан в [4].

В лабораторию должна быть прислана репрезентативная проба. Она не должна быть повреждена или изменена при перевозке или хранении.

8 Приготовление пробы и анализируемой части пробы

Анализируемую пробу готовят в соответствии с ISO 6498.

8.1 Воздушно-сухие пробы

8.1.1 Лабораторную пробу размалывают до полного прохода через сито с отверстиями размером 1 мм.

Непосредственно перед анализом пробу перемешивают, желательно механическим способом. От 0,5 г до 5 г анализируемой пробы формуют прессом (6.8.3) в виде гранулы. Масса анализируемой части пробы зависит от ее калорийности и эффективной теплоемкости калориметра. Масса анализируемой части должна быть такой, чтобы при ее сгорании температура повышалась на величину от 2 до 3 °С.

Следует предпринять меры предосторожности для предотвращения поглощения или потери влаги в процессе перемешивания и гранулирования, чтобы данные по содержанию влаги, полученные при определении по 9.2, использовать в дальнейших расчетах. Если это невозможно, пробу раскладывают тонким слоем и выдерживают до прихода в равновесие содержания влаги в пробе с содержанием влаги в воздухе лаборатории, где находится калориметрическая бомба.

8.1.2 Воздушно-сухие пробы с содержанием массовой доли жира более 10 % и воздушно-сухие пробы, которые невозможно гранулировать, готовят к анализу согласно В.1.

8.2 Жидкие пробы

Готовят к анализу согласно В.2.

8.3 Свежие пробы

Готовят к анализу согласно В.3.

9 Проведение анализа

9.1 Определение эффективной теплоемкости калориметра

Если эффективная теплоемкость калориметра неизвестна или известна, но под вопросом и с периодичностью не более 6 мес., определяют эффективную теплоемкость калориметра согласно приложению А.

9.2 Определение содержания влаги

Содержание влаги в воздушно-сухой анализируемой пробе определяют одновременно с определением ее калорийности в соответствии с ISO 6496.

9.3 Подготовка бомбы

Навеску анализируемой пробы (см. раздел 8) в форме гранул (см. 8.1.1) или содержащуюся в полиэтиленовом мешочке (см. 8.1.2, 8.2 и 8.3), взвешенную с точностью 0,1 мг, помещают в тигель (6.6) бомбы.

Примечание — Обычно подходящая масса анализируемой воздушно-сухой пробы составляет 1 г.

Концы запальной проволоки (5.3.1) прочно присоединяют к клеммам бомбы. Хлопчатобумажную нить (5.3.2) или полоску полиэтиленовой пленки (5.3.3) известной массы привязывают к запальной проволоке. Концы хлопчатобумажной нитки или полиэтиленовой полоски размещают таким образом, чтобы они соприкасались с пробой.

Примечание — Для удобства можно использовать хлопчатобумажную нить определенной длины с известной массой на единицу длины. Длина нитки при каждом определении теплотворной способности должна быть такой же, как и при определении эффективной теплоемкости калориметра. То же самое относится и к полиэтиленовой полоске.

В бомбу (6.1) вносят 5 $см^3$ воды. Собирают бомбу и ее медленно заполняют кислородом (5.2) до давления 3 МПа без вытеснения первоначального воздуха. Если бомба по небрежности заряжается кислородом более чем до 3,3 МПа, анализ прекращают и начинают сначала.

9.4 Подготовка калориметрического сосуда

Наливают воду в калориметрический сосуд (6.2) в количестве, достаточном для покрытия плоскости верхней поверхности крышки бомбы. Количество воды должно быть таким же, в пределах 1 г, как и при определении средней эффективной теплоемкости калориметра (9.1).

При использовании изотермического или статического калориметров начальная температура воды должна быть такой же, как и в конце основного периода (см. 9.6, перечисление b), температура не должна превышать температуру воды в рубашке более чем на 0,5 °С.

Помещают калориметрический сосуд в водяную рубашку калориметра (6.4). Бомбу погружают в калориметрический сосуд и проверяют газонепроницаемость бомбы. Если имеется утечка газа из бомбы, анализ прекращают, устраняют причину утечки и начинают сначала.

При использовании адиабатического калориметра методика проведения анализа в соответствии с 9.5.

При использовании изотермического и статического калориметров методика проведения анализа в соответствии с 9.6.

9.5 Особенности методики при использовании адиабатического калориметра

Монтируют и запускают аппарат. Используют постоянную скорость перемешивания так, чтобы предварительный период (см. А.4) не превышал 10 мин. Выбирают установку мостовой схемы, которая

приведет к минимальному изменению температуры калориметрического сосуда при регистрации конечной температуры.

Через 10 мин. слегка обстукивают термометр (см. 6.5) и снимают отсчет с точностью 0,001 °С. Это есть температура зажигания (t_0). Зажигают заряд, держа переключатель только в течение времени, необходимого для зажигания запала.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Не следует держать любую часть тела над калориметром при зажигании и в течение 20 с после него.

После предварительного периода, установленного при определении эффективной теплоемкости калориметра (9.1), снова обстукивают термометр и снимают отсчет с точностью 0,001 °С. Это есть конечная температура (t_n). Наблюдатель должен быть осторожным, чтобы избежать ошибки параллаксического смещения, когда используется лупа (см. 6.5) при снятии отсчета с ртутных стеклянных термометров.

Продолжают в соответствии с 9.7.

9.6 Особенности методики при использовании изотермического и статического калориметров

Устанавливают прибор. Включают мешалку и поддерживают постоянную скорость перемешивания в течение всего анализа. Перемешивают в течение не менее 10 мин. до начала отсчета температуры с точностью 0,001 °С и продолжают то же самое с интервалами в 1 мин. в течение 5 мин.

Перед каждым снятием отсчета слегка постукивают по термометру (6.5) в течение 10 с. При снятии отсчета с ртутных стеклянных термометров с использованием лупы (6.5) принимают меры для устранения ошибок параллаксического смещения.

Немедленно после снятия отсчета последнего показания температуры в предварительном периоде [см. перечисление a) ниже] зажигают заряд. Продолжительность включения должна быть достаточной, чтобы зажечь запал.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Не следует держать любую часть тела над калориметром при зажигании и в течение 20 с после него.

Снимают отсчеты с термометра следующим образом.

a) **Предварительный период:** Если среднее отклонение значений скорости изменения температуры в течение этого периода 5 мин. превышает 0,001 °С/мин (см. примечание 2), продолжают снимать отсчеты показаний термометра с интервалами в 1 мин. до тех пор, пока среднее отклонение составит менее 0,001 °С/мин в течение периода 5 мин. Последнее значение температуры предварительного периода является начальной температурой (t_0) главного периода.

b) **Главный период:** В течение первых нескольких минут главного периода невозможно снимать показания термометра с точностью 0,001 °С, но возобновляют считывание с указанной точностью, как только это становится возможным, до окончания анализа. Главный период необязательно заканчивается при достижении максимальной температуры. Последнее значение температуры главного периода является конечной температурой (t_n), которая представляет начальную температуру заключительного периода.

c) **Заключительный период:** Этот период начинается при достижении первой температуры, после которой в течение последующих 5 мин. среднее отклонение индивидуальных значений скорости изменения температуры составляет не более 0,001 °С/мин. Эта температура является конечной температурой (t_n).

Примечания

1 Если вычисляют поправку Рено — Пфаундлера на охлаждение, следует адаптировать установленную процедуру. Если используется другая формула, которая эквивалентна и приемлема, некоторые отсчеты температуры могут не потребоваться, и следует соответственно процедуру видоизменить.

2 Подходящий метод контроля того, что среднее отклонение изменения температуры в течение предварительного и заключительного периодов находится в установленных пределах, приводится в Приложении С.

9.7 Проверка содержимого бомбы

9.7.1 Бомбу достают из калориметрического сосуда, стравливают остаточное давление и демонтируют бомбу. Бомбу открывают, и при наличии несгоревшей пробы или сажи внутри бомбы анализ прекращают.

9.7.2 При анализе некоторых проб в бомбе могут быть несгоревшие остатки пробы. При таком устойчивом неполном сгорании пробы можно применить поправку, вычисляемую исходя из количества несгоревшего углерода, которое можно определить по 9.7.3.

9.7.3 Определение массы несгоревшего углерода в тигле

Содержимое тигля (не внутренней обкладки) переносят в кварцевую или фарфоровую чашку и сушат при температуре 105 °С в течение 1 ч. Охлаждают и взвешивают чашку с его содержимым с точностью 0,1 мг. Прокаливают при температуре 550 °С в течение 1 ч. Охлаждают и снова взвешивают для определения потери массы. Потеря массы представляет массу несгоревшего углерода.

По выбору несгоревший углерод можно определить по одному из методов, установленных в [1] или [2]. Если масса несгоревшего углерода составляет более 6 мг, поправка будет неточной, и следует повторить определение валовой энергии.

9.8 Определение кислотности

Содержимое бомбы смывают водой в колбу. Моют водой нижнюю сторону крышки бомбы и наружную сторону тигля. Промывные воды добавляют в колбу. Разбавляют приблизительно до 100 $см^3$ и кипятят для удаления двуокиси углерода.

Для определения общей кислотности горячие (но не кипящие) промывные воды бомбы титруют раствором гидроксида натрия (5.7), используя в качестве индикатора профильтрованный раствор метилоранжа (5.9).

10 Поправки

10.1 Общее

К экспериментальным данным вносят поправки, приведенные в 10.2—10.6.

10.2 Поправки к термометру

При использовании стеклянных ртутных термометров в полученное значение температуры зажигания (t_n) и конечной температуры (t_0) вносят поправки, установленные в сертификате на термометр.

10.3 Поправка на остывание

Для адиабатического калориметра потеря тепла в водяную рубашку незначительна, и поправка на остывание не является необходимой.

Для изотермического или статического калориметров потеря тепла в водяную оболочку может быть компенсирована добавлением приращения значения температуры. Это поправочную добавку можно вычислить по уравнению Рено — Пфаундлера или по любому уравнению, которое эквивалентно ему и которое принято таковым национальным органом стандартизации.

Поправку на остывание по Рено — Пфаундлеру вычисляют по формуле

$$t_c = (nv_p + dZ)f, \quad (1)$$

в котором

$$d = \frac{v_a - v_p}{t_a - t_p}, \quad (2)$$

$$Z = \left[\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i + 0,5(t_{0o} + t_{no}) - nt_p \right], \quad (3)$$

где t_c — поправка на остывание, в градусах по Цельсию, согласно Рено — Пфаундлеру;

n — количество минут в главном периоде;

d — коэффициент остывания калориметра, величина, обратная минутам, которую следует определять для каждого сочетания условий;

Z — температурный уровень, в градусах по Цельсию;

f — поправочный коэффициент на единицу (f = 1 мин);

v_p — скорость падения температуры, в градусах по Цельсию за минуту, в предварительном периоде (если температура повышается, v_p является отрицательной величиной);

v_a — скорость падения температуры, в градусах по Цельсию за минуту, в последнем периоде;

t_p — среднее значение температуры (без поправки показаний термометра), в градусах по Цельсию, в предварительном периоде;

t_a — среднее значение температуры (без поправки показаний термометра), в градусах по Цельсию, в последнем периоде;

t_{0o} — температура поджигания (без поправки показаний термометра), в градусах по Цельсию;

$t_1, t_2, \ldots, t_i, \ldots, t_n$ — последовательные значения температуры (без поправки показаний термометра), в градусах по Цельсию, зарегистрированных в течение главного периода;

t_{no} — конечная температура (без поправки показаний термометра), в градусах по Цельсию (см. 9.6 и примечание 2 в 9.6);

$\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i$ — сумма значений температуры $t_1, t_2, \ldots, t_i, \ldots, t_n$, в градусах по Цельсию.

Примечание — Вычисления можно выполнить с учетом поправки на погрешность термометра, если поправка к термометру применяется к каждому измерению температуры.

10.4 Поправка на валовую энергию зажигания

Из общего количества выделившейся энергии вычитают количество энергии, выделенной при сгорании хлопковой нити и запальной проволоки.

Количество валовой энергии, выделяющейся при сгорании хлопковой нити (e_1), вычисляют исходя из ее массы (высушенной при температуре 100 °С) и энергии целлюлозы (17500 Дж/г).

Количество валовой энергии, выделяющейся при сгорании запальной проволоки (e_2), вычисляют исходя из длины куска проволоки, равной расстоянию между полюсами бомбы, допуская теплотворность никель-хромовой проволоки, равной 1400 Дж/г, или 420 Дж/г для платиновой проволоки.

Валовую энергию полиэтиленовой полоски (e_1) определяют исходя из сгорания 0,5 г (приблизительно 10 полосок).

10.5 Поправка на валовую энергию образования кислот

Из общего количества выделившейся энергии следует вычесть прибавку энергии из-за образования серной и азотной кислот.

Поправка тепла на образование кислот равна 6,0 V, где V — объем раствора гидроксида натрия (5.7), в $см^3$, использованный при титровании.

10.6 Поправка на неполное сгорание

Принимают массу несгоревшего остатка за потерю массы, полученной после сжигания остатка, содержащегося в тигле. К количеству выделившейся энергии прибавляют количество энергии, равное (e_4), вычисленное на основе содержания валовой энергии из расчета 33500 Дж/г.

10.7 Поправка на валовую энергию полиэтиленового мешочка (если применялся)

Определяют валовую энергию полиэтилена (e_5) от сгорания полиэтиленовых мешочков (5.4 или 5.5). Определение повторяют не менее шести раз.

11 Обработка результатов

Значение валовой энергии при постоянном объеме Q, в джоулях на грамм, вычисляют по следующей формуле:

$$Q = \frac{C\left(t_n - t_0 + t_c\right) - e_1 - e_2 - e_3 - e_4 - e_5}{m}, \quad (4)$$

где C — эффективная валовая энергия, в джоулях на градус по Цельсию, калориметра, вычисленная как среднее из пяти определений (см. 9.1);

t_0 — температура зажигания, в градусах по Цельсию, исправленная на погрешность термометра;

t_n — заключительная температура, в градусах по Цельсию, исправленная на погрешность термометра;

t_c — поправка на охлаждение, в градусах по Цельсию, по Рено — Пфаундлеру, для изотермического или статического калориметров (см. 10.3);

e_1 — поправка на валовую энергию сгорания хлопковой нити или полиэтиленовой полоски (см. 10.4), джоуль;

e_2 — поправка на валовую энергию сгорания запальной проволоки (см. 10.4), джоуль;

e_3 — поправка на валовую энергию образования серной и азотной кислот (см. 10.5), джоуль;

e_4 — поправка на неполное сгорание, джоуль (см. 10.6);

e_5 — поправка на валовую энергию сгорания полиэтиленового мешочка (см. 10.7), если он использовался, джоуль;

m — масса анализируемой части пробы, г.

Результат вычисляют с точностью 10 Дж/г. Предпочтительно, чтобы результат был средним из двух определений (см. раздел 12).

Примеры вычисления результатов определений валовой энергии приведены в приложении D.

12 Прецизионность

12.1 Межлабораторные испытания

Результаты межлабораторных испытаний по определению прецизионности метода приведены в приложении Е. Значения, полученные в межлабораторных испытаниях, неприменимы для других диапазонов концентрации и матриц, отличающихся от приведенных.

12.2 Повторяемость

Абсолютная разница между двумя независимыми единичными результатами испытания, полученными при использовании одного и того же метода на идентичном анализируемом материале в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании в течение короткого интервала времени, не должна превышать более чем в 5 % случаев значение r, приведенное в таблице 1.

12.3 Воспроизводимость

Абсолютная разница между двумя независимыми единичными результатами испытания, полученными при использовании одного и того же метода на идентичном анализируемом материале в разных лабораториях различными операторами на различном оборудовании, не должна превышать более чем в 5 % случаев значение R, приведенное в таблице 1.

Таблица 1 — Предел повторяемости (r) и предел воспроизводимости (R)

Проба	Значение валовой калорийности при постоянном объеме, Дж/г[1)]	r, Дж/г	R, Дж/г
Сено	17421	108	322
Силос провяленный	17467	115	292
Комбикорм	17106	81	347
Кал свиней	18311	49	316
Моча[2)]	7184	426	957
Сухое молоко[2)]	17770	333	697

[1)] В воздушно-сухом веществе.

[2)] Выбросы не были удалены. Приведена сумма для анализируемой пробы и полиэтиленового мешочка.

13 Протокол испытания

Протокол испытания должен включать:

- всю информацию, необходимую для полной идентификации пробы;
- использованный метод отбора пробы, если он известен;
- использованный метод анализа со ссылкой на настоящий стандарт;
- все подробности анализа, не установленные в настоящем стандарте или рассматриваемые как необязательные, вместе с подробностями любых случайностей, которые могли оказать влияние на результат(ы) анализа;
- полученный результат анализа;
- если контролировалась повторяемость, полученный конечный результат.

Приложение А
(обязательное)

Определение эффективной теплоемкости калориметра

А.1 Сущность метода

Сжигание определенной массы бензойной кислоты с сертифицированной теплотворной способностью в кислороде в калориметрической бомбе. Вычисление суммы теплоты сгорания бензойной кислоты, теплоты сгорания хлопковой нити и запальной проволоки и теплоты образования азотной кислоты.

Выполняют минимум пять определений эффективной теплоемкости. Если их диапазон не превышает 55 Дж/°С, то определяют среднюю величину из пяти результатов испытаний для вычисления валовой энергии испытуемого образца (см. раздел 11).

А.2 Методика анализа

Выполняют, как указано в 9.3—9.8, действия для определения валовой энергии. При необходимости используют небольшой металлический тигель, указанный в 6.6.

При определении эффективной теплоемкости адиабатического калориметра считывают температуру с интервалом 1 мин. в течение 10 мин., начиная с пятой минуты после зажигания заряда (см. А.4).

Разбавляют промывную воду из бомбы приблизительно до 50 $см^3$ водой. Оттитровывают азотную кислоту раствором гидроксида натрия (5.7), используя профильтрованный раствор (5.8) метилоранжа в качестве индикатора.

А.3 Вычисление единичного полного определения

Вычисляют эффективную теплоемкость калориметра по формуле

$$C = \frac{m_b Q_b + e_1 + e_2 + e_3}{t_n - t_0 + t_c}, \qquad (A.3)$$

где C — эффективная теплоемкость калориметра, в джоулях на градус Цельсия;

m_b — масса бензойной кислоты, в граммах (5.9);

Q_b — сертифицированная высшая теплотворная способность постоянной массы бензойной кислоты, в джоулях на грамм (5.9);

e_1 — поправка на теплоту сгорания хлопковой нити или полосы полиэтилена, в джоулях (см. 10.4);

e_2 — поправка на теплоту сгорания запального провода, в джоулях (см. 10.4);

e_3 — поправка на тепло, выделенное при образовании серной и азотной кислот (см. 10.5);

t_0 — температура сгорания с поправкой на погрешность показаний термометра, в градусах по Цельсию;

t_n — заключительная температура с поправкой на погрешность показаний термометра, в градусах по Цельсию;

t_c — поправка на охлаждение по Рено — Пфаундлеру для изотермического или статического калориметров, в градусах по Цельсию (см. 10.3).

А.4 Предшествующий определению период (адиабатический калориметр)

Период между зажиганием заряда и считыванием конечной температуры называется периодом, предшествующим определению. Его вычисляют по отсчетам температуры, считанным с интервалами в 1 мин. при каждом определении эффективной теплоемкости.

В каждом из этих пяти определений отмечают самое короткое время, в минутах, от сгорания запала до достижения второго из трех последовательных считываний, которые не отличаются больше чем на 0,001 °С.

Рассчитывают, с точностью до одной минуты, среднюю величину из пяти значений, чтобы определить продолжительность периода, предшествующего определению. Он не должен превышать 10 мин.

Используют предшествующий период при всех определениях валовой энергии, пока не будет установлено новое значение (например, при использовании нового калориметра). Предшествующий период должен быть проверен после замены любой части прибора.

А.5 Повторное определение средней эффективной теплоемкости

Когда заменяется какая-либо часть системы, необходимо повторно определять среднюю эффективную теплоемкость. Повторное определение следует также проводить по истечении более 6 мес.

Там, где в системе нет изменений, повторно определенная эффективная теплоемкость должна быть в пределах 20 Дж/°С ранее определенной теплоемкости. Если различие будет больше, чем 20 Дж/°С, то процедура исследования должна быть изучена и тщательно проверена.

Приложение В
(обязательное)

Специальные методы подготовки анализируемой пробы

В.1 Воздушно-сухие пробы

В 1.1 Воздушно-сухие пробы с содержанием жира более 100 г/кг

Пробы с высоким содержанием жира подвергают предварительной экстракции (см. ISO 6498) и определяют валовую энергию и пробы, и выделенного жира.

Собранный жир растворяют в гексане. Берут пробу, помещают в полиэтиленовый мешочек (5.4) и затем ее обрабатывают так же, как и жидкую пробу (см. В.2).

Или тщательно смешивают от 10 до 20 г анализируемой пробы с тонким порошком силикагеля (5.6) так, чтобы было возможно приготовить гранулы прессом для брикетов (6.8.3) без отделения жира или масла. Соотношение смешиваемых компонентов определяют с точностью 0,001.

В.1.2 Воздушно-сухие пробы, которые трудно гранулировать

Взвешивают с точностью 0,1 мг необходимое количество полиэтиленовых мешочков (5.4) с известной калорийностью.

В полиэтиленовый мешочек взвешивают требуемую массу анализируемой пробы, мешочек сворачивают. Анализируемую пробу и мешочек следует сжигать вместе.

В.2 Жидкие пробы

Взвешивают с точностью 0,1 мг необходимое количество полиэтиленовых мешочков (5.4) с известной калорийностью. Взвешенный мешочек помещают в маленькую колбу с помощью палочки, приспособленной для мешочка. Взвешивают колбу с мешочком. В мешочек наливают необходимое количество жидкости. Колбу с мешочком и его содержимым снова взвешивают. Жидкость выпаривают досуха в вакуумном шкафу при комнатной температуре или высушивают замораживанием.

После полного высушивания мешочек с остатком жидкости сгибают и помещают в бомбу, в которой петля запальной проволоки лежит в тигле.

Если в процессе высушивания исчезают горючие компоненты, анализируют эти компоненты в мокром материале, как в материале после высушивания, чтобы можно было ввести поправки на потерю калорийности.

В.2.1 Пробы молока

Хранившиеся пробы молока перед их взятием нагревают до температуры 40 °С, тщательно их перемешивают. Объем пробы должен быть около 5 $см^3$.

В.2.2 Пробы мочи

Мочу тщательно перемешивают. В полиэтиленовый мешочек (5.5), помещенный в колбу, наливают около 25 $см^3$ мочи. Колбу с мешочком и его содержимым снова взвешивают. При высушивании осторожно включают вакуум, так как в подкисленной мочевине может содержаться много растворенной двуокиси углерода.

Примечание — В связи с необходимостью сохранить суточную пробу мочи ее подкисляют серной кислотой. Перед анализом мочу нейтрализуют.

В.3 Пробы свежих материалов

В.3.1 Пробы кала

Свежий кал тщательно перемешивают. Измельчают его в дисковой режущей мешалке или подобном приборе.

Пробу кала отбирают рендомизированно. Свежую пробу для анализа составляют не менее чем из 10 точечных проб.

Пробы хранят в закрытом стеклянном контейнере в холодильнике.

Непосредственно перед анализом взвешивают 2 г в полиэтиленовый мешочек, помещенный в колбу.

В.3.2 Пробы других свежих материалов

Обычно пробы свежего кала и других свежих материалов можно анализировать так же, когда в них массовая доля влаги составляет менее 70 %.

Хотя пробы других свежих материалов, таких как силос, можно анализировать этим способом, последующая подготовка пробы может привести к заметной потере влаги.

Некоторые пробы невозможно измельчить достаточно тонко даже после замораживания в жидком азоте.

Приложение С
(справочное)

Метод проверки колебаний среднего отклонения скорости изменения температуры в допущенных пределах

При использовании изотермического или статического калориметров следующий метод может быть успешно применен для проверки, находится ли среднее отклонение скорости изменения температуры в течение предварительного и заключительного периодов в допущенных пределах.

Перечисляют пять различий, полученных в течение пятиминутного периода в виде единиц без десятичного разряда. Кодируют их вычитанием наименьшего значения и располагают получающиеся закодированные различия в нисходящей последовательности.

Если последовательность перечислена в таблице С.1, среднее отклонение находится в допустимых пределах. В таблице С.2 приведен пример. Последовательность 33220 является допустимой.

Таблица С.1 — Допустимые последовательности различий

Закодированное различие	Среднее отклонение x 10^3	Закодированное различие	Среднее отклонение x 10^3
10000	0,32	30000	0,96
11000	0,48	31000	0,96
11100	0,48	31100	0,80
11110	0,32	31110	0,72
20000	0,64	32110	0,88
21000	0,72	32210	0,88
21100	0,64	32220	0,72
21110	0,40	33220	0,80
22000	0,96	33320	0,96
22100	0,80	33330	0,96
22110	0,64		
22200	0,96		
22210	0,72		
22220	0,64		

Таблица С.2 — Пример

Время, в минутах	Температура, °С	Разница, единицы	Закодированная разница
0	24,157		
		7	2
1	24,164		
		5	0
2	24,169		
		8	3
3	24,177		
		8	3
4	24,185		
		7	2
5	24,192		

Приложение D
(справочное)

Примеры вычисления результатов определений валовой энергии

D.1 Определение эффективной теплоемкости

D.1.1 Данные измерений

Валовая энергия бензойной кислоты (5.9) при температуре 25,5 °С	Q_b = 26467 Дж/г
Масса бензойной кислоты	m_b = 1,1833 г
Использованный объем раствора гидроокиси натрия (5.7)	V = 7,0 см^3
Прибавка температуры	$t_n - t_0 + t_c$ = 3,036 °С
Конечная температура калориметра	= 25,5 °С
Поправка на хлопковую нитку (e_1) и запальную проволоку (e_2)	($e_1 + e_2$) = 84 Дж

Примечание — Для адиабатических калориметров t_c = 0 °С.

D.1.2 Вычисления

Поправка на образование кислот (e_3): e_3 = (6,0 Дж/см^3) · 7 см^3 = 42 Дж.

Эффективную теплоемкость калориметра (C) по уравнению из раздела А.3 вычисляют следующим образом:

$$C = \frac{m_b Q_b + (e_1 + e_2) + e_3}{t_n - t_0 + t_c},$$

$$C = \frac{1{,}1833\,\text{г} \cdot 26467\,\frac{\text{Дж}}{\text{г}} + 84\,\text{Дж} + 42\,\text{Дж}}{3{,}036\,^\circ\text{C}} = \frac{31318\,\text{Дж} + 126\,\text{Дж}}{3{,}036\,^\circ\text{C}},$$

$$C = \frac{31444\,\text{Дж}}{3{,}036\,^\circ\text{C}} = 10357\ \text{Дж}/\,^\circ\text{C}.$$

Это есть результат единичного определения.

Если колебания результатов анализов не превышают 55 Дж/°С, их среднее значение используется как эффективная теплоемкость калориметра.

D.2 Определение на адиабатическом калориметре

D.2.1 Данные измерений

Эффективная теплоемкость калориметра	C = 10370 Дж/ °С
Масса анализируемой пробы	m = 0,9992 г
Использованный объем раствора гидроокиси натрия (5.7)	V = 17,0 см^3
Наблюдаемая температура запала	t_{0o} = 22,793 °С
Поправка к показаниям термометра для температуры запала	t_{0c} = +0,017 °С
Наблюдаемая конечная температура	t_{no} = 25,416 °С
Поправка к показаниям термометра для конечной температуры	t_{nc} = +0,011 °С
Поправка на охлаждение: не применяется	t_c = 0 °С
Поправка на хлопковую нитку (e_1) и запальную проволоку (e_2)	(e_1 + e_2) = 83 Дж
Поправка на неполное сгорание	e_4 = 0 Дж
Поправка на полиэтиленовый мешочек: не применяется	e_5 = 0 Дж

D.2.2 Вычисления

Температура запала (t_0) с поправкой на ошибку термометра:

$t_0 = t_{0o} + t_{0c}$ = 22,793 °С + 0,017 °С = 22,810 °С.

Конечная температура (t_n) с поправкой на ошибку термометра:

$t_n = t_{no} + t_{nc}$ = 25,416 °С + 0,011 °С = 25,427 °С.

Поправка на образование кислот (e_3): e_3 = (6,0 Дж/см^3) · 17,0 см^3 = 102 Дж.

Валовую энергию анализируемой пробы при постоянном объеме (Q) вычисляют по уравнению раздела 11 следующим образом:

$$Q = \frac{C(t_n - t_0 + t_c) - (e_1 + e_2) - e_3 - e_4 - e_5}{m},$$

$$Q = \frac{10370\,\frac{Дж}{°C} \cdot (25,427\,°C - 22,810\,°C + 0\,°C) - 83\,Дж - 102\,Дж - 0\,Дж - 0\,Дж}{0,9992\,г},$$

$$Q = \frac{10370\,\frac{Дж}{°C} \cdot (2,617\,°C) - 185\,Дж}{0,9992\,г} = \frac{26953\,Дж}{0,9992\,г} = 26975\,Дж/г.$$

D.3 Определение на изотермическом калориметре

D.3.1 Данные измерений

Эффективная теплоемкость калориметра	C = 10370 Дж/ °C
Масса анализируемой пробы	m = 0,9992 г
Использованный объем раствора гидроокиси натрия (5.7)	17,0 см^3
Поправка на хлопковую нитку (e_1) и запальную проволоку (e_2)	($e_1 + e_2$) = 83 Дж
Поправка на неполное сгорание	e_4 = 0 Дж
Поправка на полиэтиленовый мешочек: не применяется	e_5 = 0 Дж
Температура водяной рубашки	= 25 °C
Наблюдаемые отсчеты температуры: см. таблицу D.1	°C

Таблица D.1 — Полученные отсчеты температуры

Время, мин.	Температура, °C	Период
0	22,771	...
		↑
1	22,775	
2	22,780	Предварительный период
3	22,785	
4	22,789	↓
5	22,793 (t_{0o})	...
		↑
6	23,990	
7	25,000	
8	25,295	
9	25,373	Главный период
10	25,400	
11	25,407	
12	25,408	↓
13	25,407 (t_{no})	...
14	25,405	↑
15	25,403	
		Заключительный период
16	25,400	
17	25,398	
18	25,396	↓

D.3.2 Данные, полученные из отсчетов температуры

Количество минут в главном периоде	n = 8
Полученная температура запала	t_{0o} = 22,793 °C
Поправка к показаниям термометра температуры запала	t_{0c} = +0,017 °C

Полученная конечная температура	t_{no} = 25,407 °C
Поправка к показаниям термометра конечной температуры	t_{nc} = +0,011 °C
Средняя температура в предварительном периоде	t_p = 22,782 °C
Средняя температура в заключительном периоде	t_a = 25,402 °C
Скорость снижения температуры в предварительном периоде	v_p = –0,0044 °C/мин
Скорость снижения температуры в заключительном периоде	v_a = 0,0022 °C/мин
Сумма температур в главном периоде	$\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i$ = 175,873 °C

D.3.3 Вычисление поправки на охлаждение

По формуле из 10.3 вычисляют поправку на охлаждение (t_c) следующим образом:

$$d = \frac{v_a - v_p}{t_a - t_p},$$

$$d = \frac{0,0022\,°C/мин - (-0,0044\,°C/мин)}{25,402\,°C - 22,782\,°C} = \frac{0,0066\,°C/мин}{2,620\,°C} = 0,00252\,мин^{-1},$$

$$Z = \left[\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i + 0,5(t_{0o} + t_{no}) - nt_p\right],$$

$$Z = [175,873\ °C + 0,5\ (22,793\ °C + 25,407\ °C) - 8 \cdot 22,782\ °C],$$

$$Z = 175,873\ °C + 24,100\ °C - 182,256\ °C = 17,717\ °C,$$

$$t_c = (nv_p + dZ)f,$$

$$t_c = [8 \cdot (-0,0044\ °C/мин) + (0,00252\ мин^{-1}) \cdot 17,717\ °C] \cdot 1\ мин,$$

$$t_c = [-0,0352\ °C/мин + 0,0446\ °C/мин] \cdot 1\ мин = 0,0094\ °C.$$

D.3.4 Вычисление значения валовой энергии

Температура запала (t_0) с поправкой ошибки термометра

$$t_0 = t_{0o} + t_{0c} = 22,793\ °C + 0,017\ °C = 22,810\ °C.$$

Конечная температура (t_n) с поправкой ошибки термометра

$$t_n = t_{no} + t_{nc} = 25,407\ °C + 0,011\ °C = 25,418\ °C.$$

Поправка на образование кислот (e_3): $e_3 = (6,0\ Дж/см^3) \cdot 17,0\ см^3 = 102\ Дж$.

Валовую энергию анализируемой пробы (Q) при постоянном объеме анализируемой пробы вычисляют по уравнению раздела 11 следующим образом:

$$Q = \frac{C(t_n - t_0 + t_c) - (e_1 + e_2) - e_3 - e_4 - e_5}{m},$$

$$Q = \frac{10370\,\frac{Дж}{°C} \cdot (25,418\ °C - 22,810\ °C + 0,009\ °C) - 83\ Дж - 102\ Дж - 0\ Дж - 0\ Дж}{0,9992\ г},$$

$$Q = \frac{10370\,\frac{Дж}{°C} \cdot (2,617\ °C) - 185\ Дж}{0,9992\ г} = \frac{26953\ Дж}{0,9992\ г} = 26975\ Дж/г.$$

Приложение Е
(справочное)

Результаты межлабораторных испытаний

Точность метода была установлена в двух межлабораторных испытаниях, выполненных в соответствии с ISO 5725[1)] [3].

В первом испытании (в 1982 г.) участвовала 21 лаборатория из 10 стран. Исследовали образцы сена, силажа, комбикорма, кала поросят, мочи и сухого молока.

Примечание — Результаты испытания были представлены Техническому комитету ISO/TC 34/SC 10. Учитывая полученные результаты, комитет решил исследовать влияние испытания качества оборудования и, в частности, калибровки эффективной теплоемкости калориметра. С этой целью было организовано дополнительное межлабораторное испытание.

Во втором испытании (в 1986 г.) участвовали 17 лабораторий. Были исследованы пробы гранулированной бензойной кислоты с установленной валовой калорийностью.

Примечание — Результаты испытания были представлены ISO/TC 34/SC 10.

Полученные результаты позволили одобрить усовершенствованный метод для включения в проект стандарта.

Обобщенные результаты статистического анализа двух межлабораторных испытаний представлены в таблице Е.1.

Таблица Е.1 — Статистические результаты межлабораторных испытаний

Параметр	Проба[1)]						
	1	2	3	4	5[2)]	6[2)]	7
Количество участвовавших лабораторий	21	21	21	21	21	21	17
Количество оставшихся после выбраковки лабораторий	13	13	13	13	21	21	12
Валовая энергия постоянной массы, средняя, Дж/г[3)]	17421	17467	17106	18311	7184	17770	26415
Стандартное отклонение повторяемости (s_r), Дж/г	38,3	40,7	28,7	17,3	150,6	117,7	34,9
Коэффициент вариации повторяемости, %	0,22	0,23	0,17	0,09	2,10	0,66	0,13
Предел повторяемости r ($r = 2{,}8\ s_r$), Дг	108,5	115,2	81,3	49,1	426,1	333,1	98,8
Стандартное отклонение воспроизводимости (s_r), Дж/г	113,9	103,2	119,3	110,3	338,3	246,4	48,4
Коэффициент вариации воспроизводимости, %	0,65	0,59	0,70	0,60	4,71	1,39	0,18
Предел воспроизводимости R ($R = 2{,}8\ s_r$), Дж/г	322,5	292,1	347,4	315,5	957,3	697,2	136,9

1) Проба:
1 сено, содержание воздушно-сухого вещества (при 70 °С) в свежеприготовленном образце w_{ad} = 900,5 г/кг;
2 силаж, содержание воздушно-сухого вещества (при 70 °С) в свежеприготовленном образце w_{ad} = 384,9 г/кг;
3 комбикорм, содержание воздушно-сухого вещества (при 70 °С) в свежеприготовленном образце w_{ad} = 891,7 г/кг;
4 кал поросят, содержание воздушно-сухого вещества (при 70 °С) в свежеприготовленном образце w_{ad} = 252,8 г/кг;
5 моча, сублимационная сушка; представлена в высушенном и взвешенном в полиэтиленовых мешочках состоянии;
6 сухое молоко; представлено во взвешенном в полиэтиленовых мешочках состоянии;
7 бензойная кислота с установленной валовой энергией Q_b = 26 420 Дж/г.
2) Лаборатории не отбракованы. Указанные величины означают сумму значений для тестируемой части образца и полиэтиленового мешочка.
3) В воздушно-сухом веществе.

1) Для получения данных о прецизионности метода использовали стандарт ISO 5725:1986 (в настоящее время изъятый из обращения).

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 651:1975	—	*[1]
ISO 652:1975	—	*[2]
ISO 1770:1981	—	*
ISO 1771:1981	NEQ	ГОСТ 28498—90 «Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний»
ISO 1928:2009	MOD	ГОСТ 147—2013 (ISO 1928:2009) «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания»
ISO 3696:1987	IDT	ГОСТ ISO 3696—2013 «Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля»[3]
ISO 6496:1999	—	*[4]
ISO 6498:2012	IDT	ГОСТ ISO 6498—2014 «Корма, комбикорма. Подготовка проб для испытаний»

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык международного стандарта. Официальный перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде стандартов.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты;
- NEQ — неэквивалентный стандарт.

[1] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 651—94 «Термометры палочные калориметрические».

[2] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 652—94 «Термометры с вложенной шкалой калориметрические».

[3] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

[4] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 54951—2012 (ИСО 6496:1999) «Корма для животных. Определение содержания влаги».

Библиография

[1] ISO 609:1996, Solid mineral fuels — Determination of carbon and hydrogen — High temperature combustion method
[2] ISO 625:1996, Solid mineral fuels — Determination of carbon and hydrogen — Liebig method
[3] ISO 5725:1986, Precision of test methods — Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests
[4] ISO 6497:2002, Animal feeding stuffs — Sampling

УДК 633.1001.4:006.354 МКС 65.120 IDT

Ключевые слова: сельскохозяйственные продукты, корма для животных, испытания, определение, валовая энергия, калориметрический анализ

БЗ 11—2017/178

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.И. Рычкова*
Компьютерная верстка *Ю.В. Поповой*

Сдано в набор 31.10.2017 Подписано в печать 28.11.2017. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,52. Тираж 24 экз. Зак. 2445.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001, Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru