ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54214— 2015 (ЕН 15297:2011)

БИОТОПЛИВО ТВЕРДОЕ

Определение микроэлементов

EN 15297:2011
Solid biofuels – Determination of minor elements
(MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации материалов и технологий» (ФГУП «ВНИИ СМТ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

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

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 03 августа 2015 г. № 1058-ст.

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к европейскому региональному стандарту ЕН 15297:2011 «Биотоплива твердые. Определение микроэлементов» (EN 15297:2011 «Solid biofuels – Determination of minor elements») путем изменения отдельных фраз, ссылок, которые выделены в тексте курсивом

5 ВЗАМЕН ГОСТ Р 54214-2010 (CEN/TS 15297:2006)

*Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0–2012 (раздел 8). 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, уведомления 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, 2015

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Обозначения и сокращения 2
5 Сущность метода 2
6 Реактивы 2
7 Оборудование и требования к нему 2
8 Подготовка пробы 3
9 Разложение пробы 3
10 Методы определения 4
11 Обработка результатов 4
12 Протокол испытаний 4

Введение

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

Следовые элементы (микроэлементы) часто присутствуют в биотопливе в очень низких концентрациях, что усложняет их определение из-за необходимости предпринимать особые меры предосторожности во избежание возможных загрязнений при приготовлении и разложении пробы. Типичные концентрации микроэлементов в твердых биотопливах приведены в ГОСТ 33103.1.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

БИОТОПЛИВО ТВЕРДОЕ

Определение микроэлементов

Solid biofuels. Determination of minor elements

Дата введения — 2016—04—01

1 Область применения

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

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10484–78 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 10929–76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 13867–68 Продукты химические. Обозначения чистоты

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

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

ГОСТ 31870–2012 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии

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

ГОСТ 33103.1-2014 (EN 14961-1:2010) Биотопливо твердое. Технические характеристики и классы топлива. Часть 1. Общие требования

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

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

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии 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 данного 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 применены термины по *ГОСТ 33104*.

4 Обозначения и сокращения

4.1 Обозначения

As — мышьяк;
Cd — кадмий;
Co — кобальт;
Cr — хром;
Cu — медь;
Hg — ртуть;
Mn — марганец;
Mo — молибден;
Ni — никель;
Pb — свинец;
Sb — сурьма;
V — ванадий;
Zn — цинк;
Se — селен;
Sn — олово;
Tl — таллий.

4.2 Сокращения

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

5 Сущность метода

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

6 Реактивы

6.1 Общие положения

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

6.2 *Вода второй степени чистоты*

Дистиллированную воду по ГОСТ 6709 дважды перегоняют в аппаратуре из кварцевого стекла или подвергают деионизации.

Воду второй степени чистоты хранят в герметически закрытой таре из полиэтилена высокого давления, полипропилена или боросиликатного стекла, предварительно промытой водой той же степени чистоты.

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

ВНИМАНИЕ! Плавиковая кислота может быть опасна для здоровья.

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

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

7 Оборудование и требования к нему

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

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

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

7.4 Весы с пределом допускаемой погрешности взвешивания ± 1 мг.

7.5 Пластиковые мерные колбы.

8 Подготовка пробы

Проба для испытаний представляет собой аналитическую пробу с максимальным размером частиц 1 мм, приготовленную в соответствии с *ГОСТ 33255*.

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

Результаты испытаний представляют на сухое состояние топлива, поэтому из отдельной навески пробы определяют содержание влаги по *ГОСТ 32975.3*.

9 Разложение пробы

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

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

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

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

Примечания

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

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

9.5 Разлагают навеску пробы, используя одну из следующих процедур:

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

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

Примечания

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

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

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

9.7 Проводят холостой опыт, следуя процедурам, описанным в 9.1–9.6, но без навески пробы. Результаты холостого опыта позволяют оценить содержание определяемых элементов в реактивах, а также загрязнение от оборудования и воздуха лаборатории. Полученные результаты холостого опыта

вычитают из результатов, полученных при анализе пробы. Вклад холостого опыта не должен быть количественно значимым. Если он составляет больше 30 % результатов анализа пробы, то результаты холостого опыта фиксируют, а весь анализ повторяют с использованием более чистых реактивов.

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

10 Методы определения

10.1 As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn, Se и Sn могут быть определены методами ICP-MS, ICP-OES или GF-AAS при условии, что пределы обнаружения используемых методов достаточны для установления концентрации элемента в пробе (например, по *ГОСТ 31870*).

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

10.3 Hg определяют методом CV-AAS.

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

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

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

11 Обработка результатов

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

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

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

где $C_{Э}$ — концентрация элемента в растворе пробы, мг/дм^3;

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

V — объем раствора пробы, см^3;

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

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

12 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

a) идентификационные данные лаборатории и дату проведения испытания;

b) идентификацию исследуемой пробы;

c) ссылку на настоящий стандарт;

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

e) любые особенности, отмеченные в ходе испытаний;

f) проводившиеся при испытаниях процедуры, не описанные в настоящем стандарте или необязательные.

УДК 662.6:543.812:006.354 ОКС 75.160.10

Ключевые слова: твердое биотопливо, микроэлементы, методы определения

Редактор *Т.В. Крамарева*
Технический редактор *А.Б. Заварзина*
Корректор *В.Г. Смолин*
Компьютерная верстка *Д.Е. Першин*

Сдано в набор 24.09.2015. Подписано в печать 8.10.2015. Формат 60x841/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,55. Тираж 32 экз. Зак. 3405.

Набрано в ООО «Академиздат».
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Издано и отпечатано во
ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru