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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33256— 2015 (EN 15289:2011)

БИОТОПЛИВО ТВЕРДОЕ

Определение содержания общих серы и хлора

(EN 15289:2011, MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

Предисловие

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

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 179 «Твердое минеральное топливо» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол от 27 марта 2015 г. № 76-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
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 августа 2015 г. № 1060-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33256—2015 (EN 15289:2011) введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 апреля 2016 г.

5 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к европейскому стандарту EN 15289:2011 «Биотопливо твердое. Определение содержания общих серы и хлора» («Solid biofuels — Determination of total content of sulphur and chlorine», MOD) путем изменения отдельных фраз, слов, значений показателей, ссылок, которые выделены в тексте курсивом.

Европейский стандарт разработан Техническим комитетом по стандартизации ТС 335 «Биотопливо твердое» Европейского комитета по стандартизации (CEN)

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Август 2019 г.

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

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

© Стандартинформ, оформление, 2015, 2019

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 2
5 Реактивы 2
6 Оборудование и требования к нему 3
7 Подготовка пробы 3
8 Проведение испытания 3
9 Обработка результатов 5
10 Прецизионность 5
11 Протокол испытаний 6

Введение

Сера и хлор присутствуют в твердом биотопливе в различных концентрациях. При сжигании топлива они обычно превращаются в оксиды серы и хлориды. Эти элементы и их соединения наносят вред окружающей среде и способствуют коррозии металлов.

Предпочтительный способ разложения образцов биомассы — сжигание в герметично закрытой бомбе, заполненной кислородом. Альтернативным является метод разложения в закрытых сосудах. Могут также использоваться другие аналитические методы (например, высокотемпературное сжигание в трубчатой печи, сжигание по Викболду или Шенингеру, метод Эшка). Определить образующиеся при этом соединения хлора и серы можно различными методами, например титриметрически или с помощью ионной хроматографии.

Могут быть также использованы другие альтернативные методы и анализаторы, если методы проверены путем анализа стандартных образцов биомассы аналогичного типа, а результаты отвечают требованиям раздела 10 настоящего стандарта.

Типичные массовые доли серы и хлора в биотопливах приведены в *ГОСТ 33103.1, приложение С*.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БИОТОПЛИВО ТВЕРДОЕ

Определение содержания общих серы и хлора

Solid biofuels. Determination of total sulphur and chlorine content

Дата введения — 2016—04—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы определения массовых долей общих серы и хлора в твердом биотопливе. В стандарте описаны процедура разложения проб и различные аналитические методы количественного определения элементов в полученном растворе.

Методы применимы для всех видов биотоплива с массовыми долями хлора и/или серы более 50 мг/кг.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4245 Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов

ГОСТ 5583 (ИСО 2046—73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9326 (ИСО 587—97) Топливо твердое минеральное. Методы определения хлора

ГОСТ 13867 Продукты химические. Обозначение чистоты

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

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

ГОСТ 33103.1 (ISO 17225-6:2014) Биотопливо твердое. Технические характеристики и классы топлива. Часть 1. Общие требования

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

ГОСТ 33106 (EN 14918:2009) Биотопливо твердое. Определение теплоты сгорания

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

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

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по *ГОСТ 33104*.

4 Сущность метода

4.1 Общие положения

Определение массовых долей общей серы и общего хлора проводят в два этапа (см. 4.2 и 4.3) или применяя анализаторы (см. 4.4).

4.2 Разложение пробы биотоплива и перевод кислых газообразных продуктов в раствор проводят двумя методами:

- сжиганием в герметично закрытой бомбе, заполненной кислородом, и абсорбцей кислых газообразных продуктов поглотительным раствором (метод А);
- разложением в закрытых сосудах (метод В).

4.3 Определение сульфатов и хлоридов в полученном растворе проводят:

- ионной жидкостной хроматографией;
- атомной спектрометрией (определение серы и хлора как элементов);
- другими подходящими аналитическими методами (*ГОСТ 4245*).

Примечание — На практике применяют большое количество методов количественного определения сульфатов и хлоридов, значительно отличающихся друг от друга пределом обнаружения и прецизионностью.

4.4 Анализаторы

Анализаторы могут быть использованы, если метод проверен путем анализа стандартных образцов биомассы аналогичного типа. При использовании анализаторов серу и хлор чаще всего определяют из их газообразных соединений (например, метод инфракрасной спектроскопии). В других типах анализаторов определение серы и хлора основано на *адсорбции органических соединений, в состав которых входят эти элементы*.

Методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии серу и хлор можно определять непосредственно в образцах твердого биотоплива.

Примечание — Оборудование, работа которого проверена, например, только с помощью стандартных образцов соломы, не может считаться пригодным для определения серы и хлора в пробах, например древесины, так как содержание этих элементов в древесине обычно намного меньше, чем в соломе, и/или неизвестно, как влияет различие в матричном составе стандартных и анализируемых образцов.

5 Реактивы

Перечисленные ниже реактивы относятся только к методу разложения пробы сжиганием, приведенному в 8.1.1 (метод А). Реактивы для разложения методом В, а также реактивы, используемые при определении элементов различными методами по 8.2, описаны в соответствующих стандартах.

5.1 Общие положения

Все реактивы должны иметь степень чистоты не менее ч. д. а. *по ГОСТ 13867*. Особое внимание следует обратить на массовые доли хлора и серы в реактивах, которые должны быть незначительным, чтобы не влиять на результаты определения.

5.2 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.

5.3 Кислород газообразный по *ГОСТ 5583* с объемной долей чистого вещества 99,95 %.

5.4 Добавки, улучшающие горение

В качестве таких добавок могут быть использованы различные вещества, например бензойная кислота, парафиновое масло, ацетобутират в виде таблеток, полиэтилен.

6 Оборудование и требования к нему

6.1 Общего назначения

6.1.1 Весы лабораторные с пределом допускаемой погрешности взвешивания ± 0,1 мг.

6.1.2 Стеклянная лабораторная посуда *по ГОСТ 1770 и ГОСТ 25336.*

6.2 Метод А

6.2.1 Пресс, оснащенный матрицей для прессования таблеток диаметром примерно 13 мм.

6.2.2 Бомба для сжигания, предназначенная для определения серы и хлора. Может быть использована бомба, которую применяют для определения теплоты сгорания по *ГОСТ 33106.*

Бомба должна быть герметичной во время испытания, и ее конструкция должна обеспечивать количественное извлечение жидких продуктов после испытания. Ее внутренняя поверхность может быть сделана из нержавеющей стали или любого другого материала, на который не оказывают влияния процесс горения и продукты горения.

6.3 Метод В

Герметично закрывающиеся сосуды для разложения.

7 Подготовка пробы

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

Примечание — Для некоторых инструментальных методов анализа твердого биотоплива для достижения заданных значений прецизионности и предела повторяемости может возникнуть необходимость приготовления проб для испытаний с максимальным размером частиц менее 1 мм (например, 0,25 мм).

Если результаты испытаний необходимо пересчитать на сухое состояние биотоплива, то одновременно с испытанием из отдельной навески пробы определяют содержание влаги по *ГОСТ 32975.3.*

8 Проведение испытания

8.1 Разложение пробы

8.1.1 Метод А. Сжигание в герметично закрытой бомбе, заполненной кислородом

Пробы твердого биотоплива, как правило, подвергают испытанию в виде прессованных таблеток, что связано с низкой плотностью вещества и особенностями его поведения при горении. Для этого:

- отбирают навеску пробы приблизительно 1 г (если бомба для сжигания не рассчитана на другие количества пробы);
- навеску пробы помещают в матрицу пресса (см. 6.2.1) и спрессовывают, прикладывая достаточные усилия, чтобы получить компактную нерассыпающуюся таблетку, которую взвешивают с точностью до 0,1 мг. Если одновременно с настоящим испытанием проводят определение теплоты сгорания, то масса таблетки является также массой навески для определения теплоты сгорания по *ГОСТ 33106*;
- переносят таблетку в кварцевый или металлический тигель.

Испытание можно проводить с использованием добавок, улучшающих горение:

а) жидкие добавки: после взвешивания таблетки и помещения ее в тигель на таблетку капают жидкую добавку (дают жидкости впитаться); точную массу добавки определяют путем взвешивания;

b) твердые добавки: при использовании твердых добавок сжигание проводят в специальной капсуле для сжигания, которую предварительно взвешивают. В капсулу помещают твердую добавку, взвешивают, а затем заполняют капсулу порошкообразной пробой. Взвешивают капсулу с пробой. Массу навески пробы рассчитывают, вычитая из массы капсулы с пробой массу капсулы и массу твердой добавки;

- в бомбу добавляют 1 мл воды в качестве поглотительного раствора (см. также *ГОСТ 33106*, если необходимо одновременно определить теплоту сгорания). Альтернативными являются условия, при которых воду не добавляют или добавляют в большем количестве (до 5 мл). Если массовые доли хлора или серы превышают 2 % масс., то в качестве поглотительного используют щелочной раствор для нейтрализации кислых продуктов сжигания. Если последующее определение предполагают прово-

дить методом ионной хроматографии, то в качестве поглотительного раствора может быть использован карбонат-бикарбонатный раствор, служащий подвижной фазой в методе ионной хроматографии. Во всех случаях калибровку прибора и холостые испытания проводят с таким же поглотительным раствором и в том же количестве, что при испытании топлива;

- помещают тигель в держатель на крышке бомбы и закрепляют проволоку для поджигания. Собирают бомбу и плотно завинчивают крышку. Перед поджиганием бомбу наполняют кислородом до давления 30 бар.

Примечания

1 Если массовая доля хлора в пробе очень незначительна, использование хлопчатобумажной нити для поджигания может привести к завышенным результатам определения массовой доли хлора. Этого можно избежать, используя тигли из очень чистого материала и не используя хлопчатобумажную нить для поджигания.

2 Бомбу заполняют кислородом с большим избытком для предотвращения образования при сжигании топлива оксида трехвалентного азота, особенно если измерение массовых долей серы и хлора проводят методом ионной хроматографии (иначе некоторые пики хроматограммы могут быть недостаточно хорошо разделены);

- после сжигания медленно сбрасывают давление в бомбе перед тем, как ее открыть;
- переносят поглотительный раствор в мерную колбу (50 или 100 мл);
- бомбу, крышку и тигель, включая остатки от сжигания в тигле, тщательно ополаскивают водой. Промывные воды переносят в ту же мерную колбу и доливают водой до метки.

Для использования на следующем этапе некоторых аналитических методов необходима предварительная химическая обработка раствора перед заполнением мерной колбы до метки. Некоторые методы требуют предварительного фильтрования раствора.

Примечание — Если проба содержит большие концентрации серы и/или хлора (> 2 %), газообразные продукты сжигания пропускают через промывную склянку, содержащую поглотительный раствор. Газы поступают по трубке, оканчивающейся погруженным в раствор пористым диском. Это обеспечивает полное растворение кислых газообразных продуктов сжигания. Раствор из промывной склянки может быть объединен с основным раствором из бомбы либо проанализирован отдельно.

При использовании этого метода одновременно с разложением пробы можно определять теплоту сгорания. В этом случае следует соблюдать требования *ГОСТ 33106*. Массовые доли других галогенов (фтора, брома, йода) могут быть определены подобным методом.

8.1.2 Метод В. Разложение в закрытом сосуде

При определении хлора методом разложения в закрытом сосуде для разложения навески используют H_2O_2 в количестве 0,8 мл на 100 мг пробы.

8.1.3 Холостой опыт

Холостой опыт проводят с использованием тех же процедур и методов, которые описаны в 8.1.1 или 8.1.2 соответственно, но без навески пробы. Результат холостого опыта позволяет оценить как содержание определяемых элементов в реактивах, так и любые загрязнения от оборудования и из атмосферы лаборатории. Этот результат не должен быть значительным.

Примечание — Массовую долю элементов в растворе холостого опыта, составляющую 10 % или менее от содержания элементов в анализируемом растворе, считают незначительной. Содержание элементов в пробе считают допустимым, если массовая доля элементов в растворе холостого опыта не превышает пределов обнаружения.

8.2 Методы определения

8.2.1 Ионная хроматография

Ионная хроматография — метод, рекомендованный для определения серы и хлора.

Примечание — Раствор, полученный после разложения пробы, следует подавать в хроматограф с помощью шприца, оснащенного фильтрующей насадкой с размером пор 0,45 мкм, для предотвращения повреждения хроматографа.

8.2.2 Другие аналитические методы

Могут быть использованы следующие стандартные методы определения серы и хлора: метод атомной спектрометрии, титриметрические методы (*ГОСТ 4245, ГОСТ 9326*), ион-селективное титрование (*ГОСТ 9326*).

9 Обработка результатов

9.1 Общие положения

Результаты испытаний, представляющие собой среднеарифметическое значение двух параллельных определений, округляют до двух значащих цифр после запятой. Результаты могут быть пересчитаны на сухое состояние топлива по 9.2.

9.2 Общий хлор

Массовую долю общего хлора в сухой пробе Cl^d, выраженную в *мг/кг*, вычисляют по формуле

$$Cl^d = \frac{(c - c_0)V}{m} \cdot \frac{100}{(100 - W^a)}, \quad (1)$$

где c — массовая доля хлора в анализируемом растворе, мг/дм^3;
c_0 — массовая доля хлора в растворе холостого опыта, мг/дм^3;
V — объем раствора, см^3;
m — масса навески пробы, взятой для испытания, г;
W^a — массовая доля влаги в аналитической пробе топлива, % масс.

Результаты представляют на сухое состояние топлива.

Результаты испытаний могут быть пересчитаны на различные состояния топлива.

9.3 Общая сера

Массовую долю общей серы в сухой пробе S^d, *мг/кг*, вычисляют по формуле

$$S^d = \frac{(c - c_0)V\,0{,}3338}{m} \cdot \frac{100}{(100 - W^a)}, \quad (2)$$

где c — массовая доля сульфат-иона в анализируемом растворе, мг/дм^3;
c_0 — массовая доля сульфат-иона в растворе холостого опыта, мг/дм^3;
V — объем раствора, см^3;
m — масса навески пробы, взятой для испытания, г;
0,3338 — стехиометрическое соотношение относительных молярных масс серы и сульфат-иона;
W^a — массовая доля влаги в аналитической пробе топлива, % масс.

Результаты представляют на сухое состояние топлива.

10 Прецизионность

10.1 Общие положения

Прецизионность, указанная в настоящем разделе, относится к рекомендованным настоящим стандартом методу разложения в калориметрической бомбе (см. 8.1.1) и методу определения с помощью ионной хроматографии (см. 8.2.1) и не относится к другим методам.

10.2 Повторяемость

Результаты двух параллельных определений, проведенных в короткий промежуток времени, но не одновременно в одной лаборатории одним исполнителем с помощью одной и той же аппаратуры из двух навесок, отобранных от одной аналитической пробы, не должны отличаться более чем на значение, указанное в таблице 1.

Таблица 1 — Повторяемость и воспроизводимость метода

Массовая доля в сухом топливе	Максимально допустимое расхождение между результатами *при доверительной вероятности P = 0,95* (на сухое состояние)	
	Предел повторяемости	Предел повторяемости
Хлор ≤ 500 мг/кг > 500 мг/кг	50 мг/кг 10 % среднего значения	100 мг/кг 20 % среднего значения

Окончание таблицы 1

Массовая доля в сухом топливе	Максимально допустимое расхождение между результатами *при доверительной вероятности P = 0,95* (на сухое состояние)	
	Предел повторяемости	Предел повторяемости
Сера ≤ 500 мг/кг > 500 мг/кг	50 мг/кг 10 % среднего значения	100 мг/кг 20 % среднего значения

10.3 Воспроизводимость

Результаты, представляющие собой среднеарифметические значения двух параллельных определений, полученные в двух разных лабораториях при анализе представительных порций, отобранных от одной и той же пробы после последней стадии ее приготовления, не должны отличаться более чем на значение, указанное в таблице 1.

11 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

a) сведения о лаборатории, проводившей испытание, и дату проведения испытания;

b) идентификацию пробы;

c) ссылку на настоящий стандарт;

d) методы, используемые для разложения пробы и определения содержания элементов;

e) результаты испытаний с указанием состояния топлива, на которое они выражены, в соответствии с разделом 10;

f) особенности, отмеченные в ходе испытания;

g) любые проведенные операции, не включенные в настоящий стандарт или необязательные.

УДК 662.6:543.812:006.354 МКС 75.160.10

Ключевые слова: твердое биотопливо, общая сера, общий хлор, методы определения

Редактор *Е.И. Мосур*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *А.В. Софейчук*

Сдано в набор 27.08.2019. Подписано в печать 18.09.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,05.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
www.jurisizdat.ru y-book@mail.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,

117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru