TCVN TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 13886:2023
ISO 16994:2016

Xuất bản lần 1

NHIÊN LIỆU SINH HỌC RẮN – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG LƯU HUỲNH VÀ CLO TỔNG

Solid biofuels – Determination of total content of sulfur and chlorine

HÀ NỘI – 2023

Lời nói đầu

TCVN 13886:2023 hoàn toàn tương đương với ISO 16994:2016.

TCVN 13886:2023 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC238 *Nhiên liệu sinh học rắn* biên soạn, Viện Tiêu chuẩn Chất lượng Việt Nam đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Lưu huỳnh và clo có trong nhiên liệu sinh học rắn với nồng độ không ổn định. Trong suốt quá trình đốt cháy, chúng thường xuyên biến đổi thành lưu huỳnh oxit và clorua. Sự có mặt của các nguyên tố trên và các sản phẩm phản ứng của chúng có thể dẫn đến sự ăn mòn và phát thải gây hại cho môi trường.

Clo có thể có trong các hợp chất vô cơ và hữu cơ khác nhau và có hàm lượng bằng hoặc cao hơn hàm lượng hòa tan trong nước xác định được theo ISO 16995.

Đốt cháy trong môi trường khí oxy trong bình đốt kín là phương pháp được ưu tiên làm phân hủy mẫu sinh khối để xác định hàm lượng lưu huỳnh và clo tổng. Ưu điểm của phương pháp này là sự phân hủy được thực hiện có mối liên quan đến việc xác định nhiệt lượng theo TCVN 13653 (ISO 18125). Sự phân hủy trong bình kín là một phương pháp thay thế thích hợp. Các phương pháp phân tích khác (ví dụ đốt cháy ở nhiệt độ cao trong lò ống và phương pháp Eschka) cũng có thể được sử dụng. Việc xác định hàm lượng hợp chất chứa lưu huỳnh và clo tổng có thể được thực hiện bằng các phương pháp khác, ví dụ phương pháp sắc ký, phương pháp ICP, phương pháp chuẩn độ.

Có thể sử dụng thiết bị tự động và các phương pháp thay thế nếu các phương pháp đó đã được công nhận với mẫu đối chứng sinh khối của một loại thích hợp và cũng đáp ứng được các yêu cầu của Điều 10.

Danh sách hàm lượng lưu huỳnh và clo điển hình của nhiên liệu sinh học rắn được đưa ra trong Phụ lục B của ISO 17225-1:2014.

Nhiên liệu sinh học rắn – Xác định hàm lượng lưu huỳnh và clo tổng

Solid biofuels – Determination of total content of sulfur and chlorine

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh và clo tổng của nhiên liệu sinh học rắn. Tiêu chuẩn này quy định hai phương pháp phân hủy nhiên liệu và kỹ thuật phân tích khác để định lượng các nguyên tố trong dung dịch phân hủy. Tiêu chuẩn này cho phép sử dụng thiết bị tự động, miễn là việc xác nhận được thực hiện theo quy định và các đặc trưng tính năng là tương tự với phương pháp được mô tả trong tiêu chuẩn này.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 6494-1 (ISO 10304-1) *Chất lượng nước – Xác định các anion hòa tan bằng phương pháp sắc ký lỏng ion – Phần 1: Xác định bromua, clorua, florua, nitrat, nitrit, phosphat và sunphat hòa tan.*

TCVN 6665 (ISO 11885) *Chất lượng nước – Xác định nguyên tố chọn lọc bằng phổ phát xạ quang plasma cặp cảm ứng (ICP-OES)*

TCVN 13653 (ISO 18125) *Nhiên liệu sinh học rắn – Xác định nhiệt lượng.*

TCVN 13884 (ISO 14780 with Amd 1) *Nhiên liệu sinh học rắn – Chuẩn bị mẫu*

TCVN 13887-3 (ISO 18134-3) *Nhiên liệu sinh học rắn – Xác định hàm lượng ẩm – Phần 3: Hàm lượng ẩm trong mẫu phân tích chung*

ISO 16559 *Solid biofuels – Terminology, definitions and descriptions (Nhiên liệu sinh học rắn – Thuật ngữ, định nghĩa và mô tả).*

ISO 16967:2015 *Solid biofuels – Determination of major elements – Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti (Nhiên liệu sinh học rắn – Xác định các nguyên tố chính – Nhôm, Canxi, Magiê, Photpho, Kali, Silic, Natri và Titan).*

CEN Guide 13:2008 *Validation of environmental test methods (Xác nhận các phương pháp thử về môi trường)*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa nêu trong ISO 16559 và các thuật ngữ, định nghĩa sau:

3.1

Vật liệu đối chứng (reference material)

RM

Vật liệu hoặc chất có một hoặc nhiều giá trị tính chất của nó đủ đồng nhất và được thiết lập phù hợp để sử dụng cho hiệu chuẩn thiết bị, đánh giá phép đo hoặc ấn định giá trị cho vật liệu.

3.2

Vật liệu đối chứng được chứng nhận (certified reference material)

CRM

Vật liệu đối chứng, kèm theo giấy chứng nhận, có một hoặc nhiều giá trị tính chất của nó đã được chứng nhận bằng quy trình thiết lập khả năng truy nguyên để thực hiện chính xác công việc trong đó các giá trị tính chất được thể hiện và mỗi giá trị được chứng nhận có kèm theo sự không đảm bảo ở mức tin cậy đã được công bố.

3.3

Vật liệu đối chứng chuẩn của NIST [1] (NIST standard reference material)

SRM

CRM được tạo ra bởi NIST, đáp ứng được các tiêu chí chứng nhận riêng do NIST bổ sung và được ban hành cùng chứng nhận hoặc chứng nhận phân tích thông qua kết quả báo cáo về các đặc trưng của nó và cung cấp được thông tin liên quan đến việc sử dụng vật liệu một cách thích hợp.

4 Nguyên tắc

4.1 Tổng quan

Việc xác định hàm lượng lưu huỳnh và clo tổng được tiến hành theo hai bước (4.2) và (4.3) hoặc bằng cách sử dụng thiết bị tự động (4.4)

---

[1] NIST là tên viết tắt của Viện Tiêu chuẩn và Công nghệ Quốc gia Hoa Kỳ.

4.2 Sự phân hủy nhiên liệu sinh học

- Đốt cháy trong môi trường oxy trong bình đốt và hấp thụ thành phần khí có tính axit trong một dung dịch hấp thụ (phương pháp A).
- Phân hủy trong bình kín được mô tả trong phần A (phương pháp B) ISO 16967.

4.3 Xác định sulfat và clorua trong dung dịch phân hủy

- Sắc ký ion, phù hợp với nguyên tắc của TCVN 6494-1 (ISO 10304-1);
- ICP, phù hợp với nguyên tắc của TCVN 6665 (ISO 11885) [xác định clo và lưu huỳnh].

4.4 Thiết bị tự động

Có thể sử dụng thiết bị tự động khi phương pháp được công nhận với mẫu đối chứng sinh khối của một loại sinh khối thích hợp. Nếu sử dụng thiết bị tự động, các hợp chất lưu huỳnh và clo có thể được xác định bởi các thành phần khí (ví dụ bằng phương pháp hồng ngoại). Ví dụ máy phân tích tự động bao gồm máy phân tích nguyên tố, máy phân tích AOX.

Nếu sử dụng thiết bị tự động hoặc huỳnh quang tia X, phương pháp được công nhận đối với nguồn gốc chính tương ứng dựa trên nhóm sinh khối (xem ISO 17225-1:2014; Bảng 1: sinh khối gỗ, sinh khối thân thảo hoặc sinh khối trái cây) theo CEN Guide 13:2008, Điều 3 công nhận phương pháp thay thế với một trong hai cách tiếp cận sau:

- xác nhận đầy đủ như áp dụng cho phương pháp tham chiếu;
- xác nhận tương đối trong đó việc so sánh được thực hiện với phương pháp tham chiếu, ví dụ tham gia thử nghiệm so sánh liên phòng thí nghiệm.

CHÚ THÍCH Thiết bị được công nhận ví dụ chỉ với vật liệu đối chứng rơm (hoặc dạng rơm), không tự động là phù hợp để xác định lưu huỳnh và clo trong mẫu gỗ bởi vì thường có nồng độ nguyên tố trong gỗ thấp hơn đáng kể và/hoặc các ảnh hưởng so với chất nền khác.

5 Thuốc thử

Các thuốc thử đưa ra bên dưới liên quan đến phương pháp phân hủy được quy định trong 8.1.1 (phương pháp A). Các thuốc thử cho phương pháp phân hủy B và phương pháp phát hiện khác theo 8.2 được quy định trong tiêu chuẩn tương ứng.

5.1 Tổng quan

Tất cả các thuốc thử ít nhất phải đạt cấp phân tích và phù hợp với các mục đích cụ thể. Nó có thể chứa một lượng lưu huỳnh và clo không đáng kể, tức là lượng đó ảnh hưởng không đáng kể đến việc xác định.

5.2 Nước, nước khử ion sẽ đáp ứng được các yêu cầu của 5.1.

5.3 Oxy, oxy tinh khiết với hàm lượng tối thiểu đạt 99,5 % (theo thể tích).

5.4 Chất trợ cháy, có thể sử dụng các chất khác nhau, ví dụ axit benzoic, dầu parafin, vật chứa mẫu acetobutyrat, túi polyetylen.

5.5 Sử dụng vật liệu đối chứng được chứng nhận (CRM hoặc SRM)

Sử dụng vật liệu đối chứng được chứng nhận để kiểm tra liệu độ chính xác của hiệu chuẩn đáp ứng được yêu cầu về các đặc trưng tính năng không. Ví dụ vật liệu đối chứng được chứng nhận là SRM 1570 lá rau bina (spinach leaves), SRM 1571 lá rau ăn quả (orchard leaves), SRM 1573 lá cà chua (tomato leaves) và SRM 1575 lá thông (pine needles).

Do ảnh hưởng của chất nền hoặc giới hạn dải nồng độ, nên thu hồi được ít vật liệu đối chứng được chứng nhận, hiệu chuẩn với ít nhất hai nguyên liệu CRM hoặc SRM có thể giải quyết những vấn đề này. [ví dụ CRM 101 lá thông (spruce needles) và CRM 100 lá sồi (beech leaves)]. Trong trường hợp đó, vật liệu CRM hoặc SRM ngoài sử dụng để hiệu chuẩn còn có thể sử dụng để kiểm chứng.

CHÚ THÍCH Một CRM hoặc một SRM được chuẩn bị và sử dụng cho ba mục đích chính:

a) giúp xây dựng các phương pháp phân tích chính xác;
b) hiệu chuẩn hệ thống đo sẽ tạo thuận lợi cho việc trao đổi hàng hóa, tạo lập việc kiểm soát chất lượng, xác định các đặc trưng tính năng, hoặc xác định giới hạn cao nhất của một tính chất nào đó;
c) để đảm bảo tính đầy đủ và toàn vẹn lâu dài của chương trình đánh giá chất lượng phép đo.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Tổng quan

6.1.1 Cân phân tích, với độ phân giải tối thiểu là 0,1 mg.

6.1.2 Dụng cụ thông thường ở phòng thí nghiệm, như bình định mức và ống đong.

6.2 Phương pháp A

6.2.1 Máy ép tạo viên nén, có khả năng cấp một lực là 0,1 Nm, có trang bị khuôn để ép tạo viên nén có đường kính khoảng 13 mm.

6.2.2 Bình đốt, phù hợp để xác định lưu huỳnh và clo.

Bình đốt có thể là loại được sử dụng để xác định nhiệt lượng [xem TCVN 13653 (ISO 18125)].

Bình đốt không bị rò trong quá trình thử nghiệm và cho phép thu hồi toàn bộ chất lỏng. Bề mặt bên trong của bình đốt có thể làm từ thép không rỉ hoặc vật liệu khác miễn là không làm ảnh hưởng đến quá trình đốt cháy hoặc sản phẩm.

Lưu ý rằng không phải tất cả bình đốt của nhiệt lượng kế có thể sử dụng được bởi vì nguyên lý cấu tạo, vật liệu sử dụng để chế tạo, hoặc các bề mặt của bình đốt có thể hấp thụ hoặc phản ứng với các khí có tính axit tạo thành trong quá trình đốt hoặc không thể làm sạch bình đốt hoàn toàn.

6.3 Phương pháp B

Bình phân hủy mẫu và dụng cụ gia nhiệt liên quan (xem ISO 16967).

7 Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu thử là mẫu phân tích chung với cỡ danh nghĩa lớn nhất là 1 mm, được chuẩn bị theo TCVN 13884 (ISO 14780).

CHÚ THÍCH Với một số thiết bị có thể cần phải chuẩn bị một mẫu thử có cỡ danh nghĩa lớn nhất nhỏ hơn 1 mm (ví dụ 0,25 mm) để đạt được độ chụm và giới hạn độ lặp lại mong muốn. Nếu dùng cỡ danh nghĩa nhỏ hơn 1 mm, độ chính xác của kết quả được kiểm soát bằng cách chuẩn bị CRM đến cỡ danh nghĩa của mẫu.

Do kết quả được tính toán ở trạng thái khô, hàm lượng ẩm của mẫu thử cần được xác định đồng thời bằng phương pháp mô tả trong TCVN 13887-3 (ISO 18134-3), sử dụng một phần khác của mẫu thử.

8 Cách tiến hành

8.1 Phân hủy

8.1.1 Phương pháp A: Đốt trong bình đốt kín

Mẫu nhiên liệu sinh học rắn thường được đốt dưới dạng viên nén do khối lượng riêng thấp và hiện tượng diễn ra khi cháy của nó.

- Lấy một mẫu khoảng 1 g (trừ khi bình đốt được thiết kế cho lượng mẫu khác);
- Ép mẫu với một lực phù hợp để tạo một viên nén đặc/nhỏ gọn không thể phá hủy có khối lượng cân chính xác đến 0,1 mg. Nếu xác định nhiệt lượng đồng thời, lượng mẫu thử cuối cùng có thể được điều chỉnh theo quy định trong TCVN 13653 (ISO 18125);
- Chuyển mẫu vào trong chén nung thủy tinh thạch anh hoặc kim loại.

Thực hiện đốt cháy sử dụng chất trợ cháy (5.4).

a) Chất trợ cháy dạng lỏng: Sau khi xác định được khối lượng viên nén mẫu, một vật liệu dạng lỏng trợ cháy có thể được nhỏ từng giọt lên viên nén đặt trong chén nung (cho phép chất lỏng bị hấp phụ); lượng chất trợ cháy được xác định chính xác bằng cân.

b) Túi đốt hoặc vật chứa mẫu: mẫu thử dạng bột được đổ đầy vào trong túi hoặc vật chứa mẫu với khối lượng đã biết chính xác. Khối lượng mẫu được tính bằng cách cân mẫu và túi đốt hoặc vật chứa mẫu và trừ đi khối lượng của túi hoặc vật chứa mẫu.

c) Chất trợ cháy dạng rắn: Sau khi xác định được khối lượng viên nén mẫu, bổ sung một lượng thích hợp chất trợ cháy (ví dụ axit benzoic) và lượng chất trợ cháy được xác định chính xác bằng cân. Trộn đều mẫu với chất trợ cháy và chuẩn bị một viên nén hỗn hợp như mô tả bên trên. Đảm bảo rằng khối lượng viên nén bằng khối lượng mẫu cộng với khối lượng chất trợ cháy.

- Thêm 1 ml nước vào trong bình đốt [xem TCVN 13653 (ISO 18125) nếu nhiệt lượng được xác định đồng thời. Ngoài ra, có thể không dùng nước hoặc dùng nhiều nước hơn (lên đến 5 ml). Nếu hàm lượng của clo hoặc lưu huỳnh vượt quá 2 % phần khối lượng, dung dịch kiềm có thể được dùng để trung hòa hợp chất có tính axit sinh ra. Khi sử dụng sắc ký ion để xác định, dung dịch hấp thụ có thể là pha động, ví dụ dung dịch cabonat/bicacbonat. Trong mọi trường hợp, việc hiệu chuẩn phương pháp và phép thử trắng được thực hiện với cùng một lượng và cùng một loại dung dịch khi nhận mẫu.
- Đặt chén nung đúng vị trí và chuẩn bị dây gia nhiệt. Lắp bình đốt và đậy chặt nắp. Trước khi đánh lửa, bình đốt được nạp đầy bằng 30 bar oxy.

CHÚ THÍCH 1 Nếu hàm lượng clo của mẫu là rất thấp, sợi cotton thường được sử dụng để mồi lửa có thể ảnh hưởng đáng kể đến hàm lượng clo đo được. Điều này có thể tránh được bằng cách sử dụng dụng cụ giữ mẫu khó bắt lửa để tránh nguy hiểm do cotton gây ra.

CHÚ THÍCH 2 Bình đốt có thể rửa bằng oxy để giảm sự tạo thành oxit ni tơ trong suốt quá trình đốt cháy đặc biệt khi xác định nồng độ của lưu huỳnh và clo bằng sắc ký ion (một vài pic trong sắc ký đồ có thể không được tách một cách rõ ràng)

- Sau khi đốt cháy, giảm từ từ áp suất trong bình đốt trước khi mở bình;
- Chuyển thành phần trong bình đốt sang bình định mức (dung tích 50 ml hoặc 100 ml);
- Rửa kỹ bình đốt, nắp và chén nung, bao gồm cả cặn nhiên liệu trong chén nung bằng nước và cẩn thận thu gom tất cả nước rửa. Chuyển nước rửa vào bình định mức và thêm nước đến vạch định mức. Trong khi rửa, lưu ý rằng tro được tạo thành sau khi đốt cháy cũng được thu gom vào trong bình định mức.

Nếu mẫu có nồng độ lưu huỳnh và/hoặc clo cao (lớn hơn 2 %), khí sau quá trình đốt cháy cho đi qua bình rửa khí với một chiếc đĩa để đảm bảo tất cả các thành phần khí có tính axit đều bị hòa tan. Dung dịch từ bình rửa khí này kết hợp với dung dịch rửa bình đốt để phân tích hoặc có thể phân tích riêng.

CHÚ THÍCH 3 Nếu mẫu chứa một lượng tro lớn (lớn hơn 5 %), thì clo và lưu huỳnh có thể bị giữ lại trong cặn nhiên liệu. Trong trường hợp này, cặn nhiên liệu có thể dùng để phân tích hàm lượng clo và lưu huỳnh,

ví dụ sử dụng XRF hoặc một quy trình nung chảy tro. Ngoài ra, có thể lấy một lượng mẫu nhỏ kết hợp với chất trợ cháy dùng để phân tích.

CHÚ THÍCH 4 Cần đặc biệt chú ý khi mẫu có hàm lượng clo và/hoặc lưu huỳnh thấp (ví dụ gỗ nguyên) được phân tích sau khi phân tích mẫu có hàm lượng các nguyên tố này cao (ví dụ các mẫu thân thảo hoặc mẫu thải). Cách làm sạch bình đốt hiệu quả nhất là đốt nhiều lần bằng acid benzoic tinh khiết (xem 8.1.3 thử nghiệm trắng).

Đối với một số phương pháp phân tích tiếp theo, xử lý hóa học dung dịch là cần thiết trước khi làm đầy đến định mức. Một số phương pháp phân tích yêu cầu dung dịch đã qua lọc.

Nhiệt lượng có thể được xác định đồng thời. Trong trường hợp này, cần tuân theo các yêu cầu của TCVN 13653 (ISO 18125). Hàm lượng các halogen khác (florua, bromua và iodua) có thể được xác định bằng phương pháp tương tự (xem EN 14582).

8.1.2 Phương pháp B: Phân hủy trong bình kín

Phương pháp phân hủy trong bình kín được mô tả trong ISO 16967. Để xác định clo, sử dụng 0,8 ml H_2O_2 cho 100 mg mẫu để tạo ra hỗn hợp sau phân hủy. Lượng dùng này lớn hơn so với lượng dùng trong ISO 16967 để tránh hao hụt clo.

8.1.3 Thử nghiệm trắng

Tiến hành thử nghiệm trắng, sử dụng cùng một quy trình và phương pháp như mô tả trong 8.1.1 (phương pháp A) hoặc 8.1.2 (phương pháp B), tương ứng, sử dụng axit benzoic đối với phương pháp A. Điều này đánh giá cả hàm lượng nguyên tố trong thuốc thử cũng như bất kỳ sự nhiễm bẩn nào từ thiết bị và môi trường phòng thí nghiệm. Ảnh hưởng này không đáng kể về mặt định lượng.

Giá trị mẫu phải được trừ đi giá trị trắng. Ở mức nguyên tố cao, giá trị trắng phải thấp hơn 10 % hàm lượng mẫu. Mức nguyên tố thấp (hàm lượng nhỏ hơn 500 mg/kg trong mẫu) là đủ để hàm lượng các nguyên tố trong dung dịch trắng tối đa đạt 30 % so với hàm lượng nguyên tố trong dung dịch mẫu.

8.2 Phương pháp phát hiện

8.2.1 Sắc ký ion

Sắc ký ion là phương pháp được khuyến nghị để xác định clorua và sulfat. Việc xác định tuân theo nguyên tắc trong TCVN 6494-1 (ISO 10304-1).

CHÚ THÍCH Dung dịch thu được từ phân hủy có thể được lọc bằng cách sử dụng một bơm tiêm (xylanh) có trang bị đầu lọc với cỡ lỗ là 0,45 μm để tránh hư hại cho sắc ký ion.

8.2.2 Các phương pháp phát hiện khác

Các phương pháp sau (xem Bảng 1) được chuẩn hóa theo cấp quốc tế và có thể sử dụng miễn là được công nhận và các đặc trưng tính năng là tương tự với phương pháp được mô tả trong tiêu chuẩn này.

Bảng 1 – Các phương pháp khác để phát hiện lưu huỳnh và clo

Phương pháp	Cl	S	Tài liệu viện dẫn (ví dụ)
ICP	x	x	TCVN 6665 (ISO 11885)
So màu	x		DIN 51717
Đo độ đục		x	ASTM D 516-07
Đo điện lượng	x		DIN 38405-1 (phương pháp D1-3)
chuẩn độ điện thế	x		DIN 38405-1 (phương pháp D1-2)

8.3 Hiệu chuẩn thiết bị

Khi đánh giá hệ thống phân tích lần đầu, cần thiết lập một hàm tiêu chuẩn đối cho phép đo theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Điều chỉnh hàm tiêu chuẩn được thiết lập trong quá trình phân tích nếu cần. Kiểm tra tính năng thiết bị bằng cách dùng các quy trình chuẩn được chấp nhận như phân tích hai lần xác định, sử dụng CRM và hoặc vật liệu đối chứng chuẩn (SRM), mẫu kiểm soát và tạo các biểu đồ kiểm soát. Việc hiệu chuẩn và chương trình kiểm soát chất lượng được tổ chức và duy trì để có thể thu được độ không đảm bảo đo yêu cầu. Các kết quả của nghiên cứu xác nhận theo Phụ lục A chứng minh hiệu chuẩn có thể đạt được với các thiết bị thương mại thực hiện ở các phòng thí nghiệm có kinh nghiệm.

8.4 Phân tích dung dịch phân hủy

Phân tích phần mẫu thử của hỗn hợp sau phân hủy theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

9 Biểu thị kết quả

9.1 Tổng quan

Kết quả báo cáo là giá trị trung bình của hai lần xác định. Các kết quả sử dụng để tính ở trạng thái khô theo 9.2 và 9.3. Các kết quả có thể được tính ở trạng thái khác, ví dụ như ở trạng thái khi nhận mẫu theo ISO 16993.

9.2 Clo tổng

Hàm lượng clo tổng trong mẫu ở trạng thái khô, $w_{Cl,d}$ biểu thị bằng phần khối lượng (%), được xác định theo công thức (1):

$$w_{Cl,d} = \frac{(c - c_0) \times V}{m} \times 100 \times \frac{100}{(100 - M_{ad})} \quad (1)$$

trong đó

c là nồng độ clorua trong dung dịch, tính bằng mg/l;

c_o là nồng độ clorua trong dung dịch thử nghiệm trắng, tính bằng mg/l;

V là thể tích dung dịch, tính bằng l;

m là khối lượng phần mẫu thử sử dụng, tính bằng mg;

M_{ad} là hàm lượng ẩm của mẫu thử phân tích, tính bằng phần khối lượng (%).

9.3 Lưu huỳnh tổng

Hàm lượng lưu huỳnh tổng trong mẫu ở trạng thái khô, $w_{S,d}$ biểu thị bằng phần khối lượng (%), được xác định theo công thức (2):

$$w_{S,d} = \frac{(c - c_0) \times V}{m} \times 0{,}3338 \times 100 \times \frac{100}{(100 - M_{ad})} \quad (2)$$

trong đó

c là nồng độ sulfat trong dung dịch, tính bằng mg/l;

c_o là nồng độ sulfat trong dung dịch thử nghiệm trắng, tính bằng mg/l;

V là thể tích dung dịch, tính bằng l;

m là khối lượng phần mẫu thử sử dụng, tính bằng mg;

0,3338 là hệ số tỷ lượng khối lượng mol tương đối của lưu huỳnh và sulfat;

M_{ad} là hàm lượng ẩm của mẫu thử phân tích, tính bằng phần khối lượng (%).

10 Các đặc trưng tính năng

Tính năng của phương pháp có thể thực hiện được đưa ra trong Phụ lục A hiển thị kết quả thu được thông qua nghiên cứu so sánh ở Châu Âu thực hiện trên một mẫu dăm gỗ và một mẫu bã ô-liu thải. Hai mẫu này đại diện cho giới hạn cao nhất của phương pháp. Mẫu dăm gỗ đại diện cho mẫu có hàm lượng lưu huỳnh và clo thấp, mẫu bã ô-liu đại diện cho mẫu có lượng lưu huỳnh và clo cao.

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm ít nhất các thông tin sau:

a) nhận diện phòng thí nghiệm thực hiện thử nghiệm và ngày thử nghiệm;

b) nhận diện mẫu cần thử;

c) viện dẫn tiêu chuẩn này;

d) phương pháp sử dụng để phân hủy và để xác định;

e) kết quả thử nghiệm bao gồm cả trạng thái mẫu thử, được chỉ ra trong Điều 9;

f) bất kỳ đặc điểm bất thường nào được ghi nhận trong quy trình thử nghiệm;

g) bất kỳ sai khác nào so với tiêu chuẩn này hoặc như một tùy chọn.

Phụ lục A
(tham khảo)

Dữ liệu tính năng

Một thử nghiệm liên phòng được thực hiện ở các phòng thí nghiệm tại Áo, Bỉ, Đan Mạch, Phần Lan, Đức, Ai-len, Ý, Hà Lan, Tây Ban Nha, Thụy Điển và Vương Quốc Anh. Nhiều thiết bị và các điều kiện phân tích khác được sử dụng phải phù hợp với các thông số chất lượng được quy định trong phương pháp.

Thực hiện các thử nghiệm với hai mẫu, dăm gỗ và bã ô-liu thải được sản xuất từ dự án EU BioNorm theo TCVN 13884 (ISO 14780 with Amd 1:2019). Mẫu "dăm gỗ" có nguồn gốc từ dăm gỗ cây lá kim của Đức; các dăm được sấy và băm đến 1 mm bằng thiết bị cắt. Mẫu "bã ô-liu thải" thu được từ ngành công nghiệp dầu ô-liu tại Tây Ban Nha trong một cơ sở lưu trữ ngoài trời điển hình. Trong mẫu gốc, cũng xuất hiện đá và các tạp chất tự nhiên khác. Dùng tay loại bỏ các tạp chất và đá này, chuẩn bị mẫu từ bã theo hai bước bằng cách dùng thiết bị cắt thô có trang bị một sàng 10 mm và dùng thiết bị cắt phòng thí nghiệm có trang bị dụng cụ cắt WC và sàng 1 mm.

Tất cả dữ liệu được báo cáo trong trạng thái khô.

Dữ liệu tính năng theo TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) được đưa ra trong Bảng A.1 và Bảng A.2.

CHÚ THÍCH 1 Xem Bảng A.1 để giải thích các ký hiệu trong Bảng A.1 và Bảng A.2.

CHÚ THÍCH 2 Hướng dẫn có thể được tìm thấy trong Phụ lục C ISO 16993 về cách sử dụng các thông số xác nhận tính hợp lệ.

Bảng A.1 - Dữ liệu tính năng của lưu huỳnh (S)

Mẫu	n	l	o %	x % theo khối lượng	s_R % theo khối lượng	CV_R %	s_r % theo khối lượng	CV_r %
Dăm gỗ	20	90	5,2	0,009	0,003	34	0,001	12
Bã ô-liu thải	23	111	1,8	0,12	0,021	17	0,007	5,4
Giải thích các ký hiệu								
n	là số lượng các phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ số lạc							
l	là số lượng số lạc không chứa giá trị phân tích đơn lẻ							
o	là phần trăm của giá trị bên ngoài từ hai lần xác định							
x	là trung bình của tổng thể							
s_R	là độ lệch chuẩn tái lập							
CV_R	là hệ số biến động của độ tái lập							
s_r	là độ lệch chuẩn lặp lại							
CV_r	là hệ số biến động của độ lặp lại							

Bảng A.2 - Dữ liệu tính năng của clo (Cl)

Mẫu	n	l	o %	x % theo khối lượng	s_R % theo khối lượng	CV_R %	s_r % theo khối lượng	CV_r %
Dăm gỗ	17	75	7,4	0,006	0,003	52	0,001	13
Bã ô-liu thải	16	75	0	0,20	0,02	8,0	0,01	2,8

Bảng A.3 - Danh sách kỹ thuật của thử nghiệm liên phòng

Clo (24 phòng thí nghiệm tham gia)		**Lưu huỳnh** (28 phòng thí nghiệm tham gia)	
Phương pháp sử dụng	Số lượng phòng thí nghiệm	Phương pháp sử dụng	Số lượng phòng thí nghiệm
Sắc ký ion	16	Sắc ký ion	13
Chuẩn độ	2	Máy phân tích S^-	12
ICP	2	ICP	3
Eschka	1	-	-
Đo sáng/trắc quang	1	-	-
Đo điện lượng	1	-	-
Máy phân tích Cl^-	1	-	-

Thư mục tài liệu tham khảo

[1] TCVN 4916 (ISO 351), *Nhiên liệu khoáng rắn – Xác định tổng hàm lượng lưu huỳnh – Phương pháp đốt ở nhiệt độ cao.*

[2] TCVN 5231 (ISO 352), *Nhiên liệu khoáng rắn – Xác định clo – Phương pháp đốt ở nhiệt độ cao.*

[3] TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn.*

[4] ISO 16993:2016, *Solid biofuels – Conversion of analytical results from one basis to another.*

[5] ISO 16995, *Solid biofuels – Determination of the water soluble chloride, sodium and potassium content.*

[6] ISO/TS 16996, *Solid biofuels – Determination of elemental composition by X-ray fluorescence*

[7] ISO 17225-1:2014, *Solid biofuels – Fuel specifications and classes – Part 1: General requirements.*

[8] TCVN 10861 (ISO 21748), *Hướng dẫn sử dụng độ lặp lại , độ tái lập và độ đúng trong ước lượng độ không đảm bảo đo.*

[9] ASTM D515-07, *Standard test method for sulphate ion in waste.*

[10] ASTM D3177, *Standard test method for total sulfur in the analysis sample of coal and coke.*

[11] ASTM D4239-14, *Standard test method for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion.*

[12] DIN 38405-1, *German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; anions (group D); determination of chloride ions (D1)*

[13] DIN 51724-1, *Testing of solid fuels – Determination of sulfur content – Part 1: Total sulfur.*

[14] DIN 51727, *Testing of solid fuels – Determination of chlorine content.*

[15] EN 14582, *Characterization of waste – Halogen and sulfur content – Oxygen combustion in closed systems and determination methods.*

[16] NIST definitions:http://ts.nist.gov/MeasurementServices/ReferenceMaterials/DEFINITIONS.cfm.

[17] NIST Technical note 1297:1994, *Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results.*