
**Выбросы стационарных источников.
Определение соотношения CO₂,
выделяемого биомассой биогенного и
ископаемого происхождения. Отбор проб
и определение радиоуглеродным методом**

*Stationary source emission – Determination of the ratio of biomass
(biogenic) and fossil-derived carbon dioxide – Radiocarbon sampling
and determination*

(standards.iteh.ai)

ISO 13833:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/79142b8b-35e1-442a-991e-20e7af555860/iso-13833-2013>

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R
(Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер
ISO 13833:2013(R)

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 13833:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/79142b8b-35e1-442a-991e-20e7af555860/iso-13833-2013>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2013

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO, которое должно быть получено после запроса о разрешении, направленного по адресу, приведенному ниже, или в комитет-член ISO в стране запрашивающей стороны.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

| | |
|--|-----------|
| Предисловие | iv |
| Введение | v |
| 1 Область применения | 1 |
| 2 Нормативные ссылки | 1 |
| 3 Термины и определения | 1 |
| 4 Символы и сокращенные термины | 3 |
| 4.1 Символы | 3 |
| 4.2 Сокращения | 4 |
| 5 Принцип | 4 |
| 5.1 Общие положения | 4 |
| 5.2 Принципы отбора проб | 5 |
| 5.3 Техника измерения содержания изотопов ^{14}C | 6 |
| 6 Реагент, материалы и оборудование | 6 |
| 7 Анализ | 10 |
| 8 Вычисление результатов | 11 |
| 9 Процедуры обеспечения качества и контроля качества | 13 |
| 10 Протокол испытания | 13 |
| Приложение А (нормативное) Процедура для определения ^{14}C ускорительным масс-спектрометром | 15 |
| Приложение В (нормативное) Процедура для определения ^{14}C с использованием жидкостного сцинтилляционного счетчика | 18 |
| Приложение С (нормативное) Процедуры для определения ^{14}C путем бета ионизации | 23 |
| Приложение D (информативное) Рабочие характеристики методов измерений изотопов ^{14}C | 26 |
| Приложение E (информативное) Определения и уравнения метода на основе ^{14}C | 30 |
| Библиография | 38 |

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) является всемирной федерацией национальных организаций по стандартизации (комитетов-членов ISO). Разработка международных стандартов обычно осуществляется техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в деятельности, для которой был создан технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные правительственные и неправительственные организации, имеющие связи с ISO, также принимают участие в работах. Что касается стандартизации в области электротехники, то ISO работает в тесном сотрудничестве с Международной электротехнической комиссией (IEC).

Проект настоящего документа был подготовлен в соответствии с правилами Директив ISO/IEC, Часть 2.

Основной задачей технических комитетов является подготовка международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые техническими комитетами, рассылаются комитетам-членам на голосование. Их опубликование в качестве международных стандартов требует одобрения не менее 75 % комитетов-членов, принимающих участие в голосовании.

ISO 13833 подготовил Технический комитет ISO/TC 146, *Качество воздуха*, Подкомитет SC 1, *Выбросы стационарных источников*.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 13833:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/79142b8b-35e1-442a-991e-20e7af555860/iso-13833-2013>

Введение

Надежные данные выбросов биогенного диоксида углерода (CO₂) необходимы для поиска компромиссов в углеродных выбросах и для того, чтобы дать более точные данные его суммарного количества.

При сжигании смесей топлив ископаемого и биогенного происхождения часто трудно установить точное соотношение биогенного и ископаемого CO₂ в суммарном количестве углекислого газа, который выбрасывается вместе с топочным (дымовым) газом, так как биогенный и ископаемый состав сжигаемых топлив не всегда известен или не может быть определен с достаточной правильностью. Это как раз относится к случаю использования твердых добываемых топлив (solid recovered fuels-SRF).

Вклад твердых, жидких и газообразных биотоплив в производство энергии, вероятно, будет увеличиваться. Надежный и устойчивый метод определения соотношения ископаемого и биогенного углекислого газа в суммарном выбросе CO₂ топочного дыма будет способствовать внедрению этих топлив по мере того, как надежные данные для поиска компромиссов в углеродных выбросах могут быть получены с таким подходом.

Существуют разные методы, чтобы установить соотношение ископаемого и биогенного CO₂ в топочном (дымовом) газе. Радиоуглеродный метод (определение соотношения содержания радиоактивного изотопа ¹⁴C) был применен с 1950-ых годов в разнообразии таких типов образцов и проб, как продукты питания, виды топлива, полимеры, углекислых газ в атмосфере и выделяемый при горении, чтобы установить соотношение биогенного и ископаемого углерода (ссылка [18]). Углерод биогенного и ископаемого происхождения можно различить на основе измеренного в образце или пробе количества изотопа ¹⁴C. Другим, относительно новым применяемым методом, является "метод баланса", который объединяет стандартные данные химического состава биогенного и ископаемого органического вещества с регулярно измеренными рабочими данным производственного предприятия (ссылка [10]). Подобные методы, использующие стехиометрическое горение, могут быть также использованы.

Настоящий международный стандарт дает методы отбора проб и анализа для определения соотношения CO₂ биомассы и углекислого газа, выделяемого из ископаемого топлива, в общем выбросе CO₂ отходящих газов стационарных источников. Он базируется на радиоуглеродном методе определения содержания изотопа ¹⁴C. Здесь также даются методики выборки для объединенного отбора проб за периоды от 1 ч до 1 месяца. Радиоуглеродные методы включают применение ускорительного масс-спектрометра (AMS), бета ионизацию (BI) и жидкостную сцинтилляцию для измерения содержания радиоактивного углерода

Международная организация по стандартизации (ISO) обращает внимание на заявление о том, что соответствие этому документу может вовлекать патентные права, касающиеся использования радиоуглеродного изотопа в качестве биогенного маркера. К ним относятся: а) *Метод определения взаимоотношения между возобновляемыми и не возобновляемыми источниками энергии*; и б) *Метод для определения содержания ископаемого топлива в топливном потоке, а также мусоросжигательной установке*.

Позиция ISO является нейтральной в том, что касается подтверждения, проверки достоверности и области применения этих патентных прав.

Обладатели этих патентных прав заверили ISO в том, что они проявляют желание вести переговоры о выдаче лицензий на разумных и не дискриминационных условиях с заявителями по всему миру. В этом случае, заявления обладателей патентных прав регистрируются в ISO. Информация может быть получена в следующих организациях:

- a) Европейский НИИ цемента (ECRA)

Tannenstrasse 2, D-40476, Дюссельдорф, тел. +49 211 23 98 38 0; E-mail: info@ecra-online.org

- b) Энергетический НИЦ Нидерландов

Westerduinweg 3, PO Box 1, NL-1755 ZG PETTEN, тел. +31 224 56 4475; E-mail: denuijl@ecn.nl

Внимание обращается на возможность, что некоторые элементы этого документа могут быть предметом других патентных прав, кроме прав, указанных выше. ISO не берет на себя никаких обязательств в отношении идентификации любого или всех таких прав.

ISO (www.iso.org/patents) оперативно поддерживает базы данных о патентах, имеющих отношение к ее документам. Пользователи могут использовать эти базы данных для получения самой последней информации, касающейся патентов.

Выбросы стационарных источников. Определение соотношения CO₂, выделяемого биомассой биогенного и ископаемого происхождения. Отбор проб и определение радиоуглеродным методом

1 Область применения

Настоящий международный стандарт задает методы отбора проб и методы анализа для установления соотношения диоксида углерода, извлеченного из биомассы и ископаемого топлива, в CO₂ отходящих газов стационарных источников на основе определения содержания радиоактивного изотопа ¹⁴C. Нижним пределом применения является величина 0,02 соотношения фракции биогенного CO₂ к суммарному содержанию углекислого газа. Рабочий диапазон соотношения фракции биогенного CO₂ к общему CO₂ составляет от 0,02 до 1,0.

2 Нормативные ссылки

Следующие ссылочные документы являются обязательными для применения настоящего документа. Для датированных документов применяется только указанное издание. Для недатированных документов применяется самое последнее издание такого документа (включая любые поправки).

ISO 7934, *Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации диоксида серы. Метод перекиси водорода/перхлората бора/тория*

ISO 10396, *Выбросы стационарных источников. Отбор проб для автоматического определения концентраций выделения газа во временно установленных системах мониторинга*

ISO 15713, *Выбросы стационарных источников. Отбор проб и определение газо-фторидного содержания*

3 Термины и определения

В настоящем документе применяются следующие термины и определения.

3.1

биогенная (биомасса)

biogenic

созданная в природных процессах живыми организмами, но не окаменевшая или извлеченная из ископаемых ресурсов

3.2

биомасса

biomass

материал биологического происхождения, исключая материал, вкрапленный в геологическую формацию или преобразованный в ископаемое

3.3

относительное содержание изотопа

isotope abundance

фракция атомов конкретного изотопа элемента

3.4

**органический углерод
organic carbon**

количество углерода, связанного в органическом материале

3.5

**процент нового углерода
percentage modern carbon
pмС**

нормализованное и стандартизованное значение для количества изотопа ^{14}C в пробе, вычисленное относительно стандартизованного и нормализованного количества изотопов ^{14}C в стандартном контрольном материале щавелевой кислоты (standard reference material) SRM 4990с¹

ПРИМЕЧАНИЕ В 2009 году значение 100 % биологического углерода было установлено на величину, 105 pмС.

3.6

**пропорциональный отбор проб
proportional sampling
flow proportional sampling
пропорциональный отбор проб потока**

техника получения пробы из текущего топочного (дымового) газа, в котором расход мокрой или сухой пробы прямо пропорционален массовому расходу, объемному расходу или скорости в дымовой трубе

3.7

**радиоактивный изотоп углерода
radiocarbon**

радиоактивный изотоп элементного углерода, ^{14}C , имеющий 8 нейтронов, 6 протонов и 6 электронов

ПРИМЕЧАНИЕ Из общего углерода на Земле массовая фракция 1×10^{-10} % приходится на изотоп ^{14}C . Его экспоненциальный период полураспада исчисляется 5 730 годами и, как таковой, он не является измеримым в ископаемых материалах, которые являются производными нефти, угля, природного газа или любого другого источника старше около 50 000 лет.

3.8

**проба
sample**

количество материала, представляющего большую величину, для которой надо установить определенное свойство

3.9

**приготовление пробы
sample preparation**

все предпринятые действия, чтобы получить представительный анализ, образцы или пробы или исследуемые части исходного образца для испытаний

3.10

**исследуемая часть
test portion**

количество материала, полученного из образца или пробы для испытаний (или от лабораторного образца, если оба являются одним и тем же), на котором реально проводится испытание или наблюдение

¹SRM 4990с является торговым названием продукта, поставляемого Национальным институтом стандартов и технологий США. Эта информация дается для удобства пользователей настоящего документа и не означает официального признания названного продукта со стороны ISO. Эквивалентные продукты могут быть использованы, если может быть показано, что они ведут к тем же результатам.

3.11

бета-частица

beta-particle

электрон или позитрон, который был излучен атомным ядром, или нейтрон в ядерном преобразовании [ISO 921:1997,^[1] определение 81]

4 Символы и сокращенные термины

4.1 Символы

| | |
|------------------------------|---|
| A | распад в секунду |
| b | содержание недостатка изотопа ^{14}C (в pmC) в 100 % биомассе, созданной и собранной в 2011 году |
| E | скорость счета |
| C_V | коэффициент вариации |
| $E(R_0)$ | скорость холостого счета |
| $E(R_{n,LLD})$ | нижний предел обнаружения |
| i | число приращений |
| $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}$ | коэффициент охвата (типичное значение: 1,645) |
| m | измеренное содержание ^{14}C в пробе |
| m_{CO_2} | масса углекислого газа |
| M_{CO_2} | 44,01 кг/кмоль |
| n | число приращений |
| r | биогенный CO_2 в общем CO_2 , выведенном из измеренного значения процента нового углерода (pmC) |
| t | рабочее время |
| t_b | время счета пробы |
| t_0 | время холостого счета |
| V | общее количество выброшенного дымового газа |
| V_{CO_2} | объем углекислого газа |
| \dot{V}_i | действительный поток дымового газа в момент i |
| V_m | 22,41 м ³ /кмоль (на 273 К и 1 013 гПа) |
| β^- | бета-частица (электрон, излученный во время радиоактивного распада) |

| | |
|---------------------------|---|
| φ_{CO_2} | средняя концентрация углекислого газа |
| $\varphi_{\text{CO}_2,i}$ | действительная концентрация углекислого газа |
| η | эффективность счета прибором ($0 < \eta < 1$) |

4.2 Сокращения

| | |
|-----|--|
| AMS | accelerator mass spectrometer; accelerator mass spectrometry—ускорительный масс-спектрометр |
| BI | beta-ionization measurement, gas proportional counter, proportional gas counter – измерение бета-ионизации, счетчик пропорционального газа, пропорциональный газовый счетчик |
| cpm | counts per minute – подсчетов в минуту |
| cps | counts per second – подсчетов в секунду |
| dpm | disintegrations per minute – распадов за минуту |
| dps | disintegrations per second, equivalent to Becquerel – распадов за секунду, эквивалент Беккерелю |
| GM | Geiger–Müller Гейгер-Мюллер |
| LLD | lower limit of detection – нижний предел обнаружения |
| LSC | liquid scintillation counter; liquid scintillation counting – жидкостный сцинтилляционный счетчик (подсчет) |
| pmC | percentage modern carbon – процент нового углерода |
| SRF | solid recovered fuel – твердое ископаемое топливо |

5 Принцип

5.1 Общие положения

Измерение присутствия изотопа ^{14}C в дымовом или топочном (дымовом) газе дает возможность устанавливать фракции отходящего углекислого газа биогенного и ископаемого происхождения. Определение фракции биогенного CO_2 в дымовом или топочном газе включает следующее:

- репрезентативный отбор проб CO_2 ;
- измерение выборочных изотопов ^{14}C ;
- вычисление фракции биогенного CO_2 в топочном (дымовом) газе в течение периода выборки.

Даны процедуры сбора проб всего газа и поглощение CO_2 в жидкой и твердой щелочной среде. Дается описание трех процедур, которые могут быть использованы для определения содержания изотопов ^{14}C . Биогенная фракция устанавливается, используя измеренное значение ^{14}C . Из вычисленной фракции биогенного CO_2 может быть вычислено количество выделенного CO_2 биогенного и ископаемого происхождения. Даются примеры.

5.2 Принципы отбора проб

5.2.1 Общие положения

Отбор проб CO_2 в топочном (дымовом) газе не отличается в принципе от взятия проб кислотных газообразных субстанций, подобных диоксиду серы (SO_2) или хлористому водороду (HCl). Углекислый газ (CO_2), присутствующий в пробе топочного (дымового) газа, абсорбируется в щелочной среде или переносится в газовую подушку или лабораторную бутылку и после отбора проб собранный CO_2 подготавливается для анализа на содержание изотопов ^{14}C .

Может быть использовано стандартное оборудование, которое используется для других газообразных компонентов. Так как CO_2 присутствует в относительно высоких концентрациях по сравнению с другими щелочными газообразными субстанциями, то необходимо принимать во внимание поглощающую способность используемой среды, Избыток щелочной среды должен быть использован для обеспечения полной абсорбции в течение периода отбора проб.

Отбор проб должен быть проведен в соответствии с приемлемыми стандартами.

ПРИМЕЧАНИЕ Отбор проб и методики отбора проб для непрерывных и прерывистых измерений выбросов стационарных источников задаются, например, в ISO 10396 и EN 15259.^[4] В отличие от других видов органических соединений, когда определяется их концентрация, для биогенного CO_2 устанавливается его соотношение в общем углекислом газе. Многие неопределенности, которые возникают при реальном измерении концентрации, могут быть исключены, если вместо этого определяется количество компонента с точно таким же химическим поведением, как у разных изотопов углекислого газа. Некоторые неопределенности, специфические для спектроскопического измерения, могут, однако, влиять на предпочтительный анализатор CO_2 , который используется для пропорционального взятия проб из потока.

5.2.2 Пробы захваченного газа

В приемлемом случае используйте принятые способы сбора газа в газовые подушки, канистры или газовые бутылки.

Необходимо использовать только газовые подушки, непроницаемые для CO_2 . Подходящими является большинство газовых подушек с алюминиевой подкладкой.

5.2.3 Пробы для измерения поглощения

Когда используются жидкостные или твердотельные поглотители, CO_2 собирается в среде, содержащей щелочные реагенты. Для отбора проб с жидкостями подходят щелочные растворы, например, гидроксид калия с концентрацией от 2 моль/л до 4 моль/л (KOH) или эквивалент (гидроксид натрия, NaOH). Для твердотельных поглотителей CO_2 годятся коммерческие продукты.

После сбора проб закройте поглотители и обеспечьте их герметичность, чтобы предотвратить проникновение извне атмосферного углекислого газа.

5.3 Техника измерения содержания изотопов ^{14}C

Содержание изотопов ^{14}C собранных проб может быть установлено путем использования

- ускорительной масс-спектрометрии (AMS);
- измерение бета ионизации (BI) (счетчик пропорционального газа);
- техники жидкостного сцинтилляционного подсчета (LSC).

Все методы отбора проб, упомянутые в 5.2, являются пригодными для сбора CO_2 .

В зависимости от техники анализа на содержание ^{14}C требуется разное количество выборочного CO_2 . Для измерений с помощью AMS минимальный объем CO_2 составляет 4 мл. Для измерений BI требуется от 2 л до 10 л CO_2 . Чтобы измерять с использованием LSC, необходимое количество CO_2 зависит от способа приготовления пробы для измерения, но, по меньшей мере, необходимо иметь несколько грамм.

6 Реагент, материалы и оборудование

Во время анализа, если не заявлено иначе, используйте только реагенты признанного аналитического качества и дистиллированную или деминерализованную воду или воду эквивалентной чистоты, которая содержит незначительные количества углерода, т.е. с концентрациями, не оказывающими значимого влияния на измерение.

6.1 Реагент. Установка для измерений состоит из следующего:

- стеклянная бутылка (стандартная стеклянная бутылка для проб с пластмассовой навинчивающейся крышкой, стойкой к воздействию используемой щелочной среды);
- щелочная поглощающая среда;
- твердотельный поглотитель для сбора CO_2 .²

Смешивание воды и NaOH или KOH следует делать с добавлением инертного газа, чтобы снизить поглощение CO_2 из окружающего воздуха и выдыхания.

Для приготовления поглощающей жидкости, не содержащей углерод, достаточно использовать только что открытые контейнеры с таблетками NaOH или KOH. Растворите таблетки NaOH или KOH в небольшом количестве воды (подогрев дает ускоренное растворение). Выпадение небольшого количества осадка является индикацией присутствия карбоната натрия (Na_2CO_3). Путем сжегивания светлой фазы получаем раствор, почти не содержащий углерода, который может быть разбавлен до желаемого объема. Так как растворение NaOH является экзотермическим процессом, то будьте осторожными, так как во время разбавления может произойти кипение концентрированного раствора.

6.2 Материалы и оборудование. Компоненты в устройстве выборки перечисляются следующие.

- Устройство измерения потока топочного (дымового) газа (типично на основе S-образного, P-образного или L-образного типа трубки Пито) в соответствии с ISO 10780.^[2]

² Ascarite II является примером коммерчески доступного продукта. Эта информация дается для удобства пользователей и не означает официального признания этого продукта со стороны ISO.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 В режиме “установившегося” состояния поток топочного (дымного) газа может быть вычислен из состава топлива. В этом случае приборы измерения потока дымового газа не потребуются.

— Стандартное оборудование отбора проб дымового газа для анализа главных компонентов.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Если система кондиционирования для анализа газа уже присутствует, то это следует учесть в плане отбора проб и при использовании части собранного газа, например, используя Т-образную часть где-либо в линии взятия проб. В этих стандартных устройствах кондиционирования газа обеспечивается типичный поток газа от 60 л/ч до 100 л/ч после кондиционирования.

— Контроллер массового потока регулируется извне. Контролер с внешней регулировкой потока массы требуется только для пропорционального отбора проб, так как необходимо использовать сигнал, полученный от измерения общего потока в канале, чтобы регулировать поток отбора проб линейно пропорционально этому потоку. Используйте контроллеры массового потока в диапазоне, например, от 0,1 мл/мин ... 1 мл/мин или 10 мл/мин ... 100 мл/мин, настроенные для состава топочного (дымного) газа.

— Контейнеры пробы.

— Отбор проб: используйте воздухонепроницаемые сосуды, совместимые с дизайном системы, которые включают гибкие подушки, откаченные канистры, газовые бутылки.

— Отбор проб жидкости: используйте газовые промывочные бутылки (например, стеклянные промывочные бутылки емкостью 250 мл).

— Отбор твердых образцов: используйте воздухонепроницаемый контейнер (например, стеклянную трубку размером по длине 200 мм и диаметру 18 мм со стандартным фитингом).

— Система анализа газа для измерения CO₂ и O₂.

Выполните любые измерения CO₂, CO, или O₂, которые необходимы согласно ISO 12039.^[3]

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/79142b8b-35e1-442a-991e->

Перед измерением должна быть проверена однородность топочного (дымного) газа. Выполните тестирование на однородность в соответствии с ISO 10396. Используйте измеренную концентрацию CO₂. Если тестирование на однородность пройдет успешно, то отбор проб может быть сделан в одном месте.

Планирование комплексных измерений должно быть сделано перед отбором проб и с учетом специфической задачи измерения.

Если предварительная проба топочного (дымного) газа и анализирующая аппаратура уже имеется, то часть выборки газа из потока может быть использована для сбора пробы. Если это не представляется возможным, то должен быть использован зонд, подходящий для отбора пробы газа. Этот зонд должен быть оснащен фильтром, расположенным в дымовой трубе или снаружи трубы для удаления твердых частиц. Должны быть приняты меры предосторожности для удаления избытка воды. Чтобы гарантировать репрезентативный отбор проб и обеспечить эквивалентность между измеренной концентрацией всего углекислого газа и CO₂, взятого как проба для анализа изотопов ¹⁴C, необходимо использовать принятые стандарты для измерения объемных компонентов в дымовом газе, а именно ISO 10396 или EN 15259,^[4]

Имеется несколько методов для промежуточного хранения собранного CO₂. Самое простое решение заключается в использовании газовой подушки. Если ожидаются длинные периоды хранения, то использование газовых подушек с алюминиевой подкладкой является предпочтительным для предотвращения проникновения CO₂ из атмосферного воздуха. Должные процедуры с пустыми пробами должны гарантировать, что были использованы подходящие газовые подушки.

Когда надо собирать CO₂ в большем количестве, то для его хранения может быть использован газовый баллон. Стандартные канистры могут быть использованы для этой цели. Меры предосторожности