

記号説明

- 1: かくはん機
- 2: 外筒 (恒温槽) 蓋
- 3: 点火導線
- 4: 温度計
- 5: 内筒 (熱量計槽)
- 6: 外筒 (恒温槽)

図 J.1—標準的方式の恒温槽を備えたボンベ燃焼熱量計

J.6.2.2 熱量計槽 外面がよく研磨された金属製で、水をかくはんしてもボンベ上部の平らな表面が余すところなく水に浸かったままに保持できる量の十分な水を入れられるもの。蓋は、熱量計の水の蒸発を抑制する。ただし槽との熱的接触がよくない場合は、燃焼中に温度追従が遅れ、恒温槽との熱交換が正確に定量できず、燃焼の主要期間が長引くような事態を引き起こす。

J.6.2.3 かくはん機 (スターラー) 一定速度でかくはんできるもの。かくはん機のシャフトは、熱伝導性が低く、恒温槽下部の設置部位が軽量であり、システム内外の熱移動を最小限にするものが望ましい。すなわち、これはかくはん機のシャフトがかくはん機用モータに直結している場合は特に重要である。蓋付熱量計を使用する場合、シャフトのモータ部分は蓋上部に設置する。

水かくはん式熱量計のかくはん速度は十分に大きくし、熱量計の温度が急激に変化するとき、局所的に水温の高い部分が発生しないようにする。通常、かくはん速度は燃焼の主要期間の長さを 10 分又はそれ以下にするのが適切である (附属書 J.A 及び附属書 J.B 参照)。

J.6.2.4 恒温槽（水筒） 熱量計を完全に包み囲み、熱量計と恒温槽との壁との空間の隙間が約 10 mm のもの。

等温操作を目的とする恒温槽の水体積は、外部からの熱の影響をなくすよう十分大きくしなければならない。試験中、温度は±0.1 K 以内又はそれ以上の精度で制御するのが望ましい。ほとんど温度が変化しない静的な恒温槽は、十分な大きさの熱容量をもつものとし、水の温度変化を制限するものでなければならない。この方式の水ジャケット外筒の特性の許容基準は**附属書 J.B** に示す。

注記 1 断熱式金属静的ジャケット外筒の場合、少なくとも 12.5 L の水体積をもつ幅広い環状ジャケットであれば満足する特性が得られる。

注記 2 断熱材料で保護することで断熱壁を形成する熱量計は、静的外筒型熱量計とみなす。

恒温槽（水ジャケット）が熱量計の温度に厳密に従うことが要求される場合、恒温槽は軽量で、投げ込みヒーター式のもの望ましい。試験試料の燃焼後は、熱量計の水温の 0.1 K 以内で恒温槽内の水温が維持されるように、熱エネルギーが供給されなければならない。定常状態（25 °C）のとき、熱量計の温度において計算した平均ドリフトは、0.000 5 K/min を超えてはならない（**J.A.3.2** 参照）。

J.6.2.5 温度測定器 少なくとも 0.001 K の精度で表示でき、2 K～3 K の温度差が 0.002 K 又はそれ以上の精度で読み取れるもの。絶対温度は、熱量測定の基本温度で 0.1 K の単位まで分かるもの。温度測定器は、適用する温度範囲にわたり、温度変化の応答が線形又は線形化されているもの。

従来式の水銀温度計に代わるものとして、白金抵抗温度計、サーミスター、水晶共振型周波数計などがあり、抵抗ブリッジ、ゼロ検出器、振動数計測器又はその他の電子機器類とともに使用することで適切な精度を与える。このタイプの機器の短期間繰り返し精度は、0.001 K 又はそれ以上の精度とする。長時間ドリフトは、6 箇月間、0.05 K 相当の値を超えないようにしなければならない。発熱量測定において、温度出力に線形応答をもつセンサの場合、ドリフトは、非線形センサよりも偏りを生じにくい。

水銀温度計は、**ISO 651**、**ISO 652**、**ISO 1770** 又は **ISO 1771** に適合したものであり、要求される精度で温度を読みとるには、約 5 倍率の拡大レンズが必要である。

水銀のはり付きを防ぐには、機械的振動装置（バイブレーター）で温度計をはじくとよい（**J.8.4** 参照）。これがない場合は、温度を読みとる前に温度計を指ではじくようにする。

J.6.2.6 点火回路

電源は、通降変圧器を通じて、6 V～12 V の交流又は電池からの直流を供給する。通電中には電流が通じていることを示すため、回路にパイロットランプを取り付ける。

手動点火の場合、点火スイッチは、測定者のリスクが回避されるように、ばね式でオープンタイプのものをセットする（**J.8.4** の警告参照）。

J.6.3 るつぼ シリカ製、ニッケルクロム製、白金製又はこれと同等の不活性物質の材料で製作されたもの。

るつぼは、直径が 15 mm～25 mm、平底で深さ約 20 mm のものがよい。シリカ製るつぼは厚さ約 1.5 mm、金属製るつぼは厚さ約 0.5 mm とする。未燃焼炭素による汚損が発生した場合、例えば厚さ 0.25 mm、直径 15 mm、深さ 7 mm の小形軽量の白金製又はニッケルクロム製るつぼを使用するのがよい。

J.6.4 圧力用附属装置

J.6.4.1 圧力調節器 酸素の充填量を調節するもの。

J.6.4.2 圧力計 0.05 MPa の精度でポンベの圧力を示すもの（例えば 0 Mpa～5 MPa）。

J.6.4.3 安全弁又は破裂板 動作圧力 3.5 MPa で、充填ラインに設置し、ポンベの過剰充填を防止するもの。

注記 高圧酸素用の装置には、オイルやグリースを使用しない（仮に必要であれば、装置の取扱説明書に従って、製造元が推奨する高真空グリースを使用する）。液化炭化水素を用いて、圧力計の試験又は校正をしてはならない。

J.6.5 タイマー 分、秒を示すもの。

J.6.6 天びん

J.6.6.1 試料及び導線用天びん 最小目盛が少なくとも 0.1 mg のもの。試料の質量が 0.5 g 程度又はそれ以下の場合には、最小目盛 0.01 mg のものを推奨する（**J.8.2.1** 参照）。

J.6.6.2 熱量計水用天びん 最小目盛が少なくとも 0.5 g のもの（体積を測定して水を熱量計に注入するとき、十分な精度が得られない場合は **J.8.3** を参照）。

J.6.7 恒温槽（任意） 各試験の前に熱量計水をあらかじめ設定した初期温度の約±0.3 K 以内で平衡させるもの。

J.6.8 錠剤成形器（ペレットプレス） 約 10 t の力を油圧又は機械的に加えることができ、直径が約 13 mm で質量が $1.0 \text{ g} \pm 0.2 \text{ g}$ の錠剤状に成形するのに適した型をもつもの。

J.7 試験試料の準備

発熱量測定のためのバイオ燃料試料は、**附属書 B** に従って密封密閉容器又は袋に採取し、**附属書 B** の手順に従って調製した一般分析試料（目開き円孔 1.0 mm のふるいを通したもの）を用いる。一部の固体バイオ燃料には、要求される繰り返し精度と完全燃焼を保証するために、目開き円孔 1.0 mm 未満のふるい（0.5 mm 又は 0.25 mm）が必要となる場合がある。

固体バイオ燃料は低密度のため、錠剤の形状で試験しなければならない。測定試料としては、小さくて割れない試験片を製造するのに適した力でプレスした、質量 $1.0 \pm 0.2 \text{ g}$ の錠剤を用いる。また、試験は、燃焼バッグ又はカプセル内に詰めた粉末状のものでも行うことができる。

一般分析試料は、十分に混合し、試験室内水分と適切な平衡状態にななければならない。試料含水率は、発熱量測定と同時に測定するか、小さくて密閉性のよい容器に保存してから水分を測定することで、測定試料の適切な水分補正を行う。

一般分析試料の含水率 M_{ad} の測定は、**附属書 F** による。

通常発熱量測定のプロフローチャートは、**附属書 J.H** に示す。

J.8. 熱量測定手順

J.8.1 一般

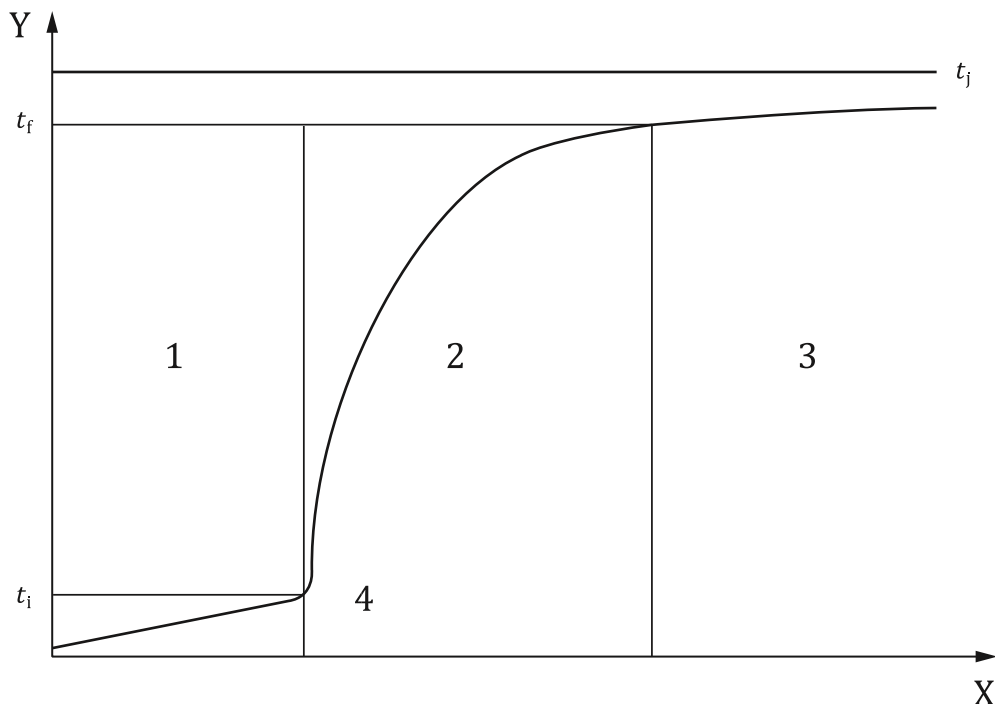
発熱量の測定は 2 種類の試験からなる。すなわち同じ規定条件下における校正物質（安息香酸）の燃焼試験とバイオ燃料の燃焼試験である。2 種類の発熱量測定試験の手順は本質的に同じである。実際、同じ操作を行うのは、例えば温度上昇補正 θ を推定する際に考慮できないコントロール不可能な熱的損失によって生じる系統誤差を適切に相殺

するための要求事項である。

この試験は、(燃焼ボンベ内の高圧酸素気中で) 燃焼反応を行い、規定した燃焼生成物を定量的に得ること及び全試験過程で生じる温度変化を測定することからなる。

温度上昇補正 θ の計算に必要な温度測定は、**図 J.2** に概略を示すように、燃焼前、燃焼中 (=反応) 及び燃焼後にわたって行う。断熱熱量計の場合、通常、燃焼前後は、初期 (点火時) の温度と最終温度を決めるのに必要な長さの時間のみ測定すればよい (**附属書 J.A** 参照)。等温壁型熱量計 (等温ジャケット) 及び静的外筒 (静的ジャケット) 型熱量計の場合、燃焼前後は、熱量計の熱交換特性を明らかにし、燃焼中における熱量計と恒温槽との熱交換に関して適切な補正をする必要がある。したがって、燃焼前後は断熱熱量計より長くする必要がある (**附属書 J.B** 参照)。

試験中は、かくはん動力を一定に保持して、かくはん速度を一定にしておく必要がある。過度のかくはん速度は、かくはん動力の好ましくない増加を引き起こし、結果的に一定に保つことが困難になる。不安定なかくはんは、短時間にかくはん動力の著しい変動を生じやすくなる。



記号説明

- X: 時間
- Y: 温度
- t_f : 主要期間 (燃焼中) の最終温度
- t_i : 点火温度
- t_j : ジャケット温度
- 1: 燃焼前
- 2: 主要期間 (燃焼中)
- 3: 燃焼後
- 4: 点火

図 J.2—温度上昇—時間曲線 (等温壁式熱量計)

燃焼中、燃焼ボンベ頭部はボンベの他の部分よりもかなり熱いので、温度が急速に上昇する間は、熱量計水中の温度上昇の勾配が緩やかとなるように、燃焼ボンベ頭部の上部の水は十分にかくはんすることが重要である。アネロイド方式の場合、どの程度局所的な高温部が発生するかは設計による (附属書 J.C 参照)。

特定のバイオ燃料は、著しい未燃焼試料又は“煤 (すす)”を含む難燃性の残さが残ることがある。こうした試料には既知量の助燃剤 (例えば、安息香酸、n-ドデカン又はパラフィン油) を加えたり、袋又はカプセル、コットンヒューズを使用したり、ボンベから蒸留水を除去したり、又は低圧力の酸素を使用することによって、多くの場合、未燃焼物のない燃焼が可能となる。

助燃剤は、化学的に安定で組成及び純度が既知のものであり、蒸気圧が低く、燃焼熱が十分に確認されたものでなければならない。助燃剤の燃焼熱は、試験試料の 0.10 % 以内であることが望ましい。使用量は、試料を完全燃焼するのに必要な最小量にとどめる。その発熱量は、実験において全燃焼熱の 1/2 を超えてはならない。助燃剤に対する試料の最適比率は、燃料試料の特性に依存し、実験によって決定する必要がある。

補助材料の質量は、その寄与が正確に考慮されるように、できるだけ正確に決定されなければならない。これは炭化水素油の燃焼比エネルギーがバイオ燃料よりかなり高いために炭化水素油が使用される場合に特に重要である。

J.8.2 測定のためのボンベの準備

J.8.2.1 一般的な手順

るつぼに入れる測定試料を、錠剤又は燃焼バッグ又はカプセルに封入した状態で、0.01 %以上の精度ではかりとる。つまり1gの測定試料（J.9.2及びJ.10.2参照）に対して、0.1mgの単位まではかりとる。燃焼用導火線及び点火線は、試料と同等の精度ではかりとり、全ての試験において、その質量は許容精度内で同一に保持する（J.9.4及びJ.9.6.1参照）。

点火線を燃焼ポンベの電極間に緩みなくしっかりと固定する。燃焼ポンベの点火回路の抵抗をチェックする。通常のポンベでは、ポンベ頭部の外部コネクタ間、又は絶縁された電極コネクタとポンベ頭部間の抵抗は、5Ω～10Ωを超えてはならない。

導火線を点火線に結び付けるか、又はしっかりと接続させ、るつぼを支持台に置き、導火線を試料錠剤又はカプセルに接触させる。燃焼ポンベ内のるつぼの位置が周囲のポンベ壁に対して対称であることを確認する。

点火線が可燃性かつ電気伝導性である場合、代替の手順にしてもよい。オープンループを形成するのに十分長い点火線を電極に結び付ける。るつぼを取り付けた後、ループを試料錠剤又はカプセルに接触させる（点火線と試料錠剤の間に少し距離をおいたほうが、点火操作がうまくコントロールできる場合がある。）。特に、金属製のるつぼを使用するときは、点火回路が短絡する原因となるため、点火線とるつぼが接触しないように注意が必要である。特殊な導火線はこれらの条件では不要である。燃焼ポンベの点火回路の抵抗は僅かしか増加しない。燃焼ポンベの準備の詳細については、製造業者の指示書も参照すること。

燃焼ポンベに規定量の蒸留水を入れる。その量は、校正と測定の両方において常に正確に同じ量でなければならない（J.9.2.1とJ.9.2.2参照）。バイオ燃料では通常1.0 mL±0.1 mLの蒸留水を燃焼ポンベに加える。バイオ燃料（及び熱量計）によっては、燃焼ポンベから蒸留水を抜くか、助燃剤を使用することによって、完全燃焼を達成できる。幾つかのケースにおいては、ガス状燃焼物が全て吸収されるため、大量の蒸留水（例えば、5 mL）を使用してもよい。

燃焼ポンベを組み立てて、最初に空気を置換せずに約3.0 MPa±0.2 MPaの圧力で酸素をゆっくり充填する、又は酸素を約30秒間燃焼ポンベ（出口弁を開いた状態で行う。製造元の説明書参照）に流し、その後バルブをゆっくりと閉じ、ポンベに3.0 MPa±0.2 MPaの圧力で充填する。この操作は校正と測定の両方において、同じ手順を用いる。不注意にも、3.3 MPa以上の酸素を充填した場合は、試験を中止して、やり直す。

警告 充填中は燃焼ポンベに触れないこと。

以上の準備の後、燃焼ポンベを熱量計に取り付ける。

J.8.2.2 助燃剤の使用

液体助燃剤 錠剤の質量を測定した後、るつぼ内の錠剤に液体補助剤を滴下し（液体を吸収させる。）、添加量を正確に測定する。

固体助燃剤 燃焼バッグ又はカプセルのない固体助燃剤（安息香酸推奨）の使用は推奨しない（試料を錠剤状に成形する前に試料と助燃剤を均質に混合できないため）。

燃焼バッグ又はカプセル 可燃のるつぼで発熱量が既知のもの（ゼラチン、アセトブチレート又はポリエチレン）は製造業者の指示に従って、助燃剤として使用できる（例えば、安息香酸とともに。）。それらは封入前に正確に質量を測定する（J.8.1参照）。安息香酸のような助燃剤は、試験前にバッグ又はカプセル内で試料と入念に混合する。

J.8.3 熱量計の組み立て

熱量計水は水温を設定した初期温度 ± 0.3 K 以内に保ち、必要量を熱量計槽に注ぐ。熱量計中の水量は、全ての試験において 0.5 g 以内又はそれ以上の精度で等しくなるようにする (J.9.6.1 参照)。熱量計槽は恒温槽に入れる前に、その外面が乾いて清潔であることを確認する。熱量計槽を恒温槽に入れた後 (正確な量の水を含む。)、熱量計槽内に燃焼ポンベを取りつける。

代替法として全熱量計の質量一定の基準で発熱量の測定を行うことも可能である (J.9.6.2 参照)。この場合、燃焼ポンベを熱量計槽内に取り付けてから水の質量を測定する。この場合、組み立てられた燃焼ポンベ、熱量計水及び熱量計槽を合わせた全量の変化は、全ての試験を通して 0.5 g 以内かそれ以上の精度でなければならない。

組み立てられた熱量計は、燃焼ポンベの頭部と蓋の平らな上面を覆うために十分な水を含んでいなければならない。
注記 有効熱容量が 10 kJ/K オーダーの場合、水の質量は 0.5 g 以内で測定する。

燃焼ポンベの頭部が水で覆われたらすぐに、燃焼ポンベのガス漏れを点検する。ガス弁が完全に水没していない場合は、開口部を露出して、少量の水を入れて漏れないか点検する。点火回路のリード線を接続し、温度計を取り付ける。

警告 燃焼ポンベからガスが漏れる場合は、試験を中止し、漏れの原因を取り除き、再度実施する。ガス漏れは危険であると同時に必ず誤差の原因となる。

冷却水、温度調節器、かくはん器などは、装置のマニュアルに記載されているように動作を確認し調整する。熱量計かくはん機が正しく機能することを確認する。熱量計のタイプに関係なく、恒温槽又はジャケット内が定常状態になるまで、通常約 5 分かかる。定常状態に達したかどうかの判断基準は、熱量計の操作原理に依存する (附属書 J.A 及び附属書 J.B 参照)。

J.8.4 燃焼反応及び温度測定

熱量計が定常状態に達したらすぐに、0.001 K 又はそれ以上の精度で温度を読み取り始める。燃焼前のドリフト速度の確認、又は断熱計が適切に機能しているかの確認には、1 分間隔での読み取りで十分である。温度測定にガラス水銀温度計を使用する場合は、読みとる約 10 秒前に温度計を軽くたたいてから読み取り、視差による誤差を避けるように注意する。

燃焼前の終わりに、初期温度 t_i が確認されたら、導線に点火して燃焼を開始する。導線を点火するまでスイッチを閉じたままにしておく。通常、電流は、導線が燃焼を開始するか又は部分的に溶融し始めると、自動的に遮断される。燃焼ポンベの点火回路の抵抗が通常の低い値に維持されている限り、反応を開始するのに必要な電気エネルギーは非常に小さいので、それを改めて測定して計算する必要はない。

警告 点火時及びその後 20 秒間は体のいかなる部分も熱量計の上に伸ばしてはいけない。

1 分間隔で温度の読み取りを続ける。 t_i に対応する時間は、主要期間の開始時間を示す。試料点火が開始された後の最初の数分間に温度が急上昇しているときは、0.02 K の単位まで読みとることが適切である。主な燃焼期間の開始後 5 分以内に、可能な限り早く、温度を 0.001 K 又はそれ以上の精度で読み取りを再開する。燃焼前、燃焼中及び燃焼後の長さの基準、必要とされる温度の読み取りの回数は附属書 J.A 及び附属書 J.B に示す。

J.8.5 燃焼生成物の分析

燃焼後の最終時点で、必要な温度の読み取りが全て完了している場合、熱量計から燃焼ポンベを取り出し、圧力をゆっくりと放出し (製造業者のマニュアルに従うこと)、燃焼ポンベを解体する。燃焼ポンベ、ろつぼ及び固体残さ物の内部を慎重に調べ、不完全燃焼の兆候がないか確認する。燃焼しなかった試料や煤 (すす) の堆積物が見える場合は、試験を破棄する。点火線から未燃焼部分を取り外し、確認する。

注記 不完全燃焼の場合は、ポンベガス中に一酸化炭素が存在する結果となる。適切な検出管を通して、ガスをゆっくり放出すれば、一酸化炭素の有無が明らかになり、濃度が分かる。300 mL ポンベ燃焼ガス中の 0.1

mL/L の一酸化炭素は約 10 J の誤差に相当する。

ポンベの内容物を蒸留水でビーカー中に洗い出す。ポンベ頭部の下側、電極及びびるつぼの外側も洗浄する。

校正試験の場合は、混合したポンベ洗浄液について ISO 10304-1 に記載されているようにイオンクロマトグラフ法で硝酸塩を分析する。又は混合したポンベ洗浄液を約 50 mL に希釈し、水酸化ナトリウム溶液 J.5.4.3 を用いて約 pH 5.5 を終点として、もしくはろ過したメチルオレンジ溶液 J.5.4.5 を指示薬として滴定することによって硝酸を定量する。

硫黄及び硝酸の補正を燃焼過程で形成された実際の量に基づいて行う場合、燃料燃焼からのポンベ洗浄液は、次の三つ [方法 a)~c)] の手順、又は同等の方法によって分析する。バイオ燃料の硫黄分及び硝酸の補正值が分かっている場合、ポンベ内の最終的な液体生成物の分析は省略することができる (J.10.1 参照)。

- ISO 10304-1 のようにイオンクロマトグラフ法で生成した窒素と硫酸（それぞれ硝酸塩及び硫酸塩として生成される。）を測定する。
- 集めたポンベ洗浄液を約 100 mL に希釈する。二酸化炭素を排出するために洗浄液を沸騰させ、熱いうちに、フェノールフタレイン溶液 J.5.4.6 を指示薬として用い、水酸化バリウム溶液 J.5.4.1 で滴定する。20.0 mL の炭酸ナトリウム溶液 J.5.4.2 を加え、温かい溶液を濾過し、沈殿物を蒸留水で洗浄する。濾液が冷却後、フェノールフタレインの色の変化を無視して、ろ過したメチルオレンジ溶液 J.5.4.5 を指示薬として使用して、塩酸溶液 J.5.4.4 で滴定する。
- バイオ燃料の硫黄含有量が分かっている場合は、沸騰したポンベ洗浄液を熱いうちに水酸化ナトリウム溶液 J.5.4.3 とフェノールフタレイン J.5.4.6 を用いて滴定してもよい。

J.8.6 温度上昇の補正值, θ

J.8.6.1 温度上昇の観測

主要期間の終了温度を t_f 初期又は点火温度を t_i とすると、観測される温度上昇は $t_f - t_i$ と表される。

J.8.6.2 等温壁式熱量計及び静的ジャケット式熱量計

燃焼ポンベ内の過程で生じた温度上昇に加えて、観測される温度上昇は、熱量計と恒温槽との間の熱交換及びかくはん力からの寄与を含む。熱交換に関する補正熱は、いわゆる熱漏れ補正 Δt_{ex} で表され、これはかくはん力からの寄与を含んでいる [式(J.1)]。

$$t_f - t_i = \theta + \Delta t_{ex} \quad \dots\dots\dots(J.1)$$

したがって、式(J.2)

$$\theta = (t_f - t_i) - \Delta t_{ex} \quad \dots\dots\dots(J.2)$$

Δt_{ex} を求めるには様々な方法がある。最も一般的に用いられている手順はルノー—ファウンドラー(Regnault-Pfaundler)とディキンソン(Dickinson)外挿法である。

注記 ルノー—ファウンドラー法は、異なる種類の試料の時間 - 温度関係の変化を自動的に考慮しているため、二つの方法の中でより信頼性が高い。

Δt_{ex} の数値評価の詳細な説明と、等温壁式熱量計及び静的ジャケット式熱量計の補正温度上昇 θ は、附属書 J.B に示す。 Δt_{ex} の補正式は、式(J.3)及び(J.4)のとおりである。

Regnault-Pfaundler 法 (J.B.5.2 参照)

$$\Delta t_{ex} = (\tau_f - \tau_i) \times g_f + \frac{g_i - g_f}{t_{mf} - t_{mi}} \times \left[n \times t_{mf} - \frac{(t_i + t_f)}{2} - \sum_{k=1}^{k=n-1} t_k \right] \dots\dots\dots(J.3)$$

- ここで、
- g_i : 燃焼前（初期期間）における温度上昇速度（K/分）
 - g_f : 燃焼後（最終期間）における温度上昇速度（K/分）
 - t_{mi} : 燃焼前の平均温度（°C）
 - t_{mf} : 燃焼後の平均温度（°C）
 - t_i : (= t_0) 主要期間の開始時（点火時点）の温度（°C）
 - t_f : (= t_n) 主要期間の終了時の温度（°C）
 - t_k : 主要期間（ t_i は主要期間の開始から1分後の温度であり、 $t_n = t_f$ ）の間に1分間隔で読み取った一連の温度（°C）
 - τ_i : 主要期間の開始（点火）時の時間（分）
 - τ_f : 主要期間の終了時の時間（分）
 - n : 主要期間の1分間隔の区間数

ディキンソン外挿法（J.B.5.3 参照）

$$t_{ex} = g_i(\tau_x - \tau_i) + g_f(\tau_f - \tau_x) \dots\dots\dots(J.4)$$

- ここで、
- τ_x : 温度変化($t_x - t_i$)が観測された温度上昇($t_f - t_i$)の0.6倍となった時間（分）
 - g_i 及び g_f : τ_i 及び τ_f における温度上昇速度（K/分）、ルノー—ファウンダー法と同様に計算する

温度は任意の単位で表現してよい（J.9.6.1 参照）。

J.8.6.3 断熱熱量計

断熱システムでは、熱交換は定義上無視する。しかしながら、通常、かくはん力は断熱制御系の温度で相殺されて、補正が保証されている（附属書 J.A 参照）。補正温度上昇 θ は式(J.5)となる。

$$\theta = t_f - t_i \dots\dots\dots(J.5)$$

そうでなければ、かくはん動力は、試験を通して一定の温度ドリフトとして現れ、容易に補正されるが、温度観測にかかる全期間が長引く可能性がある。

断熱熱量計の補正温度上昇 θ の数値評価の詳細な手順は、附属書 J.A に示す。

J.8.6.4 温度計の補正

ガラス水銀温度計を使用する場合は、温度計の証明書に規定されているように、観測された初期温度 t_i と最終温度 t_f を補正しなければならない。

J.8.7 基準温度

燃焼終了時の温度 t_f は個々の実験の基準温度とする。

J.9 校正

J.9.1 原理

規定条件下での認証安息香酸の燃焼で、ガス状の二酸化炭素及び液体の水へ変化することによって、熱量計の温度変化をもたらす、定義されたエネルギー単位に記述できる。標準的な燃焼方式の熱量計は、質量（熱容量）、構造及び熱交換面に関して長期間にわたって変化しないように維持することができる。これによって、別途一連の測定操作として計器校正が可能になり、熱量計の有効熱容量 ϵ を決定できる。

この校正定数 ϵ は、僅かな修理又はシステム内の他の変更が正確に考慮される限り、時間の経過とともに大きく変化しない。しかし、完全自動化された熱量計の一部は物理的にあまり定義されていないため、頻繁に校正が必要となる。毎日校正が必要な装置もある。

系統誤差は、例えば、反応期間中の熱量計水の蒸発、種々の経路を通じての制御不能な熱交換又は断熱温度制御システムにおける不具合及び応答の遅れから生じることがある。このタイプの誤差が解消できるかは、熱量計の時間-温度及び熱量計の全温度変化が、校正試験と燃料試料燃焼試験間で類似しているかによる。校正試験で使用する安息香酸の質量を系統的に変化させることは、特定の熱量計システムの“類似性”の要件を確立するのに便利な方法である（J.9.3 参照）。

J.9.2 校正用物質

J.9.2.1 認証条件

安息香酸の燃焼熱に関する認証値は、試料の質量と初期水分がそれぞれボンベの内体積に対し 3 g/L 酸素の初期圧力が 3.0 MPa であり、基準温度 25 °C であるプロセスをいう。燃焼生成物はガス状二酸化炭素、液体の水及び水溶液に平衡状態で溶解している二酸化炭素と定義する。生成した硝酸は分解する過程のエネルギーによって補正する。ここでは硝酸は分解されて液体の水とガス状窒素と酸素となる。異なる条件で校正を行う場合は、認証値を調整する必要がある。そのような差異を補正する数値式は認証書に記載されている。

J.9.2.2 校正条件

校正条件は、その後の燃料測定に関する熱量測定全体を決定する。約 300 mL の内体積をもつボンベについては、校正物質 1 g と水 1 mL を使用する（J.8.2.1 参照）。体積が 200 mL に近いボンベの場合、0.6 g の安息香酸が好ましく、それに応じて水の量を減らすことが望ましい（校正と測定の両方）。

注記 1 標準的な安息香酸の認証書から引用された認証条件からの変動に対する補正值（安息香酸 1 g 当たり）は、初期圧力、測定試料の質量、水の質量及び試験の基準温度について、それぞれ 5 J/MPa, 1.1 J/g·Pa, 0.8 J/g·Pa² 及び 1.2 J/K である。

注記 2 酸素の初期圧力及び基準温度がそれぞれ 3.0 ± 0.3 MPa 及び 25 °C ± 2 °C 以内に維持される限り、圧力及び温度によって引き起こされる認証値からのずれは ± 3 J/g 以内であり、補正を考慮する必要はない。

注記 3 認定条件からの最も大きなずれは、通常、多量の水、例えば校正物質 1 g 当たり 5 mL を使用することである。300 mL のボンベの場合、11 J/g の認証値の増加を引き起こす。1.0 g の安息香酸と 5.0 mL の水を 200 mL ボンベで使用する場合、認証値は 20 J/g 増加する。この変化は、大部分がボンベ液に溶解する二酸化炭素の割合の増加によって引き起こされる。水を使用しない場合、認証値は 2 J/g 減少する。

注記 4 アネロイド式熱量計のように総熱容量が小さい場合、温度の総変化を小さくするため、試料質量を減らさなければならない（附属書 J.C 参照）。

J.9.3 有効熱容量 ϵ の有効範囲

有効熱容量について得られた値を大きく変えずに、校正量を少なくとも ± 25 % 変化させることが可能であるべきである。そうでない場合、定数 ϵ の操作限界値は、測定された全温度上昇から定義する。測定されるバイオ燃料の試料質量を調整することによって、その後の全ての発熱量の測定値はこの温度上昇限度内に維持されなければならない。

使用する校正物質の質量に対する ε 値のプロットは、特定の熱量計の有効熱容量に有意な傾向があるかどうか分かる。この試験では、校正物質の質量を 0.7 g～1.3 g、又は同等の相対量で変化させ、最低 8 回の試験を実施すべきである。ポンベの初期水量を変える必要はない。

例えば 1.0 g の試料の燃焼によって既に校正されたシステムをチェックする便利な方法は、安息香酸を未知のものとして使用することである。0.7 g 及び 1.3 g の試料質量それぞれについて、3 回測定した平均値を認証値と比較する。これは、通常、有効熱容量が生成される熱量の範囲に対して一定であるかどうかを確認するのに十分である。試料量が多くなると ε 値が大きくなることと同等に、偏差は試料量が多くなるほど発熱量の低い方向になると一般に予想される。試験物質として安息香酸を使用することは、特に高度に自動化されたシステムの性能をチェックするのに有用である。

ある証明された（妥当性が確認された）有効熱容量 ε 値の要求範囲は、通常、燃料の発熱量の全変動に依存している。例えば、観測される温度上昇の $\pm 30\%$ の変動に対して $\pm 0.3\%$ の変動のような、 ε 値の緩やかな変動傾向は、ある定義した範囲で ε を $(t_f - t_i)$ の関数として表すことによって補償される。非線形の温度センサを用いるときは、 t_f 又は t_i の変化について厳密な許容基準が与えられれば、 ε 値は、同様に $(t_f - t_i)$ の一次関数として表すことができる。

ε 値のある一定値からの偏りは、熱量計の構造的設計及び装置の温度制御の欠陥から引き起こされる。装置を更新したとき、大きな修理を行ったとき、又は別の場所に移動したとき、更に温度制御システムを変更したときには、 ε 値が与えられた校正条件からどの程度の範囲で適用できるかを検討することが必要である。断熱システムではよりいっそう頻繁に定期検査することが必要な場合がある（附属書 J.A 参照）。自動式熱量計では、規定されているように試料質量を変えて、校正を必要とするものがある（附属書 J.C 参照）。

J.9.4 導火線の燃焼熱及び酸の生成熱

安息香酸の燃焼熱に加えて、導火線の燃焼熱及び硝酸の生成熱（空気中の窒素に起因するもの。）による寄与がある。導火線からの寄与分は、用いた質量とその燃焼熱から導き出される。未反応の導火線も考慮する必要がある、すなわち、初期量から差し引かなければならない。

硝酸の生成量は試験終了時のポンベ溶液にて、例えば酸塩基滴定によって決定される（J.8.5 参照）。

ほとんどの熱量計では、導火線からの寄与は全ての試験（燃料及び校正）においてほぼ等しく保たれ、その結果一定の値が割り当てられる。ポンベの構造が決まれば、校正試験で生成する硝酸の量は、燃焼される安息香酸の量にほぼ比例する。

J.9.5 校正手順

通常の前校正では、5 回安息香酸を完全燃焼しなければならない。試料は錠剤状に成形して燃焼させる（J.5.5 参照）。これは J.8 に規定している熱量測定操作に従って行う。試料の量及び燃焼ポンベの初期水量は、J.9.2.2 による。安息香酸は軽量のるつぽを使用して燃焼するのがよい。初期温度は試験の基準温度（ t_f として定義、J.8.7 参照）が、目的とする温度範囲に収まるように設定することが望ましい。

酸素圧力、ポンベの水量、基準温度、燃焼前、主要期間、燃焼後などに関する校正試験計画は、引き続き行う燃料試験の詳細な操作を明確に決める。

熱量計槽の有効熱容量 ε 値が要求される操作範囲にわたって一定とはみなせず、 $(t_f - t_i)$ の関数として表示する必要があるときは（J.9.3 参照）、校正試験の回数は 8 回又はそれ以上の回数としなければならない。個々の試験における試料の質量は、目的とする操作範囲にわたる温度変化が得られ、 ε と $(t_f - t_i)$ との関係を決める勾配の値が決まるように選定する。

J.9.6 個々の試験の有効熱容量の計算

J.9.6.1 熱量計水質量一定基準

熱量計水の量が全ての試験において等しく保たれるシステムの場合、 ε は、式(J.6)を使用して計算する。

$$\varepsilon = \frac{m_{ba} \times q_{V,ba} + Q_{fuse} + Q_{ign} + Q_N}{\theta} \dots\dots\dots(J.6)$$

ここで、
 m_{ba} : 安息香酸 (J.5.5) の質量 (g)
 $q_{V,ba}$: 安息香酸の定容総発熱量の認証値 (J/g) (J.9.2.1 参照)
 Q_{fuse} : 導火線の燃焼熱の寄与 (J)
 Q_{ign} : 点火線の酸化熱の寄与 (J)
 Q_N : 硝酸生成熱 (液体水及びガス状窒素及び酸素によるもの。) の寄与 (J) (J.8.5 及び J.9.2.1 参照)
 θ : 補正温度上昇, K 又は任意の単位で表される (J.3.6 及び J.8.6 参照)

注記 ε は通常 J/K で表される。 θ を任意の単位で表すときは、 ε はもちろん、この任意の単位当たりの J で表現する。例えば J/Ω。

綿導火線の燃焼熱からの寄与は 17 500 J/g であり、ニッケルクロム線からの寄与は 6 000 J/g である。白金線は溶けて固化するので、正味発熱量には寄与しない。

全ての試験で $Q_{fuse} + Q_{ign}$ の和が数ジュール以内でほぼ同じであれば、一定値を割り当てることができる。それ自体が小さくなく、 θ の変動が ±20% 未満でない限り、 $Q_{fuse} + Q_{ign}$ を ε の値に組み込むことは一般的に推奨しない。

液体の水並びにガス状の窒素及び酸素から生成する硝酸生成熱の寄与は 60 J/mmol である。

Q_N (J) はイオンクロマトグラフ法によって導出した含硝酸塩量 $w(\text{NO}_3)$ (mg) から式(J.7)を用いて計算する。

$$Q_N = 0.97 \times w(\text{NO}_3) \dots\dots\dots(J.7)$$

又は $Q_N = 6.0 \times \text{mL}$ の式を用いて、式中の mL に 0.1 mol/L NaOH 溶液の滴定結果 (単位 mL) を代入して計算する (J.8.5 参照)。

J.9.6.2 熱量計全質量一定基準

ボンベと水で構成される熱量計にて、水が常に同じ全質量をもつ系で操作されるとき、熱量計槽中の水量変化は僅かであり、変化は主として使用するつぼの質量に依存する。したがって、式(J.8)によって与えられるように、ボンベ内にあるつぼを有さない仮想熱量計の有効熱容量として ε_0 を定義すると便利である。

$$\varepsilon_0 = \varepsilon + m_{cr} \times c_{p, aq} \dots\dots\dots(J.8)$$

ここで、
 ε : J.9.6.1 で定義した ε に等しい
 m_{cr} : 校正試験で用いたつぼの質量 (g) (以下を参照)
 $c_{p, aq}$: 水の比熱容量 (J/(g·K), 25 °C では、4.18 J/(g·K) に等しい。)
 ε の単位は J/K

“任意の温度の単位”を使用する場合、 $c_{p, aq}$ の値はそれに応じて調整しなければならない。ケルビン単位と用いる単位との間の関係は、この目的のために ±10% 以内の精度で分かっていればよい。

注記 ε_0 の式では、第 2 項は次の式から得られる。

$$m_{cr} \times (c_{p, aq} - c_{p, cr}) + m_{sample} \times (c_{p, aq} - c_{p, sample})$$

この式の第2項の部分は、その値が校正と燃料試験との間で大きく変化しないので、精度を損なうことなく ε_0 に組み込むことができる。この場合、式(J.9)のようになる。

$$m_{cr} \times (c_{p, aq} - c_{p, cr}) \dots\dots\dots(J.9)$$

これは、ほとんどの場合、 ε_0 に関する式(J.9)は、 $m_{cr} \times c_{p, aq}$ に単純化することができる。しかしながら、多種多様なつぼを使用する場合、つぼの熱容量を考慮しなければならない場合がある。例えば、校正試験に10gの白金のつぼを使用し、燃料燃焼に10gの石英のつぼを使用する場合、 $c_{p, cr}$ を考慮しない場合には6 J/Kの誤差が生じ、3 Kの温度上昇に対しては18 Jの誤差に相当する。補正式は式(J.10)のとおりである。

$$\varepsilon_0 = \varepsilon + m_{cr} \times (c_{p, aq} - c_{p, cr}) \dots\dots\dots(J.10)$$

白金、石英及びビスチールの比熱容量は、それぞれ0.133 J/(g·K)、0.74 J/(g·K)及び0.45 J/(g·K)である。

J.9.7 有効熱容量 ε の平均値の精度

J.9.7.1 ε の定数値

個々の校正実験の結果 ε (J.9.6.1 参照) 又は ε_0 (J.9.6.2 参照) から算術平均 $\varepsilon_{(n)}$ 及び標準偏差をそれぞれ計算する。標準偏差は0.20%を超えてはならない。一連の校正による全ての結果は、計算に含めなければならない。不完全燃焼の形跡を示す実験のみは廃棄してもよい。

要求精度が満たされている場合、算術平均 $\varepsilon_{(n)}$ 又は $\varepsilon_{0(n)}$ は、熱量計の有効熱容量の値とみなす。

要求精度が満たされない場合は、不満足な結果の原因を特定し修正した上で、新しい一連の校正実験を実施しなければならない。

J.9.7.2 観測された温度上昇と ε の関係

ε を一定と見なすことができない場合は、明確にするために、 ε (J.9.6.1 参照) 又は ε_0 (J.9.6.2 参照) の個々の値のリストと、これに対応する温度上昇($t_f - t_i$)の観測値、すなわち t のリストを作成する。独立変数として t を用いた直線回帰によって直線に当てはめる。さらに式(J.11)に示す係数 a 、 b を算出する。

$$\hat{\varepsilon} = a + b \times \Delta t \dots\dots\dots(J.11)$$

直線についての分散 s^2 の推定値も計算する。便宜上、 Δt の代わりに θ を使用してもよい。

標準偏差 s は0.20%を超えてはならない。不完全燃焼の形跡をもつ実験の結果のみ破棄してよい。

要求精度が満たされていれば、上記で定義した $\hat{\varepsilon}$ は、燃料の発熱量の計算に使用される熱量計の有効熱容量の値とみなす。観測される温度上昇に関しては、有効な操作範囲は明確に規定しなければならない。

要求精度が満たされない場合は、不満足な結果の原因を特定し修正した上で、新しい一連の校正実験を実施しなければならない。

J.9.8 有効熱容量の再測定

システムの重要な部分に変更された場合、平均有効熱容量を再決定しなければならない (J.9.3 参照)。また、6 箇月以内の間隔で再決定することを推奨すべきである。

注記 特に、新しいシステムでは、試験物質として安息香酸を使用して数箇月ごとに校正を定期的に行うことを推奨する (J.9.3 参照)。

システムの変更がない場合、 ε の新しい平均値は、以前の値の 0.25 % 以内でなければならない。差が 0.25 % より大きい場合は、実験手順を検討し、問題の原因を特定して対処する。

J.10 総発熱量

J.10.1 一般

バイオ燃料燃焼の熱量測定条件は、校正実験の熱量測定条件と一致しなければならない (J.8.2.1, J.9.2.2 及び J.9.5 参照)。十分な管理下での熱量測定手順によって、バイオ燃料の完全燃焼を確認することは、最も重要な課題である。

幾つかのバイオ燃料は、ボンベで完全に燃焼するのが難しいので、助燃剤で燃焼させたり、燃焼バッグやカプセルを使用して燃焼エネルギーを十分に高めたり、ボンベの蒸留水を省いたり (J.7 及び J.8.2 参照)、又は酸素圧を低下させることが必要となる場合もある。

硫酸及び硝酸のボンベ洗浄液は、J.8.5 に記載されている手順を用いて分析する。又は硝酸の定数 (次参照) は、硫酸の測定値、標準値又は初期値とともに補正するために使用する (J.10.3.2 及び J.E.4 参照)。

硝酸生成は、燃焼温度に大きく依存し、試料の窒素含有量によって大きく影響される。硝酸の補正は、通常、燃料及び安息香酸の燃焼に対してそれぞれ異なり、異なる種類のバイオ燃料についても著しく変化し得る。

硝酸の補正のばらつきは、補正の必要性の有無が微妙な低い窒素含有量のバイオ燃料に起因する可能性がある。硫酸含有量が試料について別個に測定される場合、硝酸補正には一定のグラム単位の値が割り当てられてもよい。そのためには同様の手法を校正実験に採用しなければならない。

J.10.2 燃焼

2 回の燃焼試験を行わなければならない。代表的試料を分析試料から採取し (J.7 参照)、錠剤状に成形するか、カプセルを使用する。燃焼した試料の質量 (又は助燃剤を加えた試料、又はカプセルに入れた試料) は、観測された温度上昇が校正試験の範囲内であるようにする。J.8.2.1 から J.8.6 に記載されている熱量測定手順は、校正試験 (J.9.2.2 参照) と同じ測定条件で行う。

通常、約 1 g がバイオ燃料試料量として適切である。観測された温度上昇が ε の有効範囲外にある場合、バイオ燃料の試料サイズが有効温度上昇範囲に適合するように調整するか、 ε の範囲を広げて校正試験を行って確認しなければならない (J.9.3 参照)。

J.10.3 総発熱量の計算

J.10.3.1 一般

全ボンベ操作のエネルギー変化は、有効熱容量 ε に補正された温度上昇 θ を乗じることによって求められる。バイオ燃料試料の燃焼エネルギーを導出するには、 $\varepsilon \times \theta$ (J.9.4 参照) から、付随反応からのエネルギー寄与分全てを差し

引かねばならない。助燃剤を使用した場合、その寄与分は通常、付随反応の最大を占めるので、正確に考慮されなければならない。

さらに、試料中の硫黄は、ボンベ中に定量的に硫酸を生成するが、燃料の発熱量を求めるのに必要な硫黄の状態は、ガス状の二酸化硫黄である (J.4.1 参照)。これは一定体積で、水溶液の硫酸をガス状の二酸化硫黄と酸素と液体の水に分解する条件によって計算できる。

バイオ燃料に対して求めた発熱量は、定容総発熱量である。

J.10.3.2 熱量計水質量一定基準

式(J.12)に代入することによって、個々の試験からの定容総発熱量を計算する。

$$q_{V,gr} = \frac{\varepsilon_{(n)} \times \theta - Q_{fuse} - Q_{ign} - Q_N - m_2 \times q_{V,2} - Q_S}{m_1} \dots\dots\dots(J.12)$$

ここで、

- $q_{V,gr}$: 分析した燃料の定容総発熱量 (J/g)
- $\varepsilon_{(n)}$: 校正において測定した熱量計の有効熱容量の平均値 (J.9.6.1 の注記を参照)。JK, あるいは J/任意単位 (J.9.6.1 参照)
- Q_S : 硫酸水溶液中の硫黄を気体状二酸化硫黄にするための補正 (J)
- m_1 : 燃料試料の質量 (g)
- m_2 : 助燃剤の質量 (g) (該当する場合)
- $q_{V,2}$: 助燃剤の定容総発熱量 (J/g) (該当する場合)

$\theta, Q_{fuse}, Q_{ign}$ 及び Q_N : J.9.6.1 で定義されている

注記 m_2 に浮力補正が適用されていない場合、 $q_{V,2}$ が“空気中ではかった 1 g 当たり”に対して有効であるように注意する必要がある。

ヒューズ、点火線及び硝酸生成からの寄与を計算するために必要なエネルギー量は J.9.6.1 に示されている。水及び幾つかの一般的な有機材料に対する比熱容量は J.9.6.2 に示されている。

硫酸が液体の水並びにガス状の二酸化硫黄及び酸素に分解する反応を考慮するために、補正は 302 J/mmol であり、硫黄の 9.41 J/mg に相当する。これは式(J.13)に示すように、分析試料中の硫黄 1%に対して、試料 94.1 J/g の Q_S/m_1 値に相当する。

$$Q_S = 94.1 \times w(S) \times m_1 \dots\dots\dots(J.13)$$

ここで、 $w(S)$: 分析した試料の硫黄含有量 (%)

試料の硫黄含有量は測定するか、あるいは標準値又は初期値を用いる (J.E.4 及び附属書 J.G 参照)。硫黄分を測定しない場合は、使用した値を試験報告書に記載しなければならない。

J.8.5 に記載した分析手順を使用する場合、硫酸及び硝酸からの寄与は、式(J.14)～式(J.19)によって得られる。

a) イオンクロマトグラフ法による測定

$$Q_S = 3.14 \times w(SO_4) \dots\dots\dots(J.14)$$

$$Q_N = 0.97 \times w(NO_3) \dots\dots\dots(I.15)$$

ここで、 $w(SO_4)$: 硫酸塩含量 (mg)
 $w(NO_3)$: 硝酸塩含量 (mg)

b) 水酸化バリウム及び塩酸による滴定

$$Q_S = 15.1 \times (V_1 + V_2 - 20.0) \dots\dots\dots(J.16)$$

$$Q_N = 6.0 \times (20.0 - V_2) \dots\dots\dots(J.17)$$

ここで、 V_1 : 水酸化バリウム溶液の体積 (mL) (J.5.4.1)
 V_2 : 塩酸溶液の体積 (mL) (J.5.4.4)

c) 水酸化ナトリウムによる滴定

硝酸及び硫酸の補正は、 $q_{V,gr}$ の式の中で Q_N の代わりに複合補正 $Q_{N,S}$ を $Q_{S,add}$ とともに用いて計算する ($Q_{N,S}$ に Q_S の一部、すなわち 2×60 J/mmol が含まれる。よって必要となる追加補正は、 $302 - 2 \times 60 = 182$ J/mmol であり、これは試料中の 5.7 J/mg の硫黄に等しい)。

$$Q_{N,S} = 6.0 \times V \dots\dots\dots(J.18)$$

$$Q_{S,add} = 57 \times w(S) \times m_1 \dots\dots\dots(J.19)$$

ここで、 V : 水酸化ナトリウム溶液の体積 (mL) (J.5.4.3)
 $w(S)$: 分析した試料の硫黄含有量 (%)

最初に水 1 mL をボンベに使用するなら、認証条件値は、助燃剤として利用される安息香酸に対して使用することができる。大量の水を使用する場合は、証明書の水分子の項に従ってグラム単位の値を調整することを推奨する。2 回の測定の平均値は、バイオ燃料の一般分析試料に対する総発熱量とみなす。

J.10.3.3 熱量計全質量一定基準

この場合、有効熱容量 $\epsilon_{o(m)}$ の平均値は個々の ϵ_o の結果 (J.9.6.2 参照) から求めたものであり、るつぼを用いない熱量計を表す。実際の燃料実験における ϵ の値は、式(J.20)に示す。

$$\epsilon = \epsilon_{o(m)} - m_{cr} \times c_{p, aq} \dots\dots\dots(J.20)$$

ここで、 m_{cr} : 燃料燃焼に使用したるつぼの質量 (g)

他の記号は J.9.6.2 で定義したとおりである。

ϵ_o 値の計算でるつぼの熱容量が考慮されている場合 (J.9.6.2 の注記を参照)、 ϵ の計算で $c_{p, aq}$ の代わりに ($c_{p, aq} - c_{p, cr}$) を使用してよい。個々の実験からバイオ燃料測定試料に対する定容総発熱量の計算のために、 ϵ は、J.10.3.2 に示す式の $\epsilon_{(m)}$ に置き換わる。2 回の測定の平均値は、バイオ燃料の一般分析試料の結果値とみなす。

J.10.3.4 観測された温度上昇の関数としての ϵ

熱量計の有効熱容量を観測された温度上昇 (J.9.3 と J.9.7.2 を参照) の関数として表すことが必要な場合、J.10.3.2 の式の $\epsilon_{(m)}$ と J.10.3.3 の式の $\epsilon_{o(m)}$ は、それぞれ式(J.21)に置き換えなければならない。

$$\hat{\epsilon} = a + b \times \Delta t \dots\dots\dots(J.21)$$

ここで、係数 a 及び b は校正から求めた定数である (J.9.7.2 参照)。

Δt は実際の燃料実験に対する観測温度上昇 ($t_f - t_i$) の表記であり、単位は K 又は任意に使用した単位である。便宜上、 Δt の代わりに θ を使用してよい (J.9.7.2 参照)。

2 回の測定の平均値は、バイオ燃料の一般分析試料の結果とみなす。

J.10.4 結果の表示

実際の分析試料の含水率は他の基準への計算に関連しているので、式(J.22)を用いて、無水燃料（無水ベース換算）の定容総発熱量の値を計算することが望ましい。

$$q_{V,gr,d} = q_{V,gr} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \dots\dots\dots(J.22)$$

ここで、 $q_{V,gr,d}$: 乾燥した（無水）燃料の定容総発熱量（J/g）
 M_{ad} : 分析試料中の含水率（質量%）
 $q_{V,gr}$: **J.10.3.2** で定義したとおり

任意の特定の含水率基準 $q_{V,gr,m}$ に対して必要とされる定容発熱量は、式(J.23)から得られる。

$$q_{V,gr,m} = q_{V,gr,d} \times (1 - 0.01M) \dots\dots\dots(J.23)$$

M は含水率で、質量百分率で示され、通常、発熱量をサンプリング時、もしくは燃焼時における発熱量を表すときに用いる（到着ベースの全含水率 M_{ar} として示される）。

$$(1 - 0.01M_{ar}) = \frac{100 - M_{ar}}{100} \dots\dots\dots(J.24)$$

その結果は、定容、総量（液体の水）、水分基準 [無水及び（妥当であれば）サンプリング（到着）基準] に関し、明白な記述で 10 J/g の倍数の単位まで報告する。

含水率の測定 (M 又は M_{ar}) は、**附属書 C** 又は**附属書 D** に規定された方法で行うものとする。

J.11 性能特性

J.11.1 繰り返し精度の限度

同一分析試料について、同一の分析者が同じ装置を用いて同じ実験室で短い時間間隔内に実施された 2 回の測定の結果は、120 J/g 以上の差が生じてはならない。

J.11.2 再現精度

二つの実験室のそれぞれにおいて、試料調製の最終段階で、同じ試料から採取した代表的な測定試料について 2 回測定した結果の平均値は、300 J/g 以上の差が生じてはならない。

J.12 定圧真発熱量の計算

J.12.1 一般

総発熱量と真発熱量の主な違いは、反応生成物中の水の物理的状态に関係する (**J.3.1**～**J.3.3** 参照)。実用的な目的で最も一般的に使用される燃料の発熱量は、特定の含水率をもつ燃料の定圧真発熱量である。

定圧真発熱量は、無水試料の全水素含有量を実験によって測定できるか、又は特定のバイオ燃料について確実に評価することができるという条件で、無水試料の定容総発熱量から導き出すことができる。さらに、無水試料の酸素及

び窒素の含有量は、原理的には生成物の気相中に加わることを考慮しておくといよい。この目的のために、窒素は酸素の項目に含めてよい。

注記 特定の水分レベルでのバイオ燃料に対する定容真発熱量 (**J.3.2** 参照) は、水素含有量の測定値が入手できれば容易に計算される。この場合、酸素及び窒素含有量は重要ではない。

J.12.2 計算

要求される水分レベルでの定圧真発熱量は、次の式によって計算することができる。他の基準への計算については、**ISO 16993** を参照のこと。

無水試料 (無水ベース、乾燥物) の定圧真発熱量は、式(J.25)を用いて計算する。

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} + 6.15 \times w(H)_d - 0.8 \times [w(O)_d + w(N)_d] - 218.3 \times w(H)_d \dots\dots\dots(J.25)$$

$$= q_{V,gr,d} - 212.2 \times w(H)_d - 0.8 \times [w(O)_d + w(N)_d]$$

要求される含水率 M での定圧真発熱量 (例えば、到着ベース M_{ar} とすると、発熱量記号は $q_{p,net,ar}$) は式(J.26)を用いて算出する。

$$q_{p,net,m} = \{q_{V,gr,d} - 212.2 \times w(H)_d - 0.8 \times [w(O)_d + w(N)_d]\} \dots\dots\dots(J.26)$$

$$\times (1 - 0.01M) - 24.43M$$

$$= q_{p,net,d} \times (1 - 0.01M) - 24.43M$$

ここで、 $q_{p,net,m}$: 含水率 M をもつバイオ燃料の定圧真発熱量 (J/g) (通常は到着ベース M_{ar})。
 $q_{V,gr,d}$: 無水燃料の定容総発熱量 (J/g) (**J.10.4** 参照)。
 $w(H)_d$: 無水 (乾燥した) バイオ燃料の水素含有量 (水素及びバイオ燃料物質中の水素と鉱物質中の水和水からの水素を含む) (質量%)。
 $w(O)_d$: 無水バイオ燃料の酸素含有量 (質量%)。
 $w(N)_d$: 無水バイオ燃料の窒素含有量 (質量%)。
 M : 計算に必要な含水率 (質量%)。無水ベースでは $M = 0$ 、気乾ベースでは $M = M_{ad}$ (**J.10.4** を参照)。サンプリング時又は燃焼時 (到着ベース, ar) 基準では $M = M_{ar}$ (到着ベースの全含水率である)。

25 °Cにおける水の気化エンタルピー (定圧) は 44.01 kJ/mol である。これは、バイオ燃料試料中の水素の質量分率 1%については 218.3 J/g に相当し、水分の質量分率 1%については 24.43 J/g に相当する。

$[w(O)_d + w(N)_d]$ は、灰、炭素、水素及び硫黄の百分率を 100 から引くことによって算出する。

注記 定容真発熱量は、次の式から計算することができる。

$$q_{V,net,m} = [q_{V,gr,d} - 206w(H)_d] \times (1 - 0.01M) - 23.0M$$

ここで、 $q_{V,net,m}$: 含水率が M である燃料の定容真発熱量 (J/g)

他の記号は上記に定義したとおりである。

J.13 試験報告書

試験報告書には、少なくとも次の情報が含まれていなければならない。

- a) 試験実施試験所名及び試験実施日
- b) 試験に使用した製品 (又は試料) 名
- c) この附属書の引用
- d) 発熱量に関する次のような結果 (すなわち関連する記号を用いる)
 - 1) 無水バイオ燃料の総発熱量 (定容) (無水ベース) ($q_{V,gr,d}$)

- 2) 無水バイオ燃料の真発熱量 (定圧) (無水ベース) ($q_{p,net,d}$)
- 3) 湿ったバイオ燃料の真発熱量 (サンプリング時, 到着ベース ar) ($q_{p,net,ar}$)
- e) 総発熱量値及び真発熱量値の計算に使用した水素, 酸素, 窒素, 硫黄の値
- f) 水素, 酸素, 窒素, 硫黄の標準値又は初期値を計算に使用した場合, これらの値
- g) 測定中に確認された, 結果に影響する可能性がある異常な事象

附属書 J.A (規定) 断熱ボンベ熱量計

J.A.1 原理

完全に断熱された熱量計では、熱量計とその周囲の恒温槽との間に熱交換は起こらない。それらに温度差があるときには、接触部分を通じて熱交換が起こる。試験期間中は常に熱量計外表面（蓋を含む。）が全て均一の温度であり、恒温槽内壁温度及び熱量計と接する蓋の温度が均一であることと一致していることが理想である。温度差がなければ、熱量計と恒温槽との間に熱は流れない。ただし、温度計プローブの自己加熱及びかくはん棒、点火導線、温度計の熱伝導などの正又は負の作用を受け、特にかくはん力によって熱量計の温度は徐々に上昇する。通常断熱熱量計は、少し負の熱落差をつけることで、熱量計の温度上昇を打ち消している。

J.A.2 現実の熱量計の誤差要因

測定時間のうち、特に試料の燃焼によって急激に熱量計の温度が上昇する間は、真の断熱条件を達成することはできない。熱量計の温度変化及び制御不可能な熱交換に対する応答性は、恒温槽（温度調節器）の設計及び操作方法によって決まる。

蓋のない熱量計では、熱量計上部の熱交換の性質は、主に水面から出ているボンベ部品と接触している熱量計水の表面によって決定される。このような開放式熱量計の場合には、主要期間（燃焼期間）中の熱量計水の蒸発を制御できないので熱損失が起こる。この誤差の大きさは、主に燃焼期間中における恒温槽の蓋の温度追従遅れの大きさによって決まる。

熱量計の設計及び据付けに特別な注意を払わないと、熱量計の蓋及び熱量計本体との熱的接触が不十分になる。そのため温度追従遅れ（例えば制御不能なほどの恒温槽からの熱損失）を生じる。また、熱量計が熱的平衡又は定常状態に到達するのに時間を要する原因となる可能性がある。一方、蓋は熱量計水で蒸発する水を凝縮し、蒸発エネルギーを熱量計に戻すので、熱量計水の蒸発による熱損失を防止する。凝縮によって、蓋は熱量計の他の部分と同じ温度に近づく。

制御できない一時的な温度差によって生じる熱交換を最小限にするために、熱量計の表面及び恒温槽の内面をきれいにして（磨いて）乾燥することが重要である。校正試験と燃焼試験とにおいて熱交換に差がある場合には、誤差が生じ、最終結果の精度に影響する。

J.A.3 断熱条件

J.A.3.1 恒温槽

恒温槽内の水に直接電流を通すことによって加熱する方式の恒温槽では、一定の加熱電流を維持するために、塩濃度（通常 Na_2CO_3 ）を一定の水準に保つように注意する。塩濃度の低下によって十分に加熱できなくなるので、試料の燃焼中、断熱条件に到達することが困難になる。

燃焼期間の前半の断熱制御は、不十分である。恒温槽の加熱方法にかかわらず、燃焼中の熱量計の温度に対して恒温槽の温度追従遅れが大きくなることを定期的に確認する。

J.A.3.2 断熱制御

断熱制御は、装置マニュアルに従って調整する。特に試験の最終温度における熱量計の温度ドリフトがゼロ又は最小になるようにブリッジ回路を設定する (J.A.5 参照)。

注記 温度調節回路には、しばしば非直線性のセンサが用いられる。二つのセンサが完全に釣り合っていないと、選定した操作範囲の全域にわたって温度ドリフトがゼロになることはない。いずれにしても、一つのブリッジの設定で、全範囲にわたって熱落差をゼロにすることはできない。センサが釣り合っていないと、試験の最終温度における許容差変動に影響を及ぼす。

断熱制御が良好な熱量計は、断熱制御の調節はあまり必要とせず、短期調整も必要ではない。ただし、断熱制御が良好であることを確認するために、試験の最終温度における温度上昇速度 (例えば、通常の試験後 5 分~10 分間) を定期的に測定する。最終温度において 0.001 K/min 以上の温度上昇速度を示す場合、調整又は補正する (J.6.2.4 及び J.A.5 参照)。

J.A.4 初期定常状態及び燃焼期間の長さ

平衡期間は、熱量計の各部分の温度を均一にする役割をもつ。恒温槽及び熱量計の温度がほぼ同一に制御された後、2 分~3 分間経過してから熱量計の温度の 1 分ごとの読取りを開始する。

連続した 3 回の読みが同一の値を得た場合 (差が 0.001 K 以下) 又は微小な一定値で変化する場合、試料に点火する。

注記 ほとんどの断熱方式では、点火前の待機期間 (平衡期間) は 8 分~10 分程度である。ただし試験中、熱量計の各部分の温度にばらつきがある場合には、熱量計を熱的平衡にするために待機時間を長くとる必要がある。

試料の種類にもよるが、ボンベ内での燃焼時間は約 10 秒~25 秒である。放出された全熱量が均一に分布するのに要する時間、すなわち、熱量計の全ての部品が均一な温度になる時間は、主としてかくはん方式及びかくはん効率の関数である。燃焼期間の長さは、この温度均一化時間より長くなければならないが、必要以上に長くしても得るところはない。

燃焼期間の長さは、各試験の点火時から 1 分間隔で温度を読みとる一連の校正試験で決める。これらの観測で点火時から、0.001 K を超えて変わらない三つの連続した読みの二番目に到達するまでの分単位の時間を記録する。5 回の校正試験の中で観測時間の最大値を燃焼期間の長さとして定義する。最大値は 10 分を超えてはならない。また、5 回の観測時間の最大差は 2 分を超えてはならない。

J.A.5 最終温度におけるドリフトの補正

断熱制御が、最終温度において温度上昇速度がゼロになるように設定されていれば、補正温度上昇は、 $\theta = t_f - t_i$ である (J.8.6.3 参照)。ここで、 t_i は試料点火時の熱量計温度、 t_f は燃焼期間の最終温度である。

試料点火前に限定された温度ドリフトは、計算に考慮する必要はない。ただし、燃焼期間の終了後における大きなドリフトは考慮しなければならない。燃焼期間の大部分を通じて、ドリフトは一定に寄与すると考えてよい。合理的な方法は、試料点火の 1 分後に補正を始めることである。通常、温度上昇速度は、個々の試験について決めるのが望ましい。ただし、燃焼期間後のドリフトが一定であることが判明していれば、補正はそのような一定の率を基準にしてもよい。

注記 1 燃焼期間約 10 分について、0.001 K/min の温度上昇速度は、 θ に 0.01 K の誤差を生じる。 ϵ 値が約 10 kJ/K のとき、燃料の発熱量に生じる誤差は、100 J/g 程度になるであろう。ただし、校正試験と全ての燃料試験で、

θ の変動が±30%以内で、試験ごとに同じ温度上昇速度ならば、最終結果に影響はない。

最終温度の上昇速度 g_f は、補正しようとする期間の少なくとも半分の期間測定して決めるのが望ましい。9 分間の燃焼期間に対しては、4 分間の調整期間となる。

注記 2 g_f は、熱量計の全温度変化の 1 分間当たりの値である (J9.6.1 参照)。

最終温度におけるドリフトに対して補正を行った温度上昇補正 θ は、式(J.A.1)によって計算する。

$$\theta = t_f - t_1 - g_f(\Delta\tau - 1) \dots\dots\dots(J.A.1)$$

ここで、 $\Delta\tau$: 燃焼期間の長さ (分) で、 g_f は式(J.A.2)から計算する

$$g_f = (t_{f+a} - t_1)/a \dots\dots\dots(J.A.2)$$

ここで、 t_{f+a} : 燃焼期間の終わりから a 分後の温度

g_f を求める他の方法として、燃焼期間の終わりから 1 分間隔に読んだ時間-温度に一次回帰式を適用した直線の勾配とする方法がある。

J.A.6 バイアスチェックの計画

断熱熱量計について、測定上の系統的誤差の主な原因は、熱量計が急激に温度変化をしている間の断熱条件を維持することの難しさに関係している。これは、試料の質量を増すにつれて有効熱容量 ϵ が上昇傾向を示すことから明らかである。パラフィン油のような燃焼の速い試料は、通常この問題を更に悪化させる。校正試験と燃料試験とにおいて、これらの熱損失誤差は、完全に取り除くことができない。

ほとんどの熱量計において、恒温槽の温度追従遅れは、試料の質量及び種類の関数として測定可能である。試料の燃焼による恒温槽の温度変化を 3 分間測定し、熱量計の時間-温度の値と一緒に温度の関数としてプロットする。断熱熱量計では、熱量計温度の読みは診断の目的以外には、燃焼期間の初期の部分が必要ではない。恒温槽の温度追従遅れについてチェックするために、頻繁に時間-温度曲線の特徴を十分に把握することが要求される。

恒温槽の温度計は、特別な校正は必要ではないが、熱量計の温度計に匹敵する応答時間をもっていなければならない。試験において二つの温度計の指示をプロットすると、最初に試料の点火の時点で一致する。次に熱量計と恒温槽とが熱的平衡に達する上限で一致する。この二つの曲線に挟まれた面積が、潜在的な熱損失の程度であり、試料の質量、すなわち、 θ 又は θ の比較値に対する試料の種類の関数として表される。この面積の増加は、熱量の測定に系統誤差を生じる危険性を表している。そのときには発生する熱量の変動を制限するために、安全な水準、範囲について特別な注意が必要である。

附属書 J.B (規定) 等温壁式熱量計及び静的ジャケット式ボンベ熱量計

J.B.1 原理

等温壁式熱量計の特徴は、等温ジャケットをもつことである。積極的に温度制御することによって、熱量計の周囲の恒温槽の温度を試験期間中一定に保つ。静的ジャケット式熱量計の恒温槽は、大きな熱容量をもっており、積極的に温度制御しなくてもその温度が試験期間中ほとんど変化しない。両者とも、熱量計自体と恒温槽との間に熱流れがある。断熱材で囲まれた熱量計は、大部分を静的ジャケット式熱量計として挙動する。

熱量計と恒温槽との間の熱交換は、接触部分を通して起こる。その推進力は熱落差である。蓋を含めた熱量計の外表面が、熱量計の温度センサの測定温度に等しく均一であることが理想である。恒温槽の内壁の温度及び熱量計に面している蓋の温度は、試験期間中一定で均一でなければならない。

実際の熱交換を評価して補正するためには、全体として熱量計はニュートンの冷却法則に従って挙動しなければならない。すなわち、熱量計と恒温槽との間の熱流れは、広範囲にわたって実際の温度差に直接比例しなければならない。熱量計において、これは式(J.B.1)のように表現される。

$$dq/dr = k(t_j - t) \dots\dots\dots(J.B.1)$$

ここで、
 dq/dr : 熱量計への熱流れ
 t_j : ジャケット温度
 t : 熱量計温度
 $(t_j - t)$: 熱落差
 K : ニュートンの冷却法則の冷却定数

式(J.B.1)において、 dq (熱変化) は $C_p dt$ (熱容量×温度変化) に置き換えられる。熱量計の熱容量は、試験の温度範囲にわたって一定であるとみなすことができるので、式(J.B.2)から与えられる。

$$dt/d\tau = G(t_j - t) + P_{st} \dots\dots\dots(J.B.2)$$

ここで、
 $dt/d\tau$: 熱流れによって生じる熱量計の温度変化率 (ドリフト)
 G : 一般に比速度に関する定数
 P_{st} : かくはん動力

かくはん動力が試験中一定でなければならないとする必要条件 (J.8.1 参照) から $dt/d\tau$ を、式(J.B.3)を用いて表現できる。

$$dt/d\tau = G(t_\infty - t) \dots\dots\dots(J.B.3)$$

ここで、
 t_∞ : 長時間操作したときに熱量計が最終的に到達する温度
 G, t_∞ : 燃焼前期と以後のそれぞれの時間と温度の測定から求める
(J.8.1, 図 J.2 参照)

燃焼期間中に観測した温度上昇に対する熱交換からの寄与は、燃焼期間の時間-温度の読み (t, τ) を用いて積分することによって得られる [式(J.B.4)参照]。

$$\Delta t_{ex} = \int_{\tau_i}^{\tau_f} (dt/d\tau) = \int_{\tau_i}^{\tau_f} G(t_\infty - t) d\tau \dots\dots\dots(J.B.4)$$

J.B.2 現実の熱量計の誤差要因

恒温槽の水を適切な速度で恒温槽の蓋を通して循環して、一定で均一な温度で作動する等温壁式熱量計の等温ジャケットを作ることができる。

静的ジャケット式の恒温槽は、熱量計の温度が試料の点火で上昇する場合には、若干異なる特性曲線に沿って、試験中に温度が僅かに変化する。恒温槽の熱容量は、比速度定数（冷却） G が $0.0020/\text{min}$ の場合には、試料点火のときから燃焼後期の終わりまでのジャケット水の温度上昇が 0.16 K 未満になるようであればならない。比速度定数が $0.0030/\text{min}$ の場合には 0.11 K 未満になるようにする。恒温槽の温度上昇は熱落差に比例する。

熱量計の蓋が、熱量計の主要部分との熱的接触が悪い場合には、温度追従遅れが起きる。このとき、熱量計の蓋と恒温槽との間で予測できないほどの熱交換を起こす可能性がある。それはまた、熱量計が平衡又は定常状態に達するために必要な時間を延長させる原因となる可能性がある。一方、蓋は熱量計水の蒸発による水分を凝縮し、熱量計に蒸発エネルギーを戻すので、熱量計水の蒸発による熱損失を防止する。実際、凝縮によって、蓋は熱量計の他の部分と同じ温度に近づく。熱量計に蓋がない場合には、恒温槽の温度選定が蒸発損失に影響する。

熱量計の外表面と恒温槽の内面とをきれいに（磨く）、乾燥することによって、熱交換特性の変動は最小になる。そのとき、比速度定数 G は、一つの試験と他の試験との差が $\pm 3\%$ を超えないようにする。大きな偏りは、例えば、かくはん機の故障を示しているのかもしれない。校正試験と燃焼試験とにおいて熱交換に差がある場合には、誤差を生じ、最終結果の精度に影響する。

J.B.3 ジャケット温度の選定

熱量計の最終温度よりも $0.2\text{ K}\sim 0.4\text{ K}$ 高い温度で熱量計の恒温槽を運転することが、よい熱量計操作方法である。この方法によって、試験期間中熱量計が最も冷たい部分になり、蒸発損失が最小になる。熱量計に蓋がない場合には、特に重要である。

この内容は、静的ジャケット式熱量計にも適用できる。

J.B.4 調整期間

J.B.4.1 初期定常状態及び燃焼前

1分ごとの温度の読取りを始める前に、熱量計の各部分を均一な温度に到達させるために、5分～6分間かくはんする。初期の調整期間、すなわち、燃焼前は、温度の上昇速度の点からみて、通常、熱量計が定常状態に達するとすぐ始まる。

連続する1分間隔の場合、温度増加分は $0.002\text{ K}/\text{min}$ を超えてはならない。また、平均が $0.001\text{ K}/\text{min}$ を超えてはならない。初期の温度上昇速度 $(dt/dt)_i = g_i$ を求めるには、燃焼前は5分間（6回の読み、5以上）で十分である。温度が上昇する場合は、 g_i は正の値（ >0 ）となる。

注記 全体として時間による熱量計の温度変化は、 t_{∞} に漸近する指数関数に類似している。ただし、調整期間の10分間又はそれ以下の間は、比速度定数が大きく（ $0.005/\text{min}$ 以上）、熱落差が大きい（ 5 K 以上）場合を除いては、曲がりは無視できる。

燃焼前の最後の温度を読み取ったら、試料は直ちに点火する（**J.8.4**参照）。

J.B.4.2 燃焼後及び燃焼期間の長さ

最後の調整期間（燃焼後）は、熱量計の全ての部分が、試料燃焼後均一の温度に達したときに、すなわち、温度上昇速度からみて熱量計が新しい安定な状態になったときに始まる。放出された全熱量が均一に分布するのに必要な時間は、主としてかくはん方式及びかくはん効率の関数である。燃焼期間は、この温度の均等化を確実にするように選択しなければならないが、必要以上に長くしても得るところはない。

燃焼期間は、燃焼前における温度の最後の読みで始まり、そして燃焼後の開始で終わる。燃焼期間の終わりは一連の校正試験で決定し、また連続する5分間における、個々の1分間の温度増加分の平均偏差が0.001 K/minを超えないときを時間として採用する。5回の校正試験から求めた燃焼期間の長さの平均を分単位に丸めたものを、燃焼期間の長さとして定義する。それは10分を超えてはならない。また、5回の試験から求めた時間の最大差は、2分を超えてはならない。

燃焼期間の長さは、校正試験と燃料試験において同一でなければならない。 θ が広い範囲にわたって変わるときは、 θ の値が最大のときに燃焼期間の長さを決めることを推奨する。

熱損失補正 Δt_{ex} の計算のために、最終の温度上昇速度 g_f を十分に安定させるには、燃焼後期の持続時間は5分～7分である。時間とともに温度が上昇するときは、 g_f は正の値 (>0) となる。

J.B.5 温度上昇補正 θ の計算

J.B.5.1 概要

観測される温度上昇 $t_f - t_i$ は、燃焼過程にボンベ中で生じた温度の変化 θ 及び周囲の恒温槽との熱交換からの補正熱量（かくはん力も含む。） Δt_{ex} の合計である。燃焼前、燃焼中及び燃焼後に観測された時間-温度の読みは、 Δt_{ex} を評価するのに必要な情報を含んでいる。したがって、 θ は式(J.B.5)のとおりである。

$$\theta = t_f - t_i - \Delta t_{ex} \dots\dots\dots (J.B.5)$$

温度上昇期間は、式(J.B.6)及び(J.B.7)から求められる。

$$g_i = (dt / d\tau)_i = G (t_{\infty} - t_{mi}) \dots\dots\dots (J.B.6)$$

$$g_f = (dt / d\tau)_f = G (t_{\infty} - t_{mf}) \dots\dots\dots (J.B.7)$$

ここで用いた比速度定数 G は、式(J.B.8)から計算する。

$$G = (g_i - g_f) / (t_{mf} - t_{mi}) \dots\dots\dots (J.B.8)$$

- ここで、
 g_i : 燃焼前における温度上昇速度, K/min
 g_f : 燃焼後における温度上昇速度, K/min
 t_{mi} : 燃焼前の平均温度, °C
 t_{mf} : 燃焼後の平均温度, °C

温度は、全てある任意の単位で表してもよい (J.9.6.1 参照)。

g_i 及び g_f は、燃焼前及び燃焼後の時間-温度をそれぞれ、最小二乗法で処理して、直線の勾配として求めることが望

ましい。別の方法として、調整期間における1分ごとの温度増加分の平均値をあてはめる方法がある。

J.B.5.2 ルノー—ファウンダー (Regnault—Pfandler) 法

全て等しい時間間隔 (例えば, 1 分) で観測された燃焼期間中の時間-温度の読みに対して, Δt_{ex} は式(I.B.9)のように表示してもよい。

$$\Delta t_{ex} = G \int_{\tau_i}^{\tau_f} (t_{\infty} - t) d\tau = [g_f + G(t_{mf} - t_m)] \times (\tau_f - \tau_i) \dots\dots\dots(J.B.9)$$

t_m (積分した平均温度) は, 式(J.B.10)で求める。

$$t_m = \frac{1}{n} \left[\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_{k=1}^{k=n-1} t_k \right] \dots\dots\dots(J.B.10)$$

- ここで, $t_0 (=t_i)$: 燃焼期間開始温度
 t_1, t_2, \dots, t_n : 燃焼期間中に取った連続の温度の読み
 τ_i と τ_f : 燃焼期間の開始と終了の時間

J.B.5.3 ディキンソン (Dikinson) の外挿法

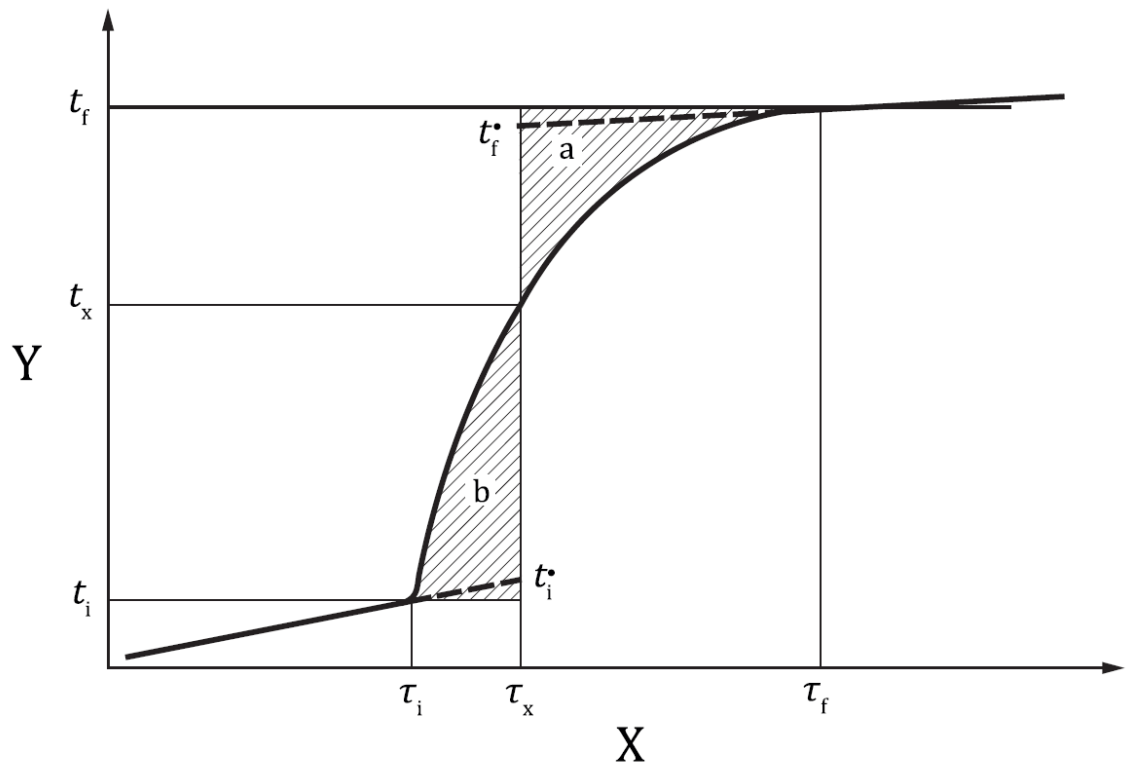
ディキンソンの外挿法では, その目的は式(J.B.11)から時間 τ_x を見い出すことである。

$$g_i(\tau_x - \tau_i) + g_f(\tau_f - \tau_x) = G \int_{\tau_i}^{\tau_f} (t_{\infty} - t) d\tau = \Delta t_{ex} \dots\dots\dots(J.B.11)$$

これは図 J.B.1 の a と b との斜線の面積が等しいときに成立する。補正温度上昇 θ は, 式(J.B.12)のようになる。

$$\theta = t_f - t_i - g_i(\tau_x - \tau_i) - g_f(\tau_f - \tau_x) = t_f - t_i \dots\dots\dots(J.B.12)$$

ここで g_i 及び g_f は, 通常, それぞれ τ_i 及び τ_f における温度上昇速度を表している。燃焼反応において時間-温度曲線は指数関数に類似している。それは温度変化 $(t_x - t_i)$ が全温度上昇 $(t_f - t_i)$ の 0.6 倍の温度に対応する時間が τ_x であることを意味している。 $(\tau_x - \tau_i)$ の量は, 試験する試料の燃焼反応における動的挙動とともに変化する。



X軸 時間 τ
Y軸 温度 t

図 J.B.1—ディキンソンの外挿法

附属書 J.C (規定) 自動ボンベ熱量計

J.C.1 試験装置

様々な種類の完全自動ボンベ熱量計の中には、その設計、構造、方式及び動作が物理的に明確であり、更にその熱的挙動が経験的に示される装置がある。これらの装置では、例えば、校正試験と燃料試験で放出される熱量の比較について、問題なく信頼できる結果を得ることができる。また、上記の熱量計の有効熱容量 ε は、概して長い間一定値を保っている。

設計、構造、方式及び動作が物理的に明確でない熱量計であっても、使用者が操作条件の選定の制限を守り注意して測定すれば、ある範囲内で繰り返し精度のある熱量値を測定できる。通常、この種類の熱量計は、頻繁な校正を必要とする。場合によっては、使用する日ごとに必要である。

アネロイド熱量計 (J.6.1 参照) は水を使用しない。そのため蒸発の誤差が除かれるので、自動化に適している。それらは通常、断熱又は準断熱系で操作され、等温壁式と同様である。特徴は熱容量が小さいので熱量計の温度変化が大きく、そのため比較的高い分解能で θ を測定できることである。一方で θ の値が大きいため、系統誤差を導くおそれがある。アネロイド熱量計では、試料の燃焼期間中熱量計の表面温度を均一にするのが困難なので一層悪くなる。その場合の対策は試料の量を制限することであるが、試料量がより少ない場合には、試料の代表性に対して特別な注意を払わなければならない。

設計、構造、方式及び動作が物理的に明確であり、安定な熱量計は、ある場合には、動的方法での操作が可能である。すなわち、結果の正確さを損なうことなく、燃焼期間の数分間で θ について試験の最終結果を予測することが可能である。

J.C.2 校正

有効熱容量 ε は、通常、J.9、特に J.9.2、J.9.4 及び J.9.5 を参照して求める。

機器の製造業者は、J.9.2.1 に規定する条件から大きく外れたボンベ条件 (ボンベ体積に対する試料の質量比、初期のボンベ水、酸素圧) を指定することがある。これらの実際のボンベ条件によって、校正物質 (安息香酸) の燃焼エネルギーが、 $\pm 5 \text{ J/g}$ (J.9.2.2 参照) 以上変化をするならば補正して使用する。

はじめにボンベに水を入れることが望ましい。しかしその量はごく少量 (又はゼロ相当) に保持し、全ての試験において同じにする。

試験の基準温度 (主要期間の最終温度 t_f に等しい) は、全ての試験において同じように $\pm 1 \text{ K}$ 以内に保つことが望ましい。熱量の測定に大きく影響しなければ、 $25^\circ\text{C} \pm 10 \text{ K}$ 以内で任意選択してもよい (J.3.4 参照)。 $25^\circ\text{C} \pm 5 \text{ K}$ の範囲を超える温度を選択した場合には、試験結果に対する影響を算定する。

注記 J.9.6.1、J.9.6.2 及び J.10.3.2 に与えられた補助の数値は、通常、 25°C における状態と反応について述べたものである。

装置によっては、質量で約 2 倍異なる試料による校正を必要とする。正しく実施すれば、これはその後の燃料の測定に対して大きな柔軟性を提供する。有効熱容量 ε に対して、妥当な操作範囲を規定することが必要である (J.9.3 参照)。放出熱量によって操作範囲が狭い場合には、操作範囲内で行う全ての試験において、特別に注意をしなければ

ならない。

頻繁な校正を必要とする装置のために、燃烧エネルギーが明らかな安息香酸の錠剤がある。これらの錠剤は、校正物質 (J.5.5 及び J.9.2 参照) としては認証されていないが、日々の校正に使用するには便利である。認証安息香酸の錠剤を用いて定期間隔で校正をすることで、日々の校正の代用とすることが可能である。また、新しいバッチの安息香酸を用いるときは必ず行う。実際のボンベの条件に合わせて補正した、ほぼ同じ質量の試料による連続した5回の測定の実値は、認証値から±50 J/g 以上の差はない。

装置によっては、安定した結果を得るために前もって2回~3回試料を燃烧することで条件を調整する必要がある。この目的のために安息香酸の錠剤又は燃烧助剤 (J.8.1 参照) が使用される。これらの条件調整の測定結果は棄却する。

一般に熱量計の性能を検討する最も便利な方法は、未知試料として認証安息香酸を燃烧することである (J.9.3 参照)。

J.C.3 校正精度の必要条件

個々の校正試験の ε の値は、印刷又は手で記録するなどして表示することが望ましい (J/K 又は θ と同じ任意の単位を用いる)。一般に、 ε に対する精度の必要条件是 J.9.7 に与えられているものを適用する。

装置によっては、以前の平均値の平均及び有効熱容量の測定における直近の校正試験の ε の値を用いることによって、ドリフトを補償している。そのような場合、個々の ε の値は、測定の精度の特性を評価するのに用いることはできない。その代わりに、認証安息香酸を用いて、1日~2日間にわたり繰り返し測定を行う。連続した5回の安息香酸の測定で、標準偏差は0.20%を超えてはならない。また、平均値は、認証値から50 J/g 以上違ってはならない (J.C.2 参照)。

J.C.4 校正試験と燃料試験との比較

J.10.1~J.10.3 で規定した条件の適用は、点火線の燃烧及び硝酸の生成のような副反応の熱的寄与を、評価の計算に取り入れることが必要かどうかを立証しながら行う (J.9.6.1 参照)。

自動化された装置の計算手順には、標準条件に比べて大きく異なった材質及び質量のるつぼの使用は考慮されていない。

アネロイド熱量計又は一定の水-質量基準で操作する熱量計では、個々のるつぼの熱容量の差を無視することによる誤差は式(J.C.1)で表せる。

$$\theta \times \Delta C / m_1 \dots\dots\dots (J.C.1)$$

ここで、 ΔC : 校正に用いたるつぼと燃料の燃烧に用いたるつぼの熱容量 ($m_{cr} \times C_{p,cr}$) の差
 m_1 : 燃烧した燃料の量

一定量の水-質量基準で操作される熱量計の場合、誤差は式 (J.C.2) で推定される (J.9.6.2 参照)。

$$(\theta \times \Delta m_{cr} \times C_{p,aq}) / m_1 \dots\dots\dots (J.C.2)$$

完全燃烧の達成を第一に優先するのが望ましい。完全燃烧を達成するために全条件を最適化する。

J.C.5 印刷

分析試料に対する定容総発熱量 $q_{V,gr}$ の評価は、通常、この附属書の**J.10.4**に従って行う。その値はJ/g又は他の適切な単位で与えられる。

個々の試験についての印刷又はその他の方法で記録された情報は、使用者が θ , ε , 試料の質量, 点火線及び燃焼助剤の質量から熱量を求める計算の検証に用いる。使用する式は、この規格本体又は附属書に示されている。計算に用いられる補助的な量は明確に確認すべきであり、また、操作中に変更を必要とするときは、校正物質の燃焼エネルギーに使用する数値を含めてプログラムの変更が可能であることが望ましい。点火エネルギー、副反応などに適用した補正は明確に記述することが望ましい。

試験の基準温度は、0.2 Kの単位まで確認することが望ましい。

J.C.6 燃料試験の場合の精度

2回繰り返し測定結果における繰り返し精度の限度条件は、**J.11**に示す。

附属書 J.D (参考)

燃焼試験の設計及び操作方法のためのチェックリスト

J.D.1 はじめに

この附属書 J.D は、ある規定のタイプの熱量計を用いた発熱量の測定（機器の校正を含む。）を立案し、完遂するための補助となるチェックリストを網羅している。式は本体に示されているものと同一のものであるが、明確さを期すために、ここで再び繰り返す。

最初の J.D.2 では一般的試験条件を規定し、そちらはあらゆるタイプのボンベ熱量計を利用するに当たって共通するものである。J.D.3 は断熱熱量計の利用、J.D.4 は等温壁型式熱量計の適用及び J.D.5 は高度に自動化したボンベ熱量計の取扱いに関する情報を示している。静的外筒型式熱量計は等温壁型システムとして取り扱っても差し支えない。

括弧内の数値は、この規格の本体又は前述の附属書 J.A～附属書 J.C 中の項目を指している。熱量測定の基本的操作は、J.8 に記されている。校正操作は J.9.5 及び J.9.6 に記述した。燃料燃焼に対する試験と計算手順は、J.10.2～J.10.4 にわたって示した。個別のタイプの熱量計に対して、更に必要な情報は次の項目に示す。

断熱熱量計	: 附属書 J.A 及び附属書 J.D.3
等温壁型式又は静的外筒型式熱量計	: 附属書 J.B 及び附属書 J.D.4
その他のタイプの熱量計	: 附属書 J.C 及び附属書 J.D.5

J.D.2 一般的パラメータの選定

校正条件 次の燃料試験条件のためのベース（J.9.2.2 及び J.9.3 における校正試験の一般要求事項を参照）

- ボンベ内体積 V_{bomb} (L)
- 安息香酸の質量 m_{ba} (g)
- ボンベ水の質量 m_{aq} (g) なお V_{aq} (mL) は m_{aq} に置き換えてもよい。
- 酸素の初圧 P_0 (MPa)
- 標準(基準)温度 t_{ref} (°C)

安息香酸のボンベ燃焼条件値の算出 この値は、熱量計の有効熱容量 ε を求めるのに用いられる。安息香酸標準物質の証明書を参考にすること（J.9.6.1 及び J.9.6.2 参照）。

安息香酸の認証値 単位: J/g (J.9.2.1 参照)。

- $m_{\text{ba}}/V_{\text{bomb}}$ (g/l) : 3.0 g/l
 - $V_{\text{aq}}/V_{\text{bomb}}$ (mL/l) : 3.0 mL/l
 - P_0 (MPa) : 3.0 MPa
 - t_{ref} (°C) : 25 °C (J.8.7 参照)
- 認証値に対する調整: 認証書中の式に従って、単位 J/g で表される。

ここから得られる生成熱 $q_{V,\text{ba}}$ は、単位 J/g で与えられる。

熱量計水の量 (J.8.1 及び J.8.3 参照, アネロイドシステムには関連しない)

熱量計の水の量は次のいずれかで決定する。

- a) 熱量計水質量一定基準の場合 熱量計水の質量 (g) 又はそれに代わる場合 (J.8.3, J.9.6.1 及び J.10.3.2 参照)
- b) 全熱量計質量一定を基準にする場合 (熱量計+水+組立ポンペ) の質量 (g) (J.8.3, J.9.6.2 及び J.10.3.3 参照)

更に考慮すべきパラメータ

点火線 (ヒューズ) I_{wire} (cm) 又は定数 Q_{ign} (J) (J.9.4, J.9.6.1 参照)
ヒューズ m_{fuse} (g) 又は定数 Q_{fuse} (J) (J.9.4, J.9.6.1 参照)

硝酸補正值 Q_N を個々の試料に対する分析によって測定するか、又は単位グラム当たりの一定値 (それぞれの校正と燃料に対して必ずしも同一ではない。), 又は試験当たりの一定値を割り当てるかを定める (J.9.4, J.10.1 参照)。

J.D.3 断熱熱量計

J.D.3.1 上昇温度補正 θ の確定

断熱条件を達成するために必要な調整を行う (J.A.3.1, J.A.3.2 参照)。

システムの熱容量を推定してはかりとった試料質量から、期待される温度上昇 Δt を予測して、開始温度 ($t_{ref} - \Delta t$) を決める。

初期の安定状態の条件を決める (J.A.4 参照)。

燃焼期間の長さを決めるために、一連の試験を行う (J.A.4 : J.8.2~J.8.5 及び J.9.5 参照)。

一組の安息香酸燃焼に対する時間-温度の測定 (t_k, t_k) から、個々の試験に対する補正温度上昇 θ を式(J.D.1)を用いて算出する (J.A.5 参照)。

$$\theta = t_f - t_i \dots\dots\dots(J.D.1)$$

燃焼期間 θ の終了時の考慮すべき有限の温度上昇速度は、式(J.D.2)から求められる (J.A.5 参照)。

$$\theta = t_f - t_i - g_f \times (\Delta\tau - 1) \dots\dots\dots(J.D.2)$$

J.D.3.2 有効熱容量 ε の評価

個々の試験に対する有効熱容量 ε の計算を行う。

式(J.D.2)a) 熱量計水質量一定基準の場合 (J.9.6.1), ε は式(J.D.3)を用いて計算する。

$$\varepsilon = (m_{ba} \times q_{V,ba} + Q_{fuse} + Q_{ign} + Q_N) / \theta \dots\dots\dots(J.D.3)$$

式(J.D.2)b) 全熱量計質量一定基準の場合 (J.9.6.2), ε_0 は式(J.D.4)を用いて計算する。

$$\varepsilon_0 = \varepsilon + m_{cr} \times C_{aq} \dots\dots\dots(J.D.4)$$

ここで ε_0 は上記に定義した ε に等しく、 m_{cr} は個々の校正試験に用いたるつぼの質量である。J.9.6.2 の注記と比較すること。

平均値 $\varepsilon_{(n)}$ 又は $\varepsilon_{0(n)}$ をそれぞれ計算して、精度の必要条件が適合することを確認する (J.9.7)。これでシステムの校正が済み、続いて行う燃料試料の燃焼測定に関する主な熱量計のパラメータが整う。

計算に必要な付随的な数値を J.9.6.1 に示す。

J.D.3.3 定容総発熱量 $q_{V,gr}$

J.10.2 及び J.10.3 の方法に従って燃料燃焼を行い、 θ を校正試験と同様な方法で計算する。

熱量計水質量一定基準 [J.D.2 a)] の場合には、発熱量 (J.10.3.2 参照) は式(J.D.5)から計算する。

$$q_{V,gr} = \frac{(\varepsilon_{(n)} \times \theta - Q_{fuse} - Q_{ign} - Q_N - m_2 \times Q_{r,2})}{m_1} - \frac{Q_s}{m_1} \dots\dots\dots(J.D.5)$$

全熱量計質量一定基準 [J.D.2 b)] の場合で操作される場合は、発熱量 (J.10.3.3 参照) は式(J.D.6)から計算する。

$$q_{V,gr} = \frac{(\varepsilon \times \theta - Q_{fuse} - Q_{ign} - Q_N - m_2 \times Q_{r,2})}{m_1} - \frac{Q_s}{m_1} \dots\dots\dots(J.D.6)$$

ここで、 ε : $\varepsilon = \varepsilon_{0(n)} - m_{cr} \times C_{paq}$ より与えられる。
 m_{cr} : 個々の試験でのるつぼの質量 (単位 : g)

試験する個々の試料に対して、最も適したるつぼを常に使用する。

校正に必要な助燃剤の量は、J.9.6.1 及び J.10.3.2 に示す。

J.D.4 等温壁式熱量計

J.D.4.1 上昇温度補正 θ の確定

ジャケット温度を試験用に選定した値にセットする (J.B.3 参照)。

システムの熱容量を推定して、はかりとった試料質量から、期待される上昇温度 Δt を予測して、開始温度 ($t_{ref} - \Delta t$) を決める。

初期の安定状態の条件を検討して、燃焼前又は初期の調整期間に長さを決める (J.B.4.1)。

燃焼期間の長さを決めるために、一連の試験を行う (J.B.4.2 及び J.8.2~J.8.5, J.9.5 参照)。

一連の安息香酸の燃焼に対する時間一温度の測定 (α_s, t_k) から、ルノーファウンダー法又はディキンソン法を用いて、個々の試験に対する補正温度上昇を計算する。

ルノーファウンダー (Regnault — Pfandler) 法 (J.B.5.1 及び J.B.5.2)

調整期間の温度上昇速度 g_i 及び g_f 並びに t_{mi} 及び t_{mr} を測定し、比速度定数 G を、式(J.D.7)によって計算する。

$$G = \frac{(g_i - g_f)}{(t_{mr} - t_{mi})} \dots\dots\dots(J.D.7)$$

次に t_m (積分平均温度) 及び Δt_{ex} (熱交換からの寄与) を式(J.D.8)及び(J.D.9)に従って計算する。

$$t_m = \frac{1}{n} \left[\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_{k=1}^{k=n-1} t_k \right] \dots\dots\dots(\text{J.D.8})$$

及び

$$\Delta t_{\text{ex}} = G \int_{\tau_i}^{\tau_f} (t_{\infty} - t) d\tau = [g_f + G(t_{\text{mf}} - t_m)] \times (\tau_f - \tau_i) \dots\dots\dots(\text{J.D.9})$$

最後に、式(J.D.10)を用いて θ を計算する。

$$\theta = t_f - t_i - \Delta t_{\text{ex}} \dots\dots\dots(\text{J.D.10})$$

ディキンソンの外挿法 (J.B.5.1 及び J.B.5.3 参照)

燃焼時間-温度 (τ_k, t_k) のグラフを作り、 $t_i + 0.6 \times (t_f - t_i)$ に対する時間を決める。この時間を τ_x として採用する。ここでの温度上昇速度、すなわち、調整期間の勾配を式(J.D.11)及び(J.D.12)を用いて決定する。

$$g_i = (dt / d\tau)_i \dots\dots\dots(\text{J.D.11})$$

及び

$$g_f = (dt / d\tau)_f \dots\dots\dots(\text{J.D.12})$$

次に式(J.D.13)を用いて θ を計算する。

$$\theta = t_f - t_i - g_i (t_k - t_i) - g_f (t_f - t_i) \dots\dots\dots(\text{J.D.13})$$

注記 燃料試験に対する推定時間 τ_x は、校正試験に対するものとは異なる。

J.D.4.2 有効熱容量 ε の評価

適切な式 [J.D.2 a), J.D.2 b)のいずれか] によって J.D.3.2 にある手法によってそれぞれの試験について有効熱容量 ε を計算する。

平均値 $\varepsilon_{(n)}$ 又は $\varepsilon_{\alpha(n)}$ をそれぞれ算出して、要求精度が満たされていることを確かめる (J.9.7 参照)。

これでシステムの校正は済み、以降の燃料測定における主要な熱量測定のパラメータが整う。

J.D.4.3 定容総発熱量 $q_{V,gr}$

J.10.2～J.10.3 における指示に従って燃料の燃焼を行う。校正試験に対するのと同様な方法で θ を計算する。

適切な式 [J.D.2 a), J.D.2 b)のいずれか] によって J.D.3.3 にある手法で発熱量の値を計算する。

J.D.5 自動式熱量計

仕様書に従って熱量計を操作する。補正温度上昇 θ は通常、システムによって自動的に得られる。

正定数の推定に使用したボンベの条件下 (**J.D.2** 参照) における校正物質の燃焼熱の補正値が用いられることを確かめる。

要求精度が満たされていることを確かめる。必要ならば、未知物質として安息香酸を燃焼することによってシステムをチェックする。製造業者によって示された燃焼試料量について制限は固く守る。

以降の測定に対して妥当な操作範囲を決める。

ヒューズ線及び硝酸補正に関する計算についてチェックする。二酸化硫黄に対する硫酸の補正 (Q_s/m_1) が、既にシステムに考慮されていないときは、**J.10.3.2** に挙げられている数値を用いる。

附属書 J.E (参考) 計算事例

この附属書 J.E に示す例は断熱ボンベ燃焼計の場合である。各種自動式熱量計（断熱式、等温壁式、等温式）と製造業者間での差は、限界温度（ t_i 及び t_f の両者）あるいは温度上昇の補正值 θ である。特に Q_{fuse} と Q_{ign} （製造業者間で差は見られないと考えられる。）の補正を行う際には注意を払うこと。

J.E.1 定容総発熱量の計算

J.E.1.1 等温壁式熱量計

表 J.E.1 に校正値を示す。

表 J.E.1—校正値

No	m_{ba} g	t_i K	t_f K	θ K	Q_{fuse} J	Q_{ign} J	NaOH mL	Q_{N} J	ε J/K
1	1.028 2	1.059	4.102	3.043	0	21.5	6.5	39.0	8 962
2	1.052 5	0.454	3.568	3.114	0	21.5	5.9	35.4	8 963
3	1.001 9	0.892	3.859	2.967	0	21.5	6.4	38.4	8 957
4	1.022 9	0.942	3.970	3.028	0	21.5	5.7	34.2	8 959
5	1.014 6	0.373	3.375	3.002	0	21.5	6.4	38.4	8 964

$\varepsilon_{(n)}$ 平均値 **8 961**

$$q_{V,\text{ba}} = 26\,475 \text{ J/g}$$

$$I_{\text{wire}} = \text{点火線 } 10 \text{ cm のうち } 8 \text{ cm が燃焼するとき } (Q_{\text{ign}} = 2.69 \text{ J/cm})$$

ヒューズ、コットン等は使用しなかった。

NaOH 濃度 0.1 mol/l

補正温度上昇 θ の計算

燃焼期間初期温度と最終温度との差 ($t_f - t_i$)、又は θ を直接読みとる（上記参照）。

有効熱容量 ε の計算

有効熱容量は、ボンベ燃焼過程での総括全エネルギー変化 ($1.028\,2 \times 26.465 + 21.5 + 39.0$) を θ (3.043) で除して得られる。すなわち、 $\varepsilon = 8\,962 \text{ J/K}$

総発熱量 $q_{V,\text{gr}}$ の計算

バイオ燃料 1 g を燃焼するとき、試験のパラメータは次のとおりである。

$$\begin{array}{ll} m_1 = 1.192\,4 \text{ g} & Q_{\text{fuse}} = 0 \\ I_{\text{wire}} = 8 \text{ cm} & Q_{\text{ign}} = 21.5 \text{ J} \\ \theta = 2.630 \text{ K} & Q_{\text{N,S}} = 29.4 \text{ J} \end{array}$$

硝酸補正（一部硫酸補正も含む。）は NaOH を用いて滴定して（方法 c）、 $Q_{\text{N,S}}$ として決定した。

バイオ燃料からの燃焼熱は $(\epsilon_n) \times \theta$ からヒューズと硝酸生成の寄与, すなわち, $(21.5 + 29.4)$ J を差し引き, バイオ燃料の質量 m_1 で除して得られる。

$$\frac{8\,961 \times 2.630 - 21.5 - 29.4}{1.192\,4} = 19\,722 \text{ J/g}$$

ここで, ϵ : ϵ_n として使用した

バイオ燃料中の硫黄含有量は質量分率で 0.02 % である。水溶液の硫酸からガス状の二酸化硫黄になる反応を考慮するための補正は $0.02 \times 57 = 1 \text{ J/g}$ [$Q_s / m_1 = (57 \times S \times m_1) / m_1$] であり, それは 19 722 J/g から差し引かれ, 分析試料に対する定容総発熱量としては, 19 721 J/g になる。

着目しているバイオ燃料の全含水率は質量分率で 40.0 % であり, 分析試料中の含水率は質量分率で 3.0 % である。無水試料 (無水ベース, 乾燥物) の場合には, 定容総発熱量は

$$q_{V,qr,d} = 19\,721 \times \frac{100}{100 - 3.0} = 20\,330 \text{ J/g} \quad \text{又は} \quad 20.33 \text{ MJ/kg}$$

もとのバイオ燃料 (湿潤, 到着ベース) に対して定容総発熱量は

$$q_{V,gr,ar} = 20\,330 \times (1 - 0.01 \times 40.0) = 12\,198 \text{ J/g} \quad \text{又は} \quad 12.20 \text{ MJ/kg}$$

J.E.2 定圧総発熱量の計算

ボンベ中の一定体積の代わりに, バイオ燃料が定圧の酸素中で燃焼されるならばシステムの体積は変化する。燃料中の水素はガス状の酸素と反応して液状の水となり, システムの体積は変化する。バイオ燃料中の炭素がガス状の酸素と反応するときは, 等しい体積のガス状の二酸化炭素が生成される。したがって, 炭素の燃焼においては体積の変化は起こらない。バイオ燃料中の酸素と窒素, その両者は体積が増加する。燃焼反応に対する気相の体積変化は次のように表される。

$$\Delta n_g = 0.01 \times \left[-\frac{0.5 \times w(H)}{2.016} + \frac{w(O)}{31.999} + \frac{w(N)}{28.013} \right] \text{ mol/g-試料}$$

ここで, $w(H)$, $w(O)$, $w(N)$ は, 定容発熱量から定圧発熱量に換算するために規定した状態における石炭中の水素, 酸素及び窒素の質量分率 (%) (全体) である。

Δn_g には RT を乗じて, 温度変化に見合う体積変化を意味する。ここでは, T は発熱量に対する基準温度, すなわち, 298.15 K (25 °C) である。

便宜上, 無水ベースの値を定圧総発熱量と定容総発熱量との関係を示すために用いる。

$$q_{p,gr,d} = q_{V,gr,d} + \{6.15 \times w(H)_d - 0.8 \times [w(O)_d + w(N)_d]\} \quad \text{J/g}$$

ここで, $w(H)_d$, $w(O)_d$ 及び $w(N)_d$ は, J.12.2 と同じ意味をもっている。ただし, $w(H)$, $w(O)$ 及び $w(N)$ は, 試料中の鉱物質からの寄与は含んでいない。 $w(H)_d$, $w(O)_d$ 及び $w(N)_d$ を置き換えることによって, 生じる不確かさは無視できる。 $w(N)_d$ に対する係数は厳密には 0.9 であるが, そのような項は小さいので, 酸素と同一のものとして差し支えない。

J.E.3 真発熱量の計算

J.E.3.1 定容真発熱量

定容真発熱量 25 °Cにおける水の蒸発のエネルギー（定容）は、41.53 kJ/molである。これは燃料試料中の1質量分率（%）の水素当たり 206.0 J/g 又は1質量分率（%）の水分当たり 23.05 J/g にそれぞれ相当する。

定容真発熱量 $q_{V,net}$ は、対応する総発熱量から得られる。例えば、

$$q_{V,net,d} = q_{V,gr,d} - 206.0 \times w(H)_d$$

ここで、 $w(H)_d$ は、無水試料（**J.12.2** 参照）中の水素含有量%である。ある特定の含水率 M （例えば到着ベースの全含水率 M_w ）の場合、真発熱量は次の式から計算する。

$$q_{V,net,m} = [q_{V,gr,d} - 206.0 \times w(H)_d] - (1 - 0.01 \times M) - 23.05 \times M$$

J.E.3.2 定圧真発熱量

定容圧真発熱量 25 °Cにおける水に対する蒸発のエンタルピー（定圧）は、41.01 kJ/mol である。これは燃料試料中の1質量分率（%）の水素当たり 218.3 J/g 又は1質量分率（%）の水分当たり 24.43 J/g にそれぞれ相当する。

乾燥試料に対する定圧真発熱量は、定容真発熱量から、次の式によって得られる。

$$\begin{aligned} q_{p,net,d} &= q_{V,gr,d} + 6.15 \times w(H)_d - 0.8 \times [w(O)_d + w(N)_d] - 218.3 \times w(H)_d \\ &= q_{V,gr,d} - 212.2 \times w(H)_d - 0.8 \times [w(O)_d + w(N)_d] \end{aligned}$$

ある特定の含水率 M （例えば到着ベースの全含水率 M_w ）に対しては、定圧真発熱量は、次の式から計算される。

$$\begin{aligned} q_{p,net,m} &= \{q_{V,gr,d} - 212.2 \times w(H)_d - 0.8 \times [w(O)_d + w(N)_d]\} - (1 - 0.01 \times M) \\ &\quad - 24.43 \times M \end{aligned}$$

J.E.4 発熱量計算における一般又はデフォルト値の使用

総発熱量及び真発熱量の計算において分析値を用いる代わりに、多くの文献に記載されている代表値、もしくはそれを利用できない場合は水素（H）、窒素（N）、酸素（O）、硫黄（S）のデフォルト値を利用できる。附属書 **J.G** 中のデフォルト値は無水無灰ベースで示される。デフォルト値は本文書で求めるレベルに応じて **ISO 16993** で示す式を用いて各ベースの値に変換されなければならない。

附属書 J.F
(参考)

この附属書における記号リスト

$q_{V,gr}$	分析したバイオ燃料の定容総発熱量
$q_{V,gr,d}$	乾燥した（無水）燃料の定容総発熱量（無水ベース，乾燥物）
$q_{V,gr,m}$	含水率 M をもつバイオ燃料の定容総発熱量
$q_{p,gr,d}$	乾燥した（無水）燃料の定圧総発熱量（無水ベース，乾燥物）
$q_{V,net,m}$	含水率 M をもつバイオ燃料の定容真発熱量
$q_{p,net}$	定圧真発熱量
$q_{p,net,d}$	乾燥した（無水）燃料の定圧真発熱量（無水ベース，乾燥物）
$q_{p,net,m}$	含水率 M をもつバイオ燃料の定圧真発熱量
$q_{V,ba}$	安息香酸の認証定容総発熱量
$q_{V,2}$	助燃剤の定容総発熱量
Q_{fise}	ヒューズ燃焼からの補正熱量
Q_{ign}	点火線の酸化からの補正熱量
Q_N	硝酸生成（液状の水並びにガス状の窒素及び酸素によるもの。）からの補正熱量
Q_S	ボンベ中の水溶液の硫酸からの硫黄がガス状の二酸化硫黄になるための補正
$Q_{N,S}$	硝酸及び硫酸に対する複合補正
$Q_{S,add}$	$Q_{N,S}$ に対する硫黄分の追加補正
M	バイオ燃料中の含水率
M_{ad}	一般分析試料の含水率
M_{ar}	到着ベース（サンプリング時）の全含水率
m_{ba}	安息香酸の質量
m_1	バイオ燃料の質量
m_2	助燃剤の質量
m_{cr}	るつぼの質量
ε	熱量計の有効熱容量
ε_0	ボンベ中にあるつぼをもたない仮想的な熱量計の熱容量
ε_c	全熱量計質量基準としての熱量計の有効熱容量
$\varepsilon_{(n)}$	n 回測定 of ε を基準にした熱量計の平均有効熱容量
$\varepsilon_{0(n)}$	n 回測定 of ε_0 を基準にした熱量計の平均有効熱容量
$\hat{\varepsilon}$	観測温度上昇 $(t_f - t_i)$ の関数としての ε の最小二乗法からの ε の最適評価（平均値に相当する。）
$C_{p,cr}$	るつぼの比熱容量
$C_{p,aq}$	比熱容量
θ	補正温度上昇
T	発熱量計算時の基準温度 ($T=298.15$ K)
t	熱量計温度
t_i	燃焼期間の初期温度
t_f	燃焼期間の最終温度（＝基準温度）
$t_f - t_i$	観測上昇温度
Δt_{ex}	熱損失補正
t_j	恒温槽（ジャケット）温度
$t_j - t$	熱落差
t_{∞}	等温壁式熱量計（“無限”時間）の漸近的な温度
t_{mi}	燃焼前における平均温度

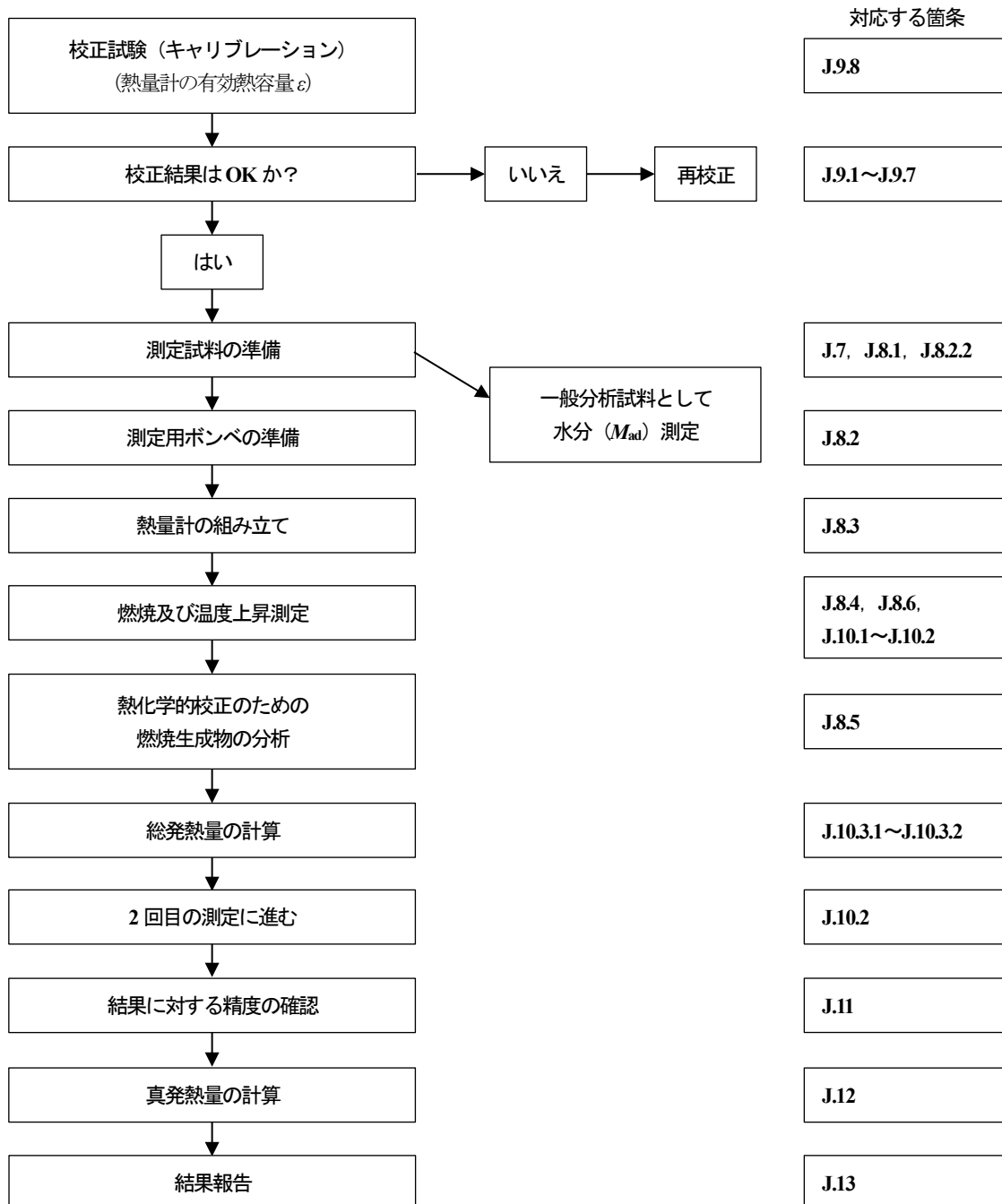
t_{mf}	燃焼後の平均温度
t_{Fa}	燃焼期間終了後 a 分の温度
t_x	時間 τ_x における温度
τ	時間
τ_i	燃焼期間開始の時間
τ_f	燃焼期間終了の時間
τ_x	ディキンソン (Dickinson) の推定時間
R	気体定数 ($R=8.31447 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$)
G	比速度定数
g	調整期間における温度上昇速度 (dt/dt)
g_i	燃焼前における温度上昇速度
g_f	燃焼後における温度上昇速度
P_{st}	かくはん動力
daf	無水無灰
$w(A)_d$	無水バイオ燃料の灰分
$w(C)_d$	無水バイオ燃料の炭素含有量
$w(Cl)_d$	無水バイオ燃料の塩素含有量
$w(H)_d$	無水バイオ燃料の水素含有量 (バイオ燃料中の水素と同じように鉱物質の水和水からの水素を含む。)
$w(O)_d$	無水バイオ燃料の酸素含有量
$w(N)_d$	無水バイオ燃料の窒素含有量
$w(S)_d$	無水バイオ燃料の硫黄含有量

附属書 J.G
(参考)

発熱量計算時に最も使用される固体バイオ燃料のデフォルト値

バイオ燃料の起源		水素 (H) 質量分率 無水無灰ベース	酸素 (O) 質量分率 無水無灰ベース	窒素 (N) 質量分率 無水無灰ベース	硫黄 (S) 質量分率 無水無灰ベース
1.1 森林、植林地及びその 他からの未利用木材 1.2.1 化学処理されていな い木材副産物及び残材	樹皮、葉を有しない樹幹材 [1.1.3.3, 1.1.3.4, 1.2.1.3, 1.2.1.4]	6.2	43	0.1	0.02
	全木 [1.1.1, 1.1.2]	6.2	43	0.2	0.02
	林地残材 [1.1.4]	6.1	41	0.5	0.04
	樹皮 [1.1.6, 1.2.1.5]	6.1	40	0.4	0.1
	早生樹 [1.1.1.3, 1.1.2.3]	6.3	44	0.5	0.05
<p>注記1 上記リストの数値は ISO/TC 238/WG4 によって文書化され、承認を受けている。</p> <p>注記2 上記リストの数値は無水無灰ベースである。ISO 16993 に“分析ベース”から“無水ベース”への換算式を掲載している。</p> <p>注記3 固体バイオ燃料の起源についての仕様は ISO 17225-1:2014 表 1 に従って掲載している。</p>					

附属書 J.H (参考) 発熱量測定作業のフローチャート



附属書 K (規定) かさ密度の測定

序文

この附属書 K は、固体バイオ燃料のかさ密度を測定する方法として、ISO 17828:2015 Solid biofuels— Determination of bulk density (固体バイオ燃料—かさ密度の測定) を引用する。

この附属書は、流動性を有して、連続的な流れの中で搬送可能な固体バイオ燃料のかさ密度の測定法について規定する。実際的な理由から、測定には 5 L 又は 50 L の体積の二つの標準的な計量容器を採用した。これらの容器の体積が限られているため、一部の燃料、例えば粗木片、未粉碎の樹皮、結束された材料及び大きなブリケットはこの附属書の適用範囲から除外されている。そのような燃料のかさ密度は、輸送に使用されるコンテナ (容器) 又はローリーの質量及び体積から計算ができる。

固体バイオ燃料の実際の貯蔵量要件を決定するには、通常、試料分析の条件 (基準計量容器体積に対する堆積物の高さ、含水率) とは異なり、他の異なる貯蔵条件も考慮する必要がある。

この附属書に記載の方法は、幾つかの理由によつてばら積み材料を衝撃にさらすことを定めている。衝撃は一定量の体積減少をもたらす、これは生産途中に生じる圧縮効果の原因となる。圧縮効果は、燃料が、通常、本測定法で採用した計量容器よりもはるかに大きい容器、又はサイロ内に輸送又は貯蔵されるという事実起因する。

実際には、より高い質量荷重は、負荷圧力の増大及び材料の沈降をもたらす、輸送中の振動によってさらに強められる。実際の充填作業又は荷下ろし作業では、通常、試験実施に選択した方法よりも高い落下深度が適用される。これはまた、粒子落下時の運動エネルギー増加によって、より高い圧縮をもたらす。

したがって、試料に一定の衝撃を与える方法は、衝撃を与えない方法より優れているとして、かさ密度の反映に実用上通用すると考えられてきた。これは、多くの国で一般的な手順である輸送車両の体積負荷から、供給燃料の質量を推定する必要がある場合に特に当てはまる。

K.1 適用範囲

この附属書は、基準計量容器を用いて固体バイオ燃料のかさ密度を測定する方法について規定する。この方法は、公称最大粒度 100 mm の流動性のある固体バイオ燃料に適用可能である。

かさ密度は絶対値ではない。そのため結果の相互比較が可能な様に測定条件が基準化されている。

注記 固体バイオ燃料のかさ密度は、振動、衝撃、圧力、生分解、乾燥及び湿潤といった種々の要素によって変動する。そのため、測定されたかさ密度は、輸送、貯蔵、又は積み替えなどの現場実態から逸脱することがある。

K.2 引用規格

次に掲げる引用規格は、この規格に引用されることによって、その一部又は全部がこの規格の要求事項を構成する。この引用規格は、記載の年の版を適用し、その後の改正版 (追補を含む。) は適用しない。

ISO 17828:2015 Solid biofuels — Determination of bulk density
(ISO 17828:2015 固体バイオ燃料—かさ密度の測定)

K.3 用語及び定義

この附属書に用いる主な用語及び定義は、**附属書 A** による。

K.4 原理

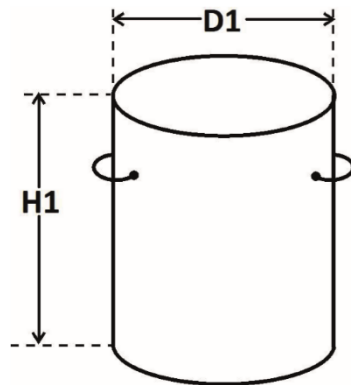
所定のサイズ及び形状の測定試料を基準容器に充填し、定義された衝撃を与えて圧密化し、その後に秤量する。かさ密度は、標準体積当たりの正味質量から計算され、測定された含水率で報告される。

K.5 試験装置及び試験器具

K.5.1 計量容器

K.5.1.1 概要

容器は、円筒形であり、耐衝撃性で滑らかな表面材料で製造されていること。容器は、形状や体積の変化を防ぐために、変形に強いものであること。容器は防水性があること。取扱いを容易にするため、取っ手は外部で固定する。直径に対する高さの比は、1.25～1.50 の範囲内にあること。

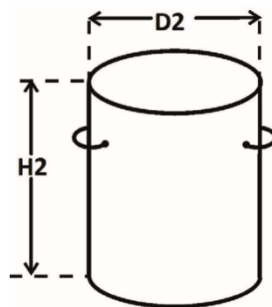


記号

D1 360 mm

H1 491 mm

図 K.1—大型計量容器



記号

D2 167 mm

H2 228 mm

図 K.2—小型計量容器

K.5.1.2 大型容器

大型計量容器（図 K.1 参照）は、50 L (0.05 m³) の内体積をもち、体積は±1 L (=2%) のずれを許容する。有効径（内径）は360 mm、有効高さ（内寸）は491 mm（図 K.1 参照）とする。高さ—直径比が K.5.1.1 であれば、寸法変化は許容する。

K.5.1.3 小型容器

小型計量容器（図 K.2 参照）は、5 L (0.005 m³) の内体積をもち、体積は±0.1 L (=2%) のずれを許容する。有効径（内径）は167 mm、有効高さ（内寸）は228 mm（図 K.2 参照）とする。高さ—直径比が K.5.1.1 であれば、寸法変化は許容する。

K.5.2 天びん

K.5.2.1 天びん1

天びんは、10 g の桁まで読み取れること。この天びんは、大型容器での測定に使用する。

K.5.2.2 天びん2

天びんは、1 g の桁まで読み取れること。この天びんは、小型容器での測定に使用する。

K.5.3 小角材（すり切り棒）

K.5.1.1において、容器の直径より長く剛性のある小角材をすり切り棒として用いる。計量容器のふちに沿って横方向に動かし計量容器内の材料をすり切る。

注記 計量容器と **K.5.4** の木質ボードの間に 150 mm の落下高さを位置決めするために、別の小角材又は他の器具を用いることを推奨する。

K.5.4 木質ボード

約 15 mm の厚さをもつ平らな木質ボード（例えば、OSB、合板）で、衝撃を与える際の容器落下に十分な大きさをもつもの。

K.6 試料の調製

サンプリングは、**附属書 B** に準拠して実施すること。必要であれば、試料は**附属書 B** に準拠して測定試料に分割する。測定試料の体積は最低測定容器の 30 % 以上多くする。

注記 水分は試料内で均一に分布するように注意する必要がある。

K.7 手順

K.7.1 容器体積の測定

使用前に、容器の質量及び充填量を測定すること。空の清潔で乾燥した容器を天びん（**K.5.2.1** 又は **K.5.2.2**）で計量する。次いで、最大体積まで水及び数滴の湿潤剤（例えば、液体石鹸）を容器に充填する。それを再び計量する。水は 10 °C ~ 20 °C の温度であること。容器の体積 (V) を水の正味質量と水の密度 (1 kg/dm^3) から計算し、大型容器の場合は 0.01 L ($0.000 01 \text{ m}^3$)、小型容器は 0.001 L ($0.000 001 \text{ m}^3$) の桁に丸めて記録すること。

注記 1 水密度に及ぼす温度の影響は無視できる。

注記 2 容器は定期的に清掃し、その体積は定期的な点検しなければならない。

K.7.2 容器の選択

大型容器（**K.5.2.1**）は、**ISO 17225** 固体バイオ燃料のうち比較的大きめの材料に使用できる。公称最大粒度 12 mm 未満の材料及び直径が 12 mm 以下のペレットについては、小型容器（**K.5.2.2**）を使用することができる。

K.7.3 測定手順

a) 容器上部ふちの上 200 mm ~ 300 mm の高さから試料を落下し、最大高さの円すい（錐）が形成されるまで、試料材料を注ぐことによって容器を充填する。

注記 1 充填する前に、容器が乾燥して清潔であることを確認すること。

b) 150 mm の高さから充填された容器を木製板（**K.5.4**）の上に自由落下させることによって、充填された容器は衝撃を受けて試料が沈降する。衝撃試験前に、木製板の落下領域から粒子を除去する。容器が垂直に板に当たることを確認する。衝撃を与える操作をさらに 2 回繰り返して合計 3 回を行う。次に、**K.7.3 a)** の要領で容器の上部に生じた空間部を再充填する。

注記 2 **K.5.3** で示した別の小角材は、落下前の計量容器と木製板との距離の間隔を決めるために使用する。

また、同等の衝撃を生じさせる他の機構も可能である。

- c) 余分な材料を、小角材（すり切り棒）(K.5.3) を用いて除去する。すり切り作業は容器の縁に沿ってゆっくり振幅運動して行う。測定試料に粗い材料が含まれている場合は、すり切り棒の移動を妨げる全ての粒子を手で取り除く。大きな粒子の除去で平面にくぼみができただけの場合、くぼみは再充填し、この除去作業を繰り返す。
- d) 試料材料の入っている容器を計量する。
- e) 繰り返して測定するため使用済みの試料材料を未使用の試料材料を併合する。重複測定の 1 回ごと K.7.3 a)～K.7.3 d) の手順を繰り返す。
- f) かさ密度測定直後に、附属書 D 又は附属書 E に準拠して試験試料（到着ベース）材料の含水率を測定する。

K.8 計算

K.8.1 到着ベースのかさ密度の計算

式(K.1)に従って、到着ベースの試料のかさ密度 (BD_{ar}) を計算する：

$$BD_{ar} = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \dots\dots\dots(K.1)$$

- ここで、 BD_{ar} : 到着ベースのかさ密度 (kg/m^3)
- BD_d : 無水ベースの試料のかさ密度 (kg/m^3)
- m_1 : 空容器の質量 (kg)
- m_2 : 充填された容器の質量 (kg)
- V : 計量容器の正味体積 (m^3)

各個別決定の結果は、小数点第 1 位まで計算しなければならない。さらに報告を目的とするときには、個々の結果の平均値を計算して $10 kg/m^3$ 単位に丸めなければならない。

K.8.2 無水ベースでのかさ密度の計算

無水ベースでの測定試料のかさ密度 (BD_d) は式(K.2)で計算される。

$$BD_d = BD_{ar} \times \frac{(100 - M_{ar})}{100} \dots\dots\dots(K.2)$$

注記 K.8.2 の式(K.2)は、収縮又は膨張を無視している。これは通常、測定試料が異なる乾燥状態で測定された場合に大きな偏差を生じる。木質燃料の場合、これらの現象は、通常、樹種に応じて、含水率約 25% の繊維飽和点以下で発生する。したがって、材料試料間の真の比較は、かさ密度が同様の含水率で測定される場合にのみ可能である。もし、異なる含水率の材料の試料の比較において、少なくとも一つの試料が繊維飽和点未満である場合、膨潤又は収縮の効果は、繊維飽和点以下の含水率差 1 ポイント当たり体積変化率は約 0.7 % の程度であると同様に含水率に差のある材料に基づいて測定値を比較するには、この補正係数の適用が有用である。

K.9 繰り返し精度及び再現精度

K.9.1 繰り返し精度

同一試験室で同一装置を使用して同一測定者が短時間内に行った重複測定 (K.7.3 参照) の到着ベースかさ密度 (BD_{ar}) について得られた結果は、表 K.1 の値を超えてはならない。

K.9.2 再現精度

同じ試料から得られた代表とする測定試料について二つの異なる試験室のそれぞれで実施された、到着ベースのかさ密度 (BD_w) の重複測定 (K.7.3 参照) の結果の平均値は、表 K.1 の値を超えてはならない。

表 K.1—繰り返し精度及び再現精度

かさ密度	得られた結果間の最大許容差	
	繰り返し精度の限度	再現精度の限度
300 kg/m ³ 未満のかさ密度	3.0 %	6.0 %
300 kg/m ³ 以上のかさ密度	2.0 %	4.0 %

K.10 試験報告書

試験報告書には、少なくとも次の情報が含まれていなければならない。

- a) 試験実施試験所名及び試験実施日
- b) 試験に使用した製品 (又は試料) 名
- c) この附属書の引用
- d) 用いた測定容器仕様
- e) K.8.1 に従って得られた到着ベースの含水率での試験結果 (必須) 又は K.8.2 に従って得られた試験結果 (任意) を該当する記号
- f) 測定中に確認された、結果に影響する可能性がある異常な事象
- g) この附属書からの逸脱点又は任意とみなされる事項

附属書 L (規定) 炭素・水素及び窒素の測定

序文

この附属書 L は、固体バイオ燃料中の窒素の全含有量を測定する方法として、ISO 16948:2015 Solid biofuels — Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen (固体バイオ燃料—炭素・水素及び窒素の全含有量の測定) を引用する。炭素、水素及び窒素の機器分析方法は、現在広く普及しており、しばしば国際標準が存在する以前に開発された化学的方法よりも、広く使用されている。

炭素、水素及び窒素の信頼性の高い測定は品質管理にとって重要であり、測定結果は固体バイオ燃料の燃焼に適用される計算の入力パラメータとして使用できる。窒素含有量の環境上の重要性は、NO_xの排出(フューエル NO_xの形成)と関連している。水素含有量は、真発熱量の算出において重要である。CO₂排出量の決定には炭素含有量が必要である。

ケルダール法は、0.1%未満の濃度で窒素含量を測定する方法として、最も信頼できることが認識されている。適当な方法はISO 333に要約されている。

L.1 適用範囲

この附属書は、固体バイオ燃料中の全炭素、水素及び窒素含有量の測定方法について規定する。

L.2 引用規格

次に掲げる引用規格は、この規格に引用されることによって、その一部又は全部がこの規格の要求事項を構成する。この引用規格は、記載の年の版を適用し、その後の改正版(追補を含む。)は適用しない。

ISO 16948:2015 Solid biofuels — Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen
(ISO 16948:2015 固体バイオ燃料—炭素・水素及び窒素の全含有量の測定)

L.3 用語及び定義

この附属書に用いる主な用語及び定義は、附属書 A による。

L.4 原理

既知の質量の試料を酸素又は酸素/キャリアガス混合条件で燃焼させると、灰及び気体状の燃焼生成物に変換される。気体状の燃焼生成物は主に二酸化炭素、水蒸気、窒素又は窒素酸化物、硫黄及びハロゲン化水素の酸化物及びオキシ酸からなる。硫黄又はハロゲン化物生成物に付随する水素は、水蒸気として放出されるために確実に処理する。窒素の酸化物は窒素に還元され、妨害成分は除去される。次いで、ガス中の二酸化炭素、水蒸気及び窒素を、適切なガス分析機器によって定量的に測定する。

L.5 試薬及び校正物質

L.5.1 概要

警告 試薬の取扱いには注意が必要で、その多くは有毒で腐食性がある。

特に記載のない限り、分析には認められた分析グレードの試薬と校正標準試薬のみを使用する。

L.5.2 キャリアガス

使用するキャリアガスは、ヘリウム又は機器製造業者によって指定されたガスを使用する。

L.5.3 酸素

酸素は、機器製造業者が指定した物を使用する。

L.5.4 追加の試薬

追加の試薬は、機器製造業者が指定したタイプ及び品質の試薬。

L.5.5 校正物質

校正に適した純粋な有機物質の例を表 L.1 に示す。

表 L.1—適切な校正物質の例と理論的な C, H 及び N の含有量

名称	化学式	% C	% H	% N
Acetanilide アセトアニリド	C ₈ H ₉ NO	71.1	6.7	10.4
Atropin アトロピン	C ₁₇ H ₂₃ NO ₃	70.6	8.0	4.8
Benzoic acid 安息香酸	C ₇ H ₆ O ₂	68.8	5.0	0.0
Cystine シスチン	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂	30.0	5.0	11.7
Diphenyl amine ジフェニルアミン	C ₁₂ H ₁₁ N	85.2	6.6	8.3
EDTA エチルジエタミン四酢酸	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	41.1	5.5	9.6
Phenylalanine フェニルアラニン	C ₉ H ₁₁ NO ₂	65.4	6.7	8.5
Sulfanil amide スルファニルアミド	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S	41.8	4.7	16.3
Sulfanilic acid スルファニル酸	C ₆ H ₇ NO ₃ S	41.6	4.1	8.1
TRIS トリス	C ₄ H ₁₁ NO ₃	39.7	9.2	11.6

校正物質は無水で、高純度、すなわち 99.9 % 以上でなければならない。校正目的のためには、理論値ではなく、校正物質の証明書に従った C, H, N の含有量を使用しなければならない。この附属書の要件を満たしていれば、他の純粋な校正物質を使用することができる。

L.5.6 認証標準物質 (CRM 又は SRM) の使用

校正の精度が要求される性能特性を満たすかどうかを確認するために、国際的に認知された機関が発行した認証標準物質を使用する。認証標準物質の例は、NBS 1573 トマト葉及び NBS 1575 松針葉である。

マトリックス効果又は濃度範囲の制限によって、認証された標準物質の良好な回収率が得られない場合、少なくとも二つの CRM 又は SRM による校正がこれらの問題を解決する可能性がある。この場合、校正に使用されたもの以外の CRM 又は SRM 材料を検証目的で使用する。

注記 CRM, SRM は次の目的で使用する。

- a) 正確な分析方法の確立。
- b) 消耗品等の交換、試験所での品質管理、分析成績の確認、最新の検出限界に用いるなどとして測定装置を適切に調整すること。
- c) 測定品質保証プログラムの長期的な妥当性と完全性を保証すること。

L.6 試験装置及び試験器具

試験方法を満足に実行するためのコンポーネントと構成を様々利用できるため、ここでは特定のシステム仕様を示さないことにする。

ただし、装置は次の機能要件を満たさなければならない。

- a) 試料の燃焼条件は、炭素（鉍物炭酸塩を含む。）、水素（鉍物の構成水を含む。）及び存在する窒素の全てが、二酸化炭素、水蒸気（硫黄及び揮発性ハロゲン化物のオキシ酸に付随する水素を除く。）、窒素ガス又は窒素酸化

- 物のそれぞれに変換されなければならない。
- b) ガス中の二酸化炭素、水蒸気又は窒素の検出及び測定を、妨害する成分を除去又は分離するために、燃焼ガス又は代表的な成分を処理しなければならない。
 - c) 水素含有量を測定する前に、ハロゲン化水素又は硫黄オキシ酸として存在する水素は、水蒸気としてガス中に放出されなければならない。
 - d) 燃焼プロセスによって生成される窒素酸化物は、検出器で検出される前に窒素に還元されなければならない。
 - e) 検出システムは、適用可能な全ての範囲にわたって、好ましくは直線的に、燃焼ガスの濃度と直接関連する応答を示さなければならない。
 - f) 検出システムが非線形応答を示す場合は、燃焼ガスの濃度と正確に相關するような応答を評価するための方法を備えていなければならない。
 - g) 必要に応じて他の適切なデータを入力した後、検出器応答を表示したり試料中の炭素、水素、窒素の濃度を計算して表示したりする手段を含まなければならない。

L.7 試験試料の調製

試験試料は、**附属書 B** に準拠して作成する。一般分析試料の公称最大粒度は 1 mm 以下とする。試験試料の含水率は、試験試料の別の部分を使用して**附属書 F** に記載されている方法によって同時に測定しなければならない。

注記 1 幾つかの機器では、公称最大粒度 1 mm 以下の試験試料を調製する必要がある。所望の精度を維持するためには 0.25 mm である。“初めての試料”については、適切な粒度の妥当性を実験で検証することが望ましい。

注記 2 ある種の機器では、誤った結果が得られないように、無水の分析試料で水素の測定を行う必要がある。乾燥試料で測定する際には、分析試料を測定直前に**附属書 F** に記載されている方法で乾燥する。乾燥した試料を使用する場合、誤った低炭素結果を得るおそれがある。

L.8 操作

L.8.1 測定試料の調製

機器種類と炭素、水素、窒素濃度予想値に応じて、製造元が推奨する量の試験試料を（相対）誤差 0.1 % で秤量する。測定試料は、マイクロ又はセミマイクロ分析計の場合には、試料カプセルに直接秤量する。そうでなければ、直接計量してもよいし、適切な計量容器から移してもよい。

L.8.2 装置の校正

最初に分析システムを評価するときは、製造元の指示に従って測定のための校正機能を設定する。必要に応じて、分析中に設定された校正機能を調整する。レプリケート分析、SRM 及び CRM の使用、基準試料を用いて基準チャートを作成するなどして、装置の性能をチェックする。校正及び品質管理の体制は、測定の不確かさを必ず得られるように編成し、維持すること。

L.8.3 試験試料の分析

分析機器製造業者の指示に従って試験試料の測定試料 (**L.8.1**) を分析する。

試料のバッチ間の間隔で、校正物質 (**L.5.5**)、CRM (**L.5.6**) 又は実験室内部用の対照試料を分析する。

対照試料は、試料と同等の炭素、水素及び窒素含有量とする。

自動装置（CHN 元素分析装置）で分析を実行する例

- a) 機器を調整する二つの模擬試料
- b) 校正值の確認又は校正を行うための三つの試料
- c) 一つの試験室対照試料，実際の試料の種類に対する機器性能を保証するためのもの
- d) 九つの試料（2 回実施すること。）
- e) 校正を確認する校正物質の二つの試料
- f) 全ての試料が処理されるまで d)～e)の繰り返し
- g) 一つの試験室試料

分析実行中における校正の確認は，設定した校正機能の調整目的で使用することができる（L.8.2 参照）。調整は，機器性能の小さなドリフトを補うのみとし，相対誤差が 10%を超える場合は通常，機器誤動作の可能性はある。

L.9 結果の表記

分析されたバイオ燃料試料の全炭素，水素及び窒素含有量は，質量分率（%）として記録する。

繰り返し測定の平均値として，無水ベースで結果を報告する。以下の式は，無水ベースの計算に使用される。

$$\text{炭素含有量} : C_d = C_{ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \dots\dots\dots(L.1)$$

$$\text{窒素含有量} : N_d = N_{ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \dots\dots\dots(L.2)$$

$$\text{水素含有量} : H_d = \left[H_{ad} - \frac{M_{ad}}{8.937} \right] \times \frac{100}{M_{ad}} \dots\dots\dots(L.3)$$

ここで，
d : 無水ベース
ad : 分析値
M_{ad} : 分析実施時の一般分析試料の含水率

係数 8.937 は，試料中に存在する水分の水素濃度を計算するためのものである。係数は，水（H₂O）の化学式と水素（1.008）と酸素（15.9994）の原子量から得られる。

結果は，ISO 16993 に従って，到着ベースとして計算することができる。

L.10 試験報告書

試験報告書には，少なくとも次の情報が含まれていなければならない。

- a) 試験実施試験所名及び試験実施日
- b) 試験に使用した製品（又は試料）名
- c) この附属書の引用
- d) 測定方法
- e) L.9 にある結果の表記に示す式によって計算した試験結果
- f) 測定中に確認された，結果に影響する可能性がある異常な事象
- g) この附属書からの逸脱点又は任意とみなされる事項

附属書 M (規定) 硫黄及び塩素の測定

序文

この附属書 M は、固体バイオ燃料中の全硫黄及び全塩素含有量の測定方法について ISO 16994:2016 Solid biofuels — Determination of total content of sulfur and chlorine (固体バイオ燃料—硫黄及び塩素の全含有量の測定) を引用する。硫黄及び塩素は、固体バイオ燃料中に様々な濃度で存在する。燃焼プロセス中、それらは通常、硫黄酸化物及び塩化物に転換される。これらの元素及びその反応生成物の存在は、腐食及び環境に有害な排出に大きく寄与し得る。

塩素は、有機及び無機化合物中に存在し、ISO 16995 で測定できる水溶性塩化物の量を超えるか、又は等しい。

密閉燃焼容器内の酸素雰囲気中での燃焼は、硫黄及び塩素の全含有量を決定するための分解方法として望ましい方法である。この方法の利点は、分解を ISO 18125 で規定する発熱量の測定に関連付けて実施できることである。密閉容器での分解は適切な代替方法である。他の分析技術 [例えば、管状炉における高温燃焼及びエシュカ (Eschka) 法] もまた使用され得る。塩素及び硫黄化合物は、種々の方法、例えば、イオンクロマトグラフィー、ICP、滴定法によって測定できる。

これらの方法がバイオマス標準物質で検証され、また M.10 の要件を満たしている場合、自動装置及び代替方法を使用することができる。

M.1 適用範囲

この附属書は、固体バイオ燃料中の全硫黄及び全塩素含有量の測定方法について規定する。この附属書は、燃料分解のための二つの方法と、分解溶液中の元素定量のための種々の分析法を規定する。この附属書では自動装置の使用も含まれており、規定どおりに妥当性が検証され、性能特性がこの附属書に記載した方法と類似していることを条件とする。

M.2 引用規格

次に掲げる引用規格は、この規格に引用されることによって、その一部又は全部がこの規格の要求事項を構成する。この引用規格は、記載の年の版を適用し、その後の改正版 (追補を含む。) は適用しない。

ISO 16994:2016 Solid biofuels — Determination of total content of sulfur and chlorine
(ISO 16994:2016 固体バイオ燃料—硫黄及び塩素の全含有量の測定)

M.3 用語及び定義

この附属書に用いる主な用語及び定義は、附属書 A による。

M.4 原理

M.4.1 一般

全硫黄及び全塩素含有量の測定は、2段階（M.4.2 及び M.4.3）又は自動装置（M.4.4 参照）を用いて行われる。

M.4.2 バイオ燃料の分解

- 方法 A : 燃焼容器内の酸素雰囲気中での燃焼及び酸性ガス成分の吸収溶液中への吸収。
- 方法 B : ISO 16967:2015, パート A に記載する密閉容器での分解。

M.4.3 分解溶液中の硫酸塩及び塩化物の定量

- イオンクロマトグラフ法 : ISO 10304-1 による。
- ICP (Inductively Coupled Plasma, 誘導結合プラズマ) : ISO 11885 (硫黄及び塩素としての測定) による。

M.4.4 自動装置

装置を適切なバイオマス標準物質で調整した場合、自動機器を使用することができる。自動装置を使用する場合、硫黄及び塩素化合物は、気体成分として（例えば、赤外線法によって）検出される。自動装置の例としては、自動元素分析装置、AOX 分析装置が挙げられる。

自動装置又は蛍光 X 線を使用する場合は、それぞれの主要なバイオマス標準物質（ISO 17225-1:2014 の表 1 : 木質バイオマス、草本バイオマス又は果実バイオマスを参照。）について、以下の CEN Guide 13:2008 の箇条 3 に従い妥当性を検証すること。

CEN Guide 13:2008 の箇条 3 次の二つのアプローチのうちの一つを用いた代替方法の検証

- 完全な検証を参照方法に適用して行う方法。
- 参照方法を比較する相対的な検証。例えば実験室間での比較試験。

注記 例えば藁の標準物質のみで調整された装置は、例えば木材中の硫黄、塩素の自動測定には適していない。その理由に通常木材中のそれらの元素濃度がかなり低いか、異なるマトリックスの未知の影響のためによる。

M.5 試薬

次の試薬は、M.8.1.1（方法 A）に記載の分解方法に関連する。方法 B の試薬及び M.8.2 に従った異なる検出方法の試薬は、対応する標準物質で規定する。

M.5.1 一般

全ての試薬は少なくとも分析用グレードで、それぞれの目的に適していなければならない。特に、塩素と硫黄の含有量が測定に影響しない程度の微量のものであること。

M.5.2 水

脱イオン水で、通常は M.5.1 の要求事項を満たすこと。

M.5.3 酸素

99.5 % (V/V) 以上の分析用純酸素

M.5.4 助燃剤/エンハンサー (Combustion aid/enhancer)

安息香酸、パラフィン油、アセトブチレートカプセル、ポリエチレンバッグなど、種々の物質を使用できる。

M.5.5 認証標準物質 (CRM 又は SRM) の使用

認証標準物質を使用して、校正の精度が要求性能特性を満たしているかを確認する。認証標準物質としては、SRM 1570 ホウレンソウ葉、SRM 1571 果樹園の葉、SRM 1573 トマト葉及びSRM 1575 松針葉などである。

マトリックス効果又は濃度範囲の制限によって、認証標準物質の良好な回収率が得られない場合、二つ以上の CRM 又は SRM による校正によって、これらの問題を解決することができる (例えば、CRM 101 松針葉及び CRM 100 ブナの葉)。その場合、校正に使用されたもの以外の CRM 又は SRM を検証目的で使用するものとする。

注記 CRM, SRM は、次の目的で使用する。

- a) 正確な分析方法の確立。
- b) 消耗品等の交換、試験所での品質管理、分析成績の確認、最新の検出限界把握に用いるなどして測定装置を適切に調整すること。
- c) 測定品質保証プログラムの長期的な妥当性と完全性を保証すること。

M.6 試験装置及び試験器具

M.6.1 一般

M.6.1.1 分析天びん 0.1 mg の桁で測定できるもの

M.6.1.2 一般的な実験装置 メスフラスコやメスシリンダーなど

M.6.2 方法 A

M.6.2.1 錠剤成形器 (ペレットプレス) 0.1Nm の力を加えることができ、直径が約 13 mm の錠剤状に成形するための金型を備えたもの。

M.6.2.2 燃焼容器 硫黄及び塩素の測定に適したもの

燃焼容器は、発熱量の測定に使用されるものと同じであってもよい (ISO 18125 参照)。

燃焼容器は、試験中漏れがなく、液体の定量的回収が可能なもの。その内面の材質は、ステンレススチール又は燃焼プロセス、生成物の影響を受けない他の材料であること。

構造の原理から、製造に使用する材料又は燃焼容器表面に、燃焼中に形成された酸性ガスが吸着又は反応する可能性があり、それらを洗浄することができないため、熱量計の全ての燃焼容器を使用できるわけではない。

M.6.3 方法 B

試料分解容器と関連加熱装置 (ISO 16967 参照)

M.7 試験試料の調製

試験試料は、附属書 B によって作成された公称最大粒度が 1 mm 以下の一般的な分析試験試料とする。

注記 記載されている精度と繰り返し精度の限度を維持するために、1 mm（例えば、0.25 mm）未満の試験試料が必要な場合がある。1 mm 未満の公称最大粒度を使用する場合、結果の正確さは、試料に使用するサイズに調製された CRM に支配される。

結果は無水ベースで計算するので、試験試料の含水率は、試験試料の別の部分を使用して**附属書 E** によって同時に測定する。

M.8 操作

M.8.1 分解

M.8.1.1 方法 A : 密閉燃焼容器内での燃焼

固体バイオ燃料試料は、通常、低密度及びその燃焼挙動のため錠剤の形態で燃焼する。

- 約 1g の試料を採取する（燃焼容器が他の試料量用に設計されていない場合）。
- 適切な力で試料を押して、0.1 mg まで測れる小さくて壊れにくい錠剤状に成形する。発熱量を同時に測定する場合、最終的に試料量は**附属書 B** に従って調製する。
- 試料を石英ガラス又は金属のつぼに移す。燃焼は、助燃剤（**M.5.5**）を用いて行うことができる。
 - a) **液体助燃剤** 試料錠剤の質量を測定後、るつぼ内に置いた錠剤に液体助燃剤を滴下する（液体を吸着させる）。追加量は正確に計量する。
 - b) **燃焼袋又はカプセル** 粉末状の試料は、正確な既知質量の燃焼バッグ又はカプセルに充填することができる。試料の質量は、試料を充填した燃焼バッグ又はカプセルを秤量し、バッグ又はカプセルの質量を差し引くことで計算する。
 - c) **固体助燃剤** 試料の質量を測定した後、適切な量の補助剤（例えば、安息香酸）を添加し、助燃剤の追加量を秤量する。試料と助燃剤を注意深く混合し、前に示した方法で混合物全体を錠剤状に調製する。錠剤の質量が、試料の質量と助燃剤の質量に等しいことを確認する。
 - 燃焼容器に 1 mL の水を加える（発熱量を同時に測定する場合は **ISO 18125** も参照）。あるいは、水を省略するか、多量の水（最大 5 mL）も使用できる。塩素又は硫黄の含有量が質量分率で 2% を超える場合、生成された酸性化合物をアルカリ性水溶液で中和してもよい。イオンクロマトグラフィーを使用する場合、炭酸塩/重炭酸塩溶液のような吸収溶液を移動相に使用してもよい。全ての場合において、装置の校正及び空試験は、同じ量及び同じ種類の吸収溶液で行わなければならない。
- るつぼを所定の位置に置き、点火ワイヤを配置する。燃焼容器を組み立て、カバーをしっかりと締める。点火する前に、燃焼容器に 30 バール（3 MPa）の酸素を充填する。

注記 1 試料の塩素含有量が非常に低い場合、通常点火に使用される綿糸は、塩素含有量の測定値に著しく影響する可能性がある。この場合、綿糸不使用の高純度可燃性試料ホルダーを使用することで影響を回避できる。

注記 2 硫黄及び塩素濃度をイオンクロマトグラフィーで測定する場合（クロマトグラム中の幾つかのピークは十分に分離できない場合がある。）、特に燃焼容器を酸素バージすることで、燃焼プロセス中の亜酸化窒素生成を減少できる。

- 燃焼後、燃焼容器の圧力をゆっくりと開放してから容器をあける。
- 燃焼容器の内容物をメスフラスコ（50 mL 又は 100 mL）に移す。
- 燃焼容器、カバー及びるつぼ（るつぼ内の燃焼残留物を含む。）を水で十分洗浄し、洗液も全てメスフラスコに回収して、標線まで満たす。このとき燃焼後に形成された灰もフラスコ内に入れること。

試料に高濃度の硫黄や塩素（> 2%）を含む場合は、全ての酸性ガス成分が確実に溶解するように燃焼ガスをディスクフィルター付きガス洗浄びんに通して溶液に吸着させる。このガス洗浄びんからの溶液は燃焼容器洗液と混合するか、燃焼容器の溶液とは別個に分析する。

注記 3 試料に多量の灰分（> 5%）が含まれていると、塩素と硫黄が燃焼残留物にトラップされる可能性がある。

その場合、燃焼残留物の塩素及び硫黄含有量を XRF 又は灰の融解手順などで測定できる。あるいは、助燃剤と組み合わせて試料量を少なくする。

注記 4 硫黄、塩素の含有量が高い試料（例えば、草本試料又は廃棄試料）の後に塩素、硫黄の含有量の低い試料（例えば未利用木材）を分析する場合は、特に注意する。燃焼容器を洗浄する最も効率的な方法は、純粋な安息香酸で複数回燃焼させること（**M.8.1.3** 空試験参照）である。

その後の分析方法では、定容する前にろ過のような溶液の化学的処理が必要となる場合がある。

発熱量は同時に測定できる。この場合、**ISO 18125** に従わなければならない。他のハロゲン（フッ化物、臭化物、ヨウ化物）の含有量は、同様の方法で測定できる（EN 14582 参照）。

M.8.1.2 方法 B : 密閉容器での分解

密閉容器での分解方法は **ISO 16967** による。塩素の測定は、分解に試料 100 mg 当たり H₂O₂（過酸化水素）0.8 mL を使用する。塩素の損失を避けるために、**ISO 16967** に比べて多量に使用する。

M.8.1.3 ブランク試験

M.8.1.1（方法 A）又は **M.8.1.2**（方法 B）にそれぞれ記載されているのと同じ手順及び装置を用いて、ブランク試験を実施し、方法 A には安息香酸を使用すること。この試験は試薬に含む元素、装置及び雰囲気からの汚染の影響を調べるものである。この結果が定量に重大な影響を与えてはならない。

測定したブランク値は、試料で得られた値から差し引かれなければならない。元素濃度の高いときは、ブランク値は試料含有量の 10 %未満でなければならない。元素濃度の低い（試料中の 500 mg/kg 未満の含有量）のときは、試料液中の元素含有量の 30 %以下であることが望ましい。

M.8.2 検出方法

M.8.2.1 イオンクロマトグラフ法

イオンクロマトグラフ法は硫酸塩と塩化物を検出する方法である。この測定は **ISO 10304-1** による。

注記 分解によって得た溶液は、イオンクロマトグラフの損傷を避けるために、孔径 0.45 µm のフィルターチップを備えたシリンジを用いて濾過する。

M.8.2.2 その他の検出方法

次の方法は、国際レベルで標準化されて妥当性が検証済みであり、その性能特性が当該附属書の方法で得た結果と類似する場合に使用することができる。

表 M.1—硫酸塩及び塩化物の測定のための他の方法

方法	Cl	S	規格 (例)
ICP 法	○	○	ISO 11885
測光 (測色) 法	○		DIN 51727
比濁法		○	ASTM D516-07
電量測定法 (クーロメトリー)	○		DIN 38405-1 (method D1-3)
電位差滴定法	○		DIN 38405-1 (method D1-2)

M.8.3 装置の校正

最初に分析システムを評価するときは、製造元の指示に従って測定のための校正機能を設定する。必要に応じて、分析中に設定した校正機能を調整する。レプリケート分析、SRM 及び CRM の使用、基準試料を用いて基準チャートを作成するなどして、装置の性能をチェックする。校正及び品質管理の体制は、測定の不確かさを必ず得られるように編成し、維持すること。

M.8.4 分解溶液の分析

分解した測定試料を製造元の指示に従って分析する。

M.9 結果の表示

M.9.1 一般

結果は、重複測定の平均とし、M.9.2 及び M.9.3 によって無水ベースで計算する。他の基準、例えば ISO 16993 による到着ベースで計算することもある。

M.9.2 全塩素

式(M.1)によって、無水ベースにおける試料中の塩素総含有量 $w_{Cl,d}$ を質量分率(%)として算出する。

$$w_{Cl,d} = \frac{(C - C_o)}{m} \times 100 \times \frac{100}{(100 - M_{ad})} \dots\dots\dots(M.1)$$

- ここで、
- C : 溶液中の塩化物濃度 (mg/L)
 - C_o : ブランク試験の溶液中の塩化物濃度 (mg/L)
 - V : 溶液の体積 (L)
 - m : 使用した測定試料の質量 (mg)
 - M_{ad} : 分析試験試料中の含水率 [質量分率(%)]

M.9.3 全硫黄

式(M.2)によって、無水ベースでの試料中の硫黄の総含有量 $w_{S,d}$ の質量分率(%)を算出する。

$$w_{S,d} = \frac{(C - C_o) \times V}{m} \times 0.3338 \times 100 \times \frac{100}{(100 - M_{ad})} \dots\dots\dots(M.2)$$

- ここで、
- C : 溶液中の硫酸塩の濃度 (mg/L)
 - C_o : ブランク試験の溶液中の硫酸塩濃度 (mg/L)
 - V : 溶液の体積 (L)
 - m : 使用した測定試料の質量 (mg)
 - 0.3338 : 硫黄と硫酸塩のモル当量比
 - M_{ad} : 分析試験試料中の含水率 [質量分率(%)]

M.10 試験報告書

試験報告書には、少なくとも次の情報が含まれていなければならない。

- a) 試験実施試験所名及び試験実施日
- b) 試験に使用した製品 (又は試料) 名
- c) この附属書の引用
- d) 分解及び測定に使用した方法

- e) 試験結果及びその値のベース
- f) 測定中に確認された、結果に影響する可能性がある異常な事象
- g) この附属書からの逸脱点又は任意とみなされる事項

附属書 N (規定) 微量元素の測定

序文

この附属書 N は、固体バイオ燃料中の微量元素の測定方法について ISO 16968:2015 Solid biofuels — Determination of minor elements (固体バイオ燃料—微量元素の測定) を引用する。この附属書では、湿式化学分析法が記載されている。バイオマス標準物質のように適切な試料で妥当性が検証された場合、蛍光 X 線 (XRF) や加熱気化水銀分析装置などの代替方法を利用できる。

N.1 適用範囲

この附属書は、固体バイオ燃料中のひ素、カドミウム、コバルト、クロム、銅、水銀、マンガン、モリブデン、ニッケル、鉛、アンチモン、バナジウム及び亜鉛といった微量元素の測定方法を規定する。また、この附属書では試料の分解方法、検液の分析に際して各元素に適した機器分析方法を示す。セレン、錫及びタリウムのような他の元素の測定についても、附属書に記載されている方法を適用できる。

N.2 引用規格

次に掲げる引用規格は、この規格に引用されることによって、その一部又は全部がこの規格の要求事項を構成する。この引用規格は、記載の年の版を適用し、その後の改正版（追補を含む。）は適用しない。

ISO 16968:2015 Solid biofuels — Determination of minor elements
(ISO 16968 固体バイオ燃料—微量元素の測定)

N.3 用語と定義

この附属書に用いる主な用語及び定義は、附属書 A による。

N.4 記号及び略語

N.4.1 元素記号

As	ひ素
Cd	カドミウム
Co	コバルト
Cr	クロム
Cu	銅
Hg	水銀
Mn	マンガン
Mo	モリブデン
Ni	ニッケル

Pb	鉛
Sb	アンチモン
V	バナジウム
Zn	亜鉛

N.4.2 略語

CV-AAS	還元気化原子吸光分析法
GF-AAS	黒鉛炉型原子吸光分析法
HG-AAS	水素化物発生原子吸光分析法
ICP-OES	誘導結合プラズマ発光分光分析法
ICP-MS	誘導結合プラズマ質量分析法

N.5 原理

試料は、フッ素樹脂製の密閉容器の中で硝酸、過酸化水素水及びフッ化水素酸を加え、マイクロウェーブや電熱器を用いて分解する。得られた検液は希釈して、元素ごとに適当な機器を用いて測定する。

N.6 試薬

化学分析用又はそれ以上のグレードの試薬を用いる。ブランク値が許容レベル（分析結果の30%）を超える場合、より高純度な試薬の使用の検討が必要である。

N.6.1 水 測定に影響を及ぼす微量元素が含まれないこと。

注記1 脱イオン水又は二重蒸留水は、通常この要件を満たす。

注記2 使用する水は、実験室用の超純水製造システムを使用して生成する。(導電率=0.056 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

N.6.2 フッ化水素酸 (HF) 40% (w/w), $\rho=1.13 \text{ g/mL}$

警告 フッ化水素酸は健康被害をもたらす可能性がある。

N.6.3 過酸化水素水 (H_2O_2) 30% (w/w), $\rho=1.11 \text{ g/mL}$

N.6.4 硝酸 (HNO_3) $\geq 65\%$ (w/w), $\rho=1.41 \text{ g/mL}$

N.6.5 ホウ酸 (H_3BO_3) 4% (w/w)

N.6.6 認証標準物質 (CRM, SRM) 校正の精度が要求される性能特性を満たすかどうかを確認するために国際的に認知された機関が発行した物。

例 NBS1570 ホウレンソウ葉, NBS1571 果樹園葉, NBS1573 トマト葉及びNBS1575 松針葉。

マトリックス効果や分析可能な濃度範囲の制限によって入手可能な標準物質では十分な回収率が得られない場合、2種類以上のCRM, SRMで校正することによって、これらの問題を解決することができる。この場合、試験結果の検証には校正に使用したもの以外のCRM, SRMを用いる。

注記 CRM, SRMは、次の目的で使用する。

- 正確な分析方法の確立。
- 消耗品等の交換、試験所での品質管理、分析成績の確認又は最新の検出限界把握に用いるなどして測定装置を適

切に調整すること。

- c) 測定品質保証プログラムの長期的な妥当性と完全性を保証すること。

N.7 試験装置及び試験器具

N.7.1 加熱炉, 電熱器 分解操作に適し, 220°C±10°Cの精度で使用可能なもの。

N.7.2 マイクロウェーブオーブン 温度制御装置を備えた室内用のもの。

N.7.3 分解容器 加熱システムで用いる。通常はフッ素樹脂製。

N.7.4 天びん 1 mg を読み取れるものを用いる。

N.7.5 樹脂製のメスフラスコ

N.8 試験試料の調製

試験試料は**附属書 B**に準拠して公称最大粒径が 1 mm 以下になるように調製する。試験試料の粉碎に際しては、ミルの素材から汚染されないよう十分に注意する。例えば、クロムやニッケルを測定する場合、ミルの刃はステンレス製ではなく炭化タングステン製やチタン製のものを使用するとよい。また、高速ミルは摩耗率が高いので使用しない方がよい。

結果は無水ベースで計算するため、試験試料の含水率を**附属書 F**に従って求める。

N.9 試験操作

N.9.1 分解

- 分解容器内で、均質な試料を 400 mg～500 mg, 1 mg の桁まで秤量する。
- 2.5 mL の過酸化水素水 (30%) を加え, 1 分～5 分放置する。
- 5 mL の硝酸 (65%) を加える。
- 0.4 mL のフッ化水素酸 (40%) を加え, 分解容器を閉じる。なお, 同種の固体バイオ燃料でフッ化水素酸を使用しなくても同等の結果が得られることが確認できていれば, フッ化水素酸の使用を省略してよい。また, フッ化水素酸を使用する場合は, 耐性のある機器・器具を用いる必要がある。

注記 1 この試験で使用するフッ化水素酸は比較的低濃度なので, ICP-OES や ICP-MS を使用する場合はネブライザーを耐フッ化水素酸のものに変更すれば十分である。フッ化水素酸への適応性は, 製造業者に確認をする。

GF-AAS や ICP-OES を使用する場合, ホウ酸を使用してフッ化水素酸を錯体化するのも有効である。この方法を適用する場合は検証試験が必要である。また, ホウ酸の純度にも注意する。

- 試料の分解のため, 以下の加熱条件に従って試料を加熱する
電熱器加熱 ステップ 1 : 1 時間以上かけて 220°C まで昇温する (3.33°C/分)。
ステップ 2 : 220°C で 1 時間保持する。
上記温度は, 電熱器の指示値を参照すること。

注記 2 フッ素樹脂製の容器を用いる分解装置の中には, 170°C 以上に温度を上げることができないものがある。この場合, バイオマス標準材料を用いた分析において 220°C で加熱した場合と同等の結果を得ることができるのであれば, 低い温度で分析を行ってもよい。

マイクロ波加熱 ステップ1：15分以上かけて190℃まで昇温する。
ステップ2：190℃で20分間保持する。
上記の温度は、検液の温度を示す。

- 冷却後、検液をメスフラスコに移す。分解容器を高純度の水で丁寧に洗い、洗浄水をメスフラスコに移す。適用する機器分析方法に応じて、検液を高純度の水で希釈する。

N.9.2 検出方法

- ICP-MS, ICP-OES, GF-AAS では, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V, Zn の分析ができる。これらの方法は、燃料仕様を検証するのに十分な能力を持っている。
- As, Se は, HG-AAS で分析ができる (ISO 17378-2 参照)。
- Hg は, CV-AAS で分析ができる (EN 12338 参照)。
- ICP-OES の使用に際しては, ISO 11885 を参照する。
- ICP-MS の使用に際しては, ISO 17294-2 を参照する。
- 適当なバイオマス標準材料による検証の結果, この附属書で示した方法と同等の性能があることが示されれば, 上記以外の機器分析方法を使用することができる。

N.9.3 装置の校正

分析機器の導入時は、製造業者の指示に従って校正手順（頻度、条件等）を確立する。実際の分析に際しては、必要に応じて設定した校正手順を調整する。繰り返し分析、SRM や CRM, 参照試料や管理図等の標準的な手順を使用して、装置の性能をチェックする。校正手順や品質管理計画は、要求される不確かさが得られるように構成し、維持されなければならない。

N.9.4 検液の分析

所定の方法に従って検液を分析する。

N.9.5 ブランク試験

N.9.1～N.9.4 に記載されている手順でブランク試験を実施する。これによって、試薬中の分析対象元素の含有量及び装置、試験室雰囲気からの汚染の両方を評価する。得られたブランク値は試料の分析値から差し引くのが望ましい。ブランク値は分析結果に影響を与えてはならない。もしブランク値が分析結果の30%を超える場合は、そのブランク値を報告して、より高品質の試薬の使用を検討するのが望ましい。

N.10 計算

試料中の分析対象元素の含有量 (w_i) は、無水ベースで mg/kg で表す。含有量は式(N.1)を用いて求め、二重測定の結果の平均を報告値とする。

$$w_i = \frac{(C_i - C_{i,o}) \times V}{m} \times \frac{100}{(100 - M_{ad})} \dots\dots\dots (N.1)$$

- ここで、
- w_i : 試料中の元素濃度 (無水ベース, mg/kg)
 - C_i : 希釈された検液中の元素の濃度 (mg/L)
 - $C_{i,o}$: ブランク試験の溶液中の元素濃度 (mg/L)
 - V : 希釈した検液の体積 (mL)
 - m : 測定試料の質量 (g)
 - M_{ad} : 試験試料の含水率 (%m/m)

結果は **ISO 16993** に基づいて到着ベース等他の基準に換算する場合がある。

N.11 試験報告書

試験報告書には、少なくとも次の情報が含まれていなければならない。

- a) 試験実施試験所名及び試験実施日
- b) 試験に使用した製品（又は試料）名
- c) この附属書の引用
- d) 分解方法及び機器分析方法
- e) 測定結果とその算出根拠が分かるデータ（**N.10** 参照）
- f) 測定中に確認された、結果に影響する可能性がある異常な事象
- g) この附属書からの逸脱点又は任意とみなされる事項

附属書 O (参考) 灰溶融挙動の測定

序文

この附属書 O は、固体バイオ燃料の灰溶融挙動の測定方法 ISO 21404:2020 Solid biofuels — Determination of ash melting behaviour (固体バイオ燃料—灰溶融挙動の測定) を引用する。灰溶融は、焼結、収縮及び膨潤も起こり得る複雑なプロセスである。この国際規格に記載された試験方法は、高温での固体バイオ燃料灰の複合無機成分の融解及び溶融挙動に関する情報を提供する。試験方法は経験に基づいたものである。試験に使用する灰は、550 °Cで灰化することによって燃料から調製された均一な材料である（あるいは、710 °C又は815 °Cの灰化温度を使用してもよい）。測定は制御された雰囲気下で制御された昇温速度で行われる。これに対して、実際の条件では、燃焼と溶融とが複雑に絡むプロセスのため、不均一な粒子混合、昇温速度及びガス組成の変化を伴う。

この試験で測定する温度特性は、加熱時の溶融析出物の形成や炉床凝集物の発生を伴う固体バイオ燃料の異なる種類及び性質による灰の傾向の比較に使用することができる。この方法は、ISO 540:1995 及び DIN 51730:1998 に記載されている方法に基づいている。

灰溶融性及び灰軟化は、灰溶融と同義語である。

O.1 適用範囲

この附属書は、固体バイオ燃料の灰溶融挙動の特徴的な温度を測定する方法について規定する。

O.2 引用規格

次に掲げる引用規格は、この規格に引用されることによって、その一部又は全部がこの規格の要求事項を構成する。この引用規格は、記載の年の版を適用し、その後の改正版（追補を含む。）は適用しない。

ISO 21404:2020 Solid biofuels — Determination of ash melting behavior
(ISO 21404:2020 固体バイオ燃料—灰溶融挙動の測定)

O.3 用語と定義

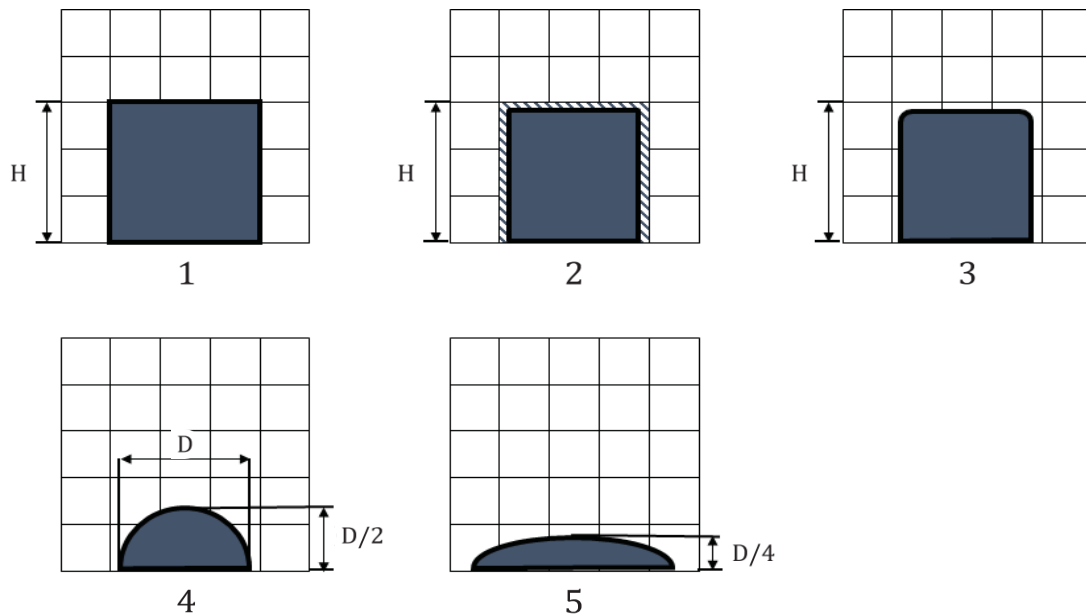
この附属書に用いる主な用語及び定義は、附属書 A による。

O.4 原理

バイオ燃料からの灰は、制御された温度 [(550±10) °C] までの時間及び装置仕様の制御された条件下で調製される。この灰を均質化し、調製した灰から試験柱を作製する。調製した試料から作成した灰を一定速度で昇温し、連続的に観察する。形状に特定の変化が生じる温度を記録する。特性温度は附属書 A に定義する (図 O.1 も参照)。

550 °Cで調整された灰については、灰中の炭酸塩からの二酸化炭素の遊離による変形温度を決定することは困難で

あり、試験片の強い収縮を生じる場合がある。より高い温度での灰化は、灰から炭酸塩を除去するが、低融点塩類の可能性のある成分も除去する。いくつかの目的（例えば、木質ペレットに関するクリンカ発生問題の検討）では、試験条件で指定されているならば、 $(710 \pm 10)^\circ\text{C}$ 又は $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ のどちらかの灰化温度で報告することができる。



記号説明

- 1 基準（測定開始）温度での元の形状
- 2 SST：収縮開始点
- 3 DT：軟化点
- 4 HT：融解点
- 5 FT：溶流点

図 0.1—灰溶融プロセスの段階

0.5 試薬及びその他の物質、材料

0.5.1 エタノール 純度 95 %以上

0.5.2 金製ワイヤ（直径 0.5 mm 以上）又は金製板（厚さ 0.5 mm～1.0 mm） 純度 99.99 %又は認定融点（例えば、 1064°C ）をもつもの

0.5.3 ニッケル製ワイヤ（直径 0.5 mm 以上）又はニッケル製板（厚さ 0.5 mm～1.0 mm） 純度 99.9 %又は認定融点（例えば、 1455°C ）をもつもの

注記 ニッケルは還元雰囲気での校正にのみ使用する。

0.5.4 パラジウム製ワイヤ（直径 0.5 mm 以上）又はパラジウム製板（厚さ 0.5 mm～1.0 mm） 純度 99.9 %又は認定融点（例えば、 1554°C ）をもつもの

0.5.5 二酸化炭素、一酸化炭素、水素、二酸化炭素と一酸化炭素の混合物 [CO: 55 %～65 % [体積比 (V/V)], CO₂: 35 %～45 % (V/V)] 又は水素と二酸化炭素の混合物 [H₂: 45 %～55 % (V/V), CO₂: 45 %～55 % (V/V)]

0.6 試験装置及び試験器具

0.6.1 灰化用皿 白金又は黒鉛のような不活性材料で作られ、試験部分の負荷が底面積の 1 g/cm^2 を超えないようなサイズの灰化用皿を、全てのバイオマス材料に使用することができる。最初の使用の前に、皿を灰化温度まで 60 分間加熱し、周囲温度まで冷却しなければならない。皿の材料は、試料又は試料の灰と反応してはならない。他の材料（例えば、磁器）の皿を使用する場合、灰化プロセス中に灰又はバイオマス材料との反応が起こらないこと、すなわち、灰が緩い粉末（焼結も溶融もしていないもの。）であるべきであり、皿の表面が灰化後に無傷であることをチェックしなければならない。

0.6.2 灰化炉 必要な温度において均一な熱の領域をもち、かつ、指定された時間内にこれらの温度に到達することができるもの。炉内の空気交換は、バイオ燃料の分解中に生成された煙道ガス SO_2 及び CO_2 を、これらのガスが加熱中に灰成分と反応する前に除去するのに十分でなければならない。

注記 ISO 1171 による石炭灰の調製には、 SO_2 及び CO_2 と灰との反応を排除するために、5~10 回分の空気交換が必要である。バイオマスについては、影響は予想されるが、灰溶融結果に及ぼす灰化炉中の空気交換の影響についての科学的証拠は現在存在しない。バイオマスは、通常、石炭灰に比べて灰分が低く、灰分は軽量である。この特性は、灰が灰化するつばから吹き飛ばされる原因となり、空気交換の可能性を制限することがある。灰溶融挙動の結果に対するこれらのパラメータの変動の感度分析は、特定の設定にとって価値があり得る。

0.6.3 試料容器又はバッグ 灰化した試料を 1~10g 保持し、最小限の空隙を残すのに適した気密性があるもの。例えば、LDPE ジップリップバッグ又は最大 50 ml の広口 HDPE ボトルがある。

0.6.4 加熱炉 以下の条件を満たす電式炉。

- a) 少なくとも $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ の最高温度に達することができるものでなければならない。
- b) 試料を加熱するための均熱帯をもつもの。
- c) 試料を $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近から均一な速度で昇温できるもの。
- d) 測定時に要求される試験雰囲気（**0.7.1 参照**）を維持することが可能なもの。
- e) 昇温中の試料の形状変化を観察できるもの。照明又はカメラ感度のいずれかの条件で、低光条件で試験を観察するものでなければならない。

0.6.5 高温計（パイロメータ） 白金又は白金-ロジウム熱電対を含むもの。

0.6.6 金型 高さ 3 mm~4 mm 及び高さに等しい直径を有する直立円筒試験体を作るもので、黄銅、ステンレス鋼又は他の適当な材料のもの。

0.6.7 ハンドプレス 試験柱作成時に必要なばね圧縮を用いたもの。

注記 一般に、製造業者が製造する金型に使用されるように設計されたハンドプレスが適切であると考えられる。

0.6.8 試料の支持台 測定の間それが歪まない、灰に反応したり吸収したりすることがないような材料のもの。二酸化ジルコニウム支持体が適切であるが、白金箔などの非吸収性界面を、元の支持体と試験片との間に使用することができる。焼結アルミナ又は緻密質ムライトの支持体は、液体灰の反応又は吸収のために、特に FT についての結果に影響を及ぼすことが示されており、避けるべきである。

0.6.9 流量計（0.7.1 参照） 還元ガスの成分を測定するためのものや、酸化ガスの流量を測定するためのもの。

0.6.10 乳鉢と乳棒 メノウ（瑪瑙）又は酸化ジルコニウム又は耐摩耗性材料で作られたボールミルのような適切な粉碎器具。

0.6.11 光学機器 カメラ又はビデオ機器を使用することによって、試験中に試料のプロファイルを観察することが

できるもの。

0.7 試験条件

0.7.1 試験雰囲気

燃焼システムの条件に応じて酸化雰囲気又は還元雰囲気を用いる。酸化雰囲気は、試料通過時の最小線形流速を周囲温度換算で 100 mm/分～250 mm/分の間の試験片を通過する最小線形流速で炉に導入された空気又は二酸化炭素によって得られる。還元性雰囲気は、

- a) 二酸化炭素と一酸化炭素の混合物 [CO: 55 %～65 % [体積比 (V/V)], CO₂: 35 %～45 % (V/V)] 又は
- b) 水素と二酸化炭素の混合物 [H₂: 45 %～55 % (V/V), CO₂: 45 %～55 % (V/V)]

注記 還元雰囲気の場合、炉内への空気の流入を防止するのに十分であれば、流速はそれほど重要ではない。ただし、酸化性雰囲気でも同じ低流速レベルを推奨する。

大口径の炉では、大気混入の影響を受けるために約 400 mm/min が必要になることがある。

いずれの場合も、製造元の指示書を参照。回転流量計の補正は、炉管の内部断面積に流速を mm/min 単位で乗じ、単位 L/min に換算することでできる。

警告 上記還元雰囲気を使用する場合、炉から出るガスは一酸化炭素の割合を含む。したがって、これらのガスが、フード又は効率的なファンシステムによって、外気に通気されることを確認することが不可欠である。

水素を還元性雰囲気で使用する場合、水素の導入前と供給停止後に二酸化炭素をパージするなど、爆発が起らないように十分注意すること。

0.8 校正チェック

高温計は、少なくとも年に1回、必要に応じて、例えば、金の融点 (0.5.2) 及び可能であれば炉の最高温度 (0.6.4) においてパラジウムの融点 (0.5.4) を観察することにより、日常的な試験条件下で加熱要素を交換した後に点検する。オープン内の異なる位置に基準ワイヤを配置する。ニッケルの融点 (0.5.3) を観察して還元性雰囲気を試験する。高温計は、少なくとも年に1回、必要に応じて金の融点 (0.5.4)、可能であれば炉の最高温度 (0.6.4)、パラジウム (0.5.4) の融点を観察することによって、試験条件下で高温計を定期的に点検しなければならない。還元雰囲気の試験はニッケル (0.5.3) の融点を観察することによって行う。

観察した金又はパラジウムの融点が、0.5.4 及び 0.5.6 で得られた材料の融点から 10 °C以上異なる場合、再調整又は再校正する。

金とパラジウムの融点の観測に代わる方法は、認定された基準試験所によって認定された熱電対を使用して高温計を点検するか、標準的な基準試験所に追跡可能な校正を使用することである。

観察したニッケルの融点が 0.5.3 で得られた融点から 10 °C以上異なる場合、不十分な還元雰囲気によって引き起こされるニッケルの酸化が原因と考えられる。装置の炉内への空気の流入を検査し、流量とガスの品質を制御し、ニッケルの融点を再確認する。

注記 ニッケルの正確な融点は、還元ガスの組成が正しいことを保証するものではない。

0.9 操作

0.9.1 灰の調製

灰化用皿 (O.6.1) に固体バイオ燃料の分析試料を、最低 1 g の灰を得る十分な量を取り、底面上に均一に広げる。完全燃焼を確実にするための添加剤の使用はできない。るつぼ内の灰化済み試料の補充による連続的な灰化も認められない。

皿を灰化炉 (O.6.2) に入れ、以下の温度プログラムに従って空気雰囲気中で加熱する。

- 加熱速度 3 °C/min~5 °C/min で、炉の温度を 230 °C~250 °C に均一に上げる。この温度で少なくとも 180 分間維持し、揮発性物質をサンプルから除去する。この工程の間、試料が発火してはならない。発火の有無を炉を開けて確認しない。炉内温度の急激な上昇は発火の証拠である。試料が発火した場合、より低い加熱速度及びより低い保持温度で灰化手順を繰り返す。
- 炉の温度を (550±10) °C まで (又は、他のより高い最終灰化温度±10 °C に) 10 °C/分の加熱速度で均一に上昇させ続ける。最終灰化温度で少なくとも 120 分間維持する。
- 加熱を停止し、試料を入れた炉を 200 °C 未満に冷却する。

灰化用皿を炉から取り出す。皿及び灰化試料を耐熱プレート上で周囲温度まで冷却する。試験片の準備を進めるか、サンプル容器又はバッグにサンプルを保管する (O.6.3)。

灰が他の灰化温度での灰化中に焼結をした場合、灰は廃棄し、試料の灰化は 550 °C の灰化温度で上記の手順を適用して繰り返す。

灰化が不完全である疑いがある場合は、灰化が完了するまで 550 °C で灰化を継続する。灰を一晩調製し、翌朝試験柱の調製を続けることが推奨される。

O.9.2 試験柱の調製

灰を乳鉢 (O.6.10) でできるだけ細かく粉碎する。粉碎中に灰を粉碎器具外に出してはならない。粒径が粗すぎると、試験柱の調製中に問題が生じる。試験柱は、取付け及び加熱中にばらばらにならない鋭い輪郭を有するものでなければならない。

エタノール (O.5.1) で調製灰を十分量湿らせペースト状にし、ばねプレス (O.6.6) で金型 (O.6.7) に成型する。試験柱を乾燥させ、できるだけ垂直に支持体に取り付ける (O.6.8)。

エタノール以外の液体は、エタノールで適切な試験柱を作製できない場合にのみ使用することができる。デキストリンは使用しない。また、化学反応により灰溶解挙動が変化する可能性があるため、水は使用しないこと。

試料は、高さ 3 mm~4 mm、直径が高さに等しい直立円柱状に成形しなければならない。試験柱は、観察を容易にするために鋭いエッジを有するものとする。

O.9.3 操作 (又は特性温度の決定)

O.9.2 に従って試料を作成する。

試料を支持台 (O.6.8) 上に取り付け、室温の炉 (O.6.4) に移し O.7 節に従って測定雰囲気と流速を調整する。試験は二つの試料を同時に試験しても、一つずつ連続で試験してもよい。試験は、灰化温度よりも少なくとも 50 °C 低い温度で開始されるならば、室温より高温で開始してもよい。

試験柱を 5 °C/分~10 °C/分の均一な速度で周囲温度から最終温度まで加熱する。

参照画像を 550 °C (または試料灰化温度が 550 °C でなかった場合は他の灰化温度) で取得し、その後、試験の終始、

少なくとも 5°C毎に画像取得して特徴的な形状変化が起こる温度を記録する (O.3 参照)。試料によっては、全ての特徴的な温度が測定可能であるわけではない。非常に高い灰溶融温度を有する試料は、炉の上限温度を超える前に溶融しない。このような場合、特性温度は、炉の上限温度よりも高い (例えば, FT > 1 500 °C) ものとして記録されなければならない。

注記 1 いくつかのバイオ燃料灰については、強い膨潤が観察され得る。このような場合には、経験豊富な試験者が特性温度を手動でチェックすることが強く推奨される。

注記 2 灰によっては、膨れ、歪み、収縮、膨潤、支持体の非湿潤 (高い表面張力によって引き起こされる。), 及び内部気泡の破裂などの困難に遭遇することがある。このような場合、これらの現象を記録し、異なるタイプの支持体を用いて実験を繰り返すことが推奨される。

O.10 試験報告書

試験報告書には、少なくとも次の情報が含まれていなければならない。

- a) 試験実施試験所名及び試験実施日
- b) 試験に使用した製品 (又は試料) 名
- c) この附属書の引用
- d) 灰化温度
- e) 雰囲気の種類 (還元性又は酸化性)
- f) 10 °C単位で四捨五入した対象となる固有温度 (少なくとも DT 及び FT, 対象となる固有温度が決定できない場合は、注記するものとする。)
- g) 灰化温度が 550 °C以外の場合、灰化温度 (推奨)
- h) 測定中に確認された、結果に影響する可能性がある異常な事象
- i) この附属書からの逸脱点

附属書 O.A (規定) 形状係数の定義

試料の形状係数 (F) は、加熱中の試料の画像解析にコンピュータを用いる場合に決定される。形状係数を決定するために、試料の影 (A) と同じ面積 (A') をもつ完全に半円の周長 (b) を計算する。この円周は、試料の実際に測定した周囲長さ (a) に関係して置かれる。この関係から形状係数を求める。

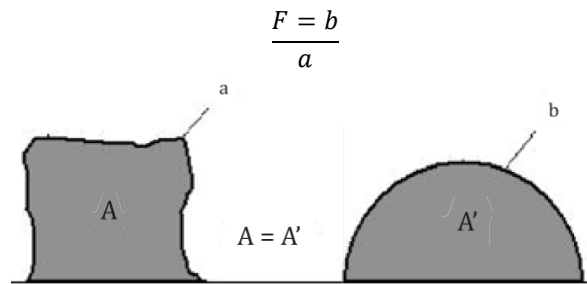


図 O.A.1—形状係数の定義の概略図

附属書 P
(規定)
試験報告書

P.1 試験結果の報告書

試験・測定した木質ペレット燃料は表 P.1 の様式に従い内容及び品質測定結果を記載する。

表 P.1—試験結果報告書

製品名称	
製造業者名及びその所在地	
製造年月日及びロット番号	
直径及び長さ	
原料	
添加物の有無, 有の場合名称と添加率 (w-%)	
試料採取・調製年月日	
試料採取方法	
試料採取責任者 及び試料調製者氏名	

品質項目		単位	結果	試験機関及び 試験者	試験月日	試験方法
直径		mm				
長さ	L>40 mm の 質量割合	w-%				
	L>45 mm の 本数	本				
水分 (湿量基準)		w-%				
灰分		w-%				
機械的耐久性		w-%				
微粉		w-%				
真発熱量		MJ/kg 又は kWh/kg				
かさ密度		kg/m ³				
窒素		w-%				
硫黄		w-%				
塩素		w-%				
微量 元素	ひ素	mg/kg				
	カドミウム	mg/kg				
	全クロム	mg/kg				
	銅	mg/kg				
	鉛	mg/kg				
	水銀	mg/kg				
	ニッケル	mg/kg				
	亜鉛	mg/kg				
灰溶融挙動 (SST, DT, HT, FT)		°C				
注記 灰溶融挙動の各特性温度は、記載することが望ましいが、強制するものではない。						

制定等の履歴

制 定：令和5年6月15日農林水産省告示第 741 号

制定文、改正文、附則等（抄）

- 令和5年6月15日農林水産省告示第 741 号
令和5年7月15日から施行する。