ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54239— 2010 (ИСО 23380:2008)

Топливо твердое минеральное

ВЫБОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

ISO 23380:2008
Selection of methods for the determination of trace elements in coal (MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Институт горючих ископаемых — научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых» (ФГУП «ИГИ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

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

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 декабря 2010 г. № 1038-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 23380:2008 «Выбор методов определения микроэлементов в угле» (ISO 23380:2008 «Selection of methods for the determination of trace elements in coal») путем внесения технических отклонений, объяснение которых приведено во введении к настоящему стандарту.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5 (подраздел 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных (региональных) стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2011

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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Аббревиатуры . . . 2
4 Сущность методов . . . 3
5 Общие требования к методам определения микроэлементов . . . 4
5.1 Реактивы . . . 4
5.2 Оборудование . . . 4
5.3 Приготовление пробы . . . 5
5.4 Приготовление золы для определения микроэлементов . . . 5
6 Обзор методов определения микроэлементов . . . 5
6.1 Общие положения . . . 5
6.2 Мышьяк и селен . . . 6
6.3 Бор . . . 7
6.4 Кадмий . . . 7
6.5 Сурьма и таллий . . . 7
6.6 Бериллий, хром, кобальт, медь, свинец, марганец, молибден, никель, ванадий, цинк, торий и уран . . . 7
6.7 Хлор . . . 7
6.8 Фтор . . . 8
6.9 Ртуть . . . 8
6.10 Примечания . . . 8
7 Обработка результатов . . . 8
8 Представление результатов . . . 8
9 Прецизионность . . . 9
10 Протокол испытаний . . . 9
Приложение А (справочное) Альтернативные способы приготовления растворов при разложении углей . . . 10
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте . . . 11

Введение

Комплексное использование твердых горючих ископаемых, разработка экологически чистых и экономически выгодных процессов утилизации отходов добычи и переработки топлив и решение задач, связанных с охраной окружающей среды, сделали необходимым создание методов количественного определения микроэлементов, содержащихся в твердых топливах.

В настоящее время широкое распространение получили инструментальные методы определения микроэлементов, многие из которых стандартизованы и гармонизированы с требованиями международных стандартов. Данные стандартные методы доступны, они основаны на надежных и хорошо воспроизводимых процедурах, с их помощью можно получать правильные и точные результаты определения микроэлементов.

Целью настоящего стандарта является оказание помощи в выборе методов, подходящих для определения содержания микроэлементов в твердых горючих ископаемых.

Настоящий стандарт имеет следующие отличия от примененного в нем международного стандарта ИСО 23380:2008:

- в области распространения конкретизированы виды твердого минерального топлива;
- добавлены разделы: 4 «Сущность методов», 5 «Общие требования к методам определения микроэлементов»;
- аббревиатуры представлены в виде таблицы 1;
- текст приложения А включен в основной текст стандарта, так как схема анализа является сущностной для настоящего стандарта;
- текст приложения В представлен в виде приложения А;
- методы определения сурьмы и таллия выделены в отдельный подраздел 6.5 из-за общего для них свойства — летучести;
- в соответствии с ГОСТ Р «Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего кадмия» (ИСО 15238:2003) температура озоления топлив 500 °С была заменена на (450 ± 10) °С.

Указанные дополнительные требования выделены курсивом.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Топливо твердое минеральное

ВЫБОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Solid mineral fuels. Selection of methods for the determination of trace elements

Дата введения — 2012—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт *распространяется на каменные и бурые угли, лигниты, антрациты, горючие сланцы, торф, кокс, брикеты, твердые продукты и отходы обогащения и переработки топлив (далее — твердое минеральное топливо)* и устанавливает общие представления о выборе методов определения микроэлементов в твердом минеральном топливе. К микроэлементам, важным с точки зрения защиты окружающей среды, относят сурьму, мышьяк, бериллий, бор, кадмий, хлор, хром, кобальт, медь, фтор, свинец, марганец, ртуть, молибден, никель, селен, таллий, ванадий и цинк, а также радиоактивные микроэлементы торий и уран.

В настоящем стандарте не приведено описание процедур определения отдельных микроэлементов.

Для подтверждения правильности результатов определения микроэлементов проводят анализ подходящих аттестованных стандартных образцов.

Примечание — Под микроэлементами понимают элементы, массовая доля которых в сухом твердом минеральном топливе менее 0,1 % (1000 ppm[1]). Синонимы термина «микроэлементы» — «малые элементы», «следовые элементы».

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-5—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений

[1] Единица измерения ppm — «parts per million» (частей на миллион). 1 ppm = 1 г/т = 1 мг/кг = 1 мкг/г = 10^{-4} %.

Издание официальное

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51760—2001 Тара потребительская полимерная. Общие технические условия

ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696—87) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 52917—2008 (ИСО 11722—99, ИСО 5068-2—2007) Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе

ГОСТ Р 54242—2010 (ИСО 11723—2004) Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего мышьяка и селена

ГОСТ Р 54222—2010 (ИСО 11724—2004) Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора

ГОСТ Р 54243—2010 (ИСО 15237—2003) Топливо твердое минеральное. Определение содержания общей ртути

ГОСТ Р 54241—2010 (ИСО 15238—2003) Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего кадмия

ГОСТ Р 54237—2010 (ASTM D 6349—08) Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9326—2002 (ИСО 587—97) Топливо твердое минеральное. Методы определения хлора

ГОСТ 10478—93 (ИСО 601—81, ИСО 2590—73) Топливо твердое. Методы определения мышьяка

ГОСТ 10742—71 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний

ГОСТ 11022—95 (ИСО 1171—97) Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности

ГОСТ 11303—75 Торф и продукты его переработки. Метод приготовления аналитических проб

ГОСТ 11305—83 Торф. Методы определения влаги

ГОСТ 11306—83 Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности

ГОСТ 13867—68 Продукты химические. Обозначение чистоты

ГОСТ 19908—90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 23083—78 Кокс каменноугольный, пековый и термоантрацит. Методы отбора и подготовки проб для испытаний

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27589—91 (ИСО 687—74) Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Аббревиатуры

В таблице 1 приведены названия инструментальных методов, применяемых для определения микроэлементов в твердых топливах, и их сокращения на русском и английском языках.

Таблица 1 — Полные и сокращенные (аббревиатуры) названия методов анализа

Аббревиатура		Название метода	
на английском языке	на русском языке	на английском языке	на русском языке
AAS	ААС	atomic absorption spectrometry	атомно-абсорбционная спектрометрия
AFS	АФС	atomic fluorescence spectrometry	атомно-флуоресцентная спектрометрия
CV-AAS	ААС-ХП	cold-vapor atomic absorption spectrometry	атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией методом холодного пара
GF-AAS	ААС-ГП (ААС-ЭТА)	graphite-furnace atomic absorption spectrometry	атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией в графитовой печи (с электротермической атомизацией)
HG-AAS	ААС-ГГ	hydride generation atomic absorption spectrometry	атомно-абсорбционная спектрометрия с гидридной генерацией
IC	ИХ	ion chromatography	ионная хроматография
ICP-AES	ИСП-АЭС	inductively coupled plasma atomic emission spectrometry	атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ICP-OES	ИСП-ОЭС	inductively coupled plasma optical emission spectrometry	оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ICP-MS	ИСП-МС	inductively coupled plasma mass spectrometry	масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
INAA	ИНАА	instrumental neutron activation analysis	инструментальный нейтронно-активационный анализ
ISE	ИСЭ	ion selective electrode	ионселективный электрод
XRF	РФА	X-ray fluorescence spectrometry	рентгено-флуоресцентная спектрометрия

4 Сущность методов

Сущность методов определения микроэлементов в твердых топливах заключается в количественном извлечении микроэлементов из пробы, переводе их в раствор (минерализация пробы) и определении содержания микроэлементов в полученном растворе подходящими инструментальными методами (см. таблицу 1).

Выбор способа минерализации в значительной степени зависит от свойств микроэлементов.

При определении микроэлементов, не образующих летучих соединений в указанных условиях озоления (бериллий, хром, кадмий, кобальт, медь, свинец, марганец, молибден, никель, ванадий, цинк, торий и уран), первая ступень анализа заключается в озолении пробы топлива при (450 ± 10) °С с последующим переведением микроэлементов в раствор.

При определении микроэлементов, образующих летучие соединения в условиях озоления, пробу твердого топлива спекают со смесью Эшка (мышьяк, селен, хлор, бор), сжигают в калориметрической бомбе (ртуть) или подвергают пирогидролизу (хлор, фтор).

При выборе методов определения микроэлементов аналитик должен быть уверен, что в ходе анализа не происходит потерь микроэлементов, а чувствительность (предел обнаружения) инструментального метода позволяет проводить определение предполагаемых содержаний микроэлементов в топливах (6.1).

5 Общие требования к методам определения микроэлементов

При определении элементов в следовых количествах с использованием таких методов анализа, как атомно-абсорбционная спектрометрия или атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, необходимо принимать меры предосторожности, чтобы исключить возможность внесения загрязнений в пробу для анализа из лабораторной посуды, из атмосферы, реактивов и оборудования.

5.1 Реактивы

При проведении испытаний следует использовать химические реактивы, степень чистоты которых не ниже ч.д.а. по ГОСТ 13867.

5.1.1 Вода 2-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501. Дистиллированную воду по ГОСТ 6709 дважды перегоняют в аппаратуре из кварцевого стекла или подвергают деионизации.

В соответствии с требованиями ГОСТ Р 52501 воду 2-й степени чистоты хранят в герметически закрытой таре из полиэтилена высокого давления, полипропилена или боросиликатного стекла по ГОСТ Р 51760, предварительно промытой водой той же степени чистоты.

5.1.2 Государственные стандартные образцы состава (ГСО) или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием определяемых элементов. ГСО и АС должны быть близкими по составу и содержанию элементов к анализируемым пробам (см. ГОСТ 8.315).

Аттестованные стандартные образцы используют для проверки правильности результатов определения микроэлементов в топливах.

Стандартные образцы топлива широко распространены и применяются во всех методах для контроля за возможными потерями определяемого элемента. Стандартные образцы золы топлива используют для контроля в тех методах, в которых озоление пробы является составной частью методики определения.

Анализ стандартных образцов следует проводить одновременно с каждой партией проб и результат этого анализа, а также величину, указанную в сертификате, необходимо приводить в протоколе испытаний.

Точность методов, выбранных для определения микроэлементов, проверяют с помощью стандартных образцов на соответствие требованиям ГОСТ Р ИСО 5725-1 — ГОСТ Р 5725-6.

5.1.3 ГСО состава водных растворов элементов по ГОСТ 8.315. Вместо ГСО состава водных растворов индивидуальных элементов допускается использовать многокомпонентные ГСО состава водных растворов элементов. При отсутствии в Государственном реестре стандартных образцов необходимых ГСО допускается использовать аттестованные смеси элементов.

5.1.4 Для приготовления градуировочных растворов применяют химические реактивы высокой степени чистоты. Степень чистоты по определяемому элементу выше 99,99 % массовых.

5.2 Оборудование

5.2.1 В стандартах на методы определения микроэлементов не приводят описания конкретных моделей или типов приборов, ограничиваясь записью в общем виде, например, спектрометр атомно-абсорбционный с атомизацией в графитовой печи, позволяющий производить измерение с достаточной точностью в установленном интервале определяемых концентраций элементов.

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Готовность прибора к работе проверяют испытанием стандартных образцов.

Тип прибора должен быть сертифицирован, зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений и допущен к применению в Российской Федерации.

5.2.2 При проведении испытаний используют обычную лабораторную посуду по ГОСТ 25336 и ГОСТ 1770, посуду из прозрачного кварцевого стекла по ГОСТ 19908, фарфора по ГОСТ 9147 и платины по ГОСТ 6563.

Для кислотного разложения зол применяют пластиковые сосуды из полиэтилена высокого давления или из полипропилена по ГОСТ Р 51760. Эти сосуды, содержащие жидкость, закрытые завинчивающимися крышками, способны выдерживать температуру 130 °С в течение нескольких часов. Допускается применение импортной пластиковой посуды.

Для хранения воды и растворов используют полимерную тару по ГОСТ Р 51760 с завинчивающимися крышками.

При определении следов элементов проводят специальную подготовку посуды к испытаниям. Новую посуду обрабатывают концентрированными кислотами или парами кислот и тщательно промывают. Перед проведением испытания посуду заполняют растворами соляной или азотной кислоты и выдерживают в течение суток, а затем промывают водой. Чистоту лабораторной посуды проверяют путем анализа промывной воды.

5.3 Приготовление пробы

Во всех стандартных методах определения микроэлементов проба твердого минерального топлива представляет собой аналитическую пробу, измельченную до – 212 мкм, в воздушно-сухом состоянии, приготовленную по ГОСТ 10742, ГОСТ 23083 или ГОСТ 11303.

Одновременно со взятием навески для испытания отбирают навески для определения содержания аналитической влаги по ГОСТ Р 52917, ГОСТ 27589 или ГОСТ 11305 для пересчета результатов на другие состояния топлива, отличные от воздушно-сухого.

Если на первой ступени анализа твердое топливо озоляют при (450 ± 10) °С, то для пересчета результатов определения микроэлементов на твердое топливо проводят определение зольности пробы в отдельных навесках в условиях озоления (5.4).

Если разложение твердого топлива проводят другими методами без отдельной процедуры озоления, зольность определяют стандартным методом при (815 ± 10) °С по ГОСТ 11022 или ГОСТ 11306.

5.4 Приготовление золы для определения микроэлементов

Процедура озоления проб при (450 ± 10) °С изложена в ГОСТ Р 54241. Пробы озоляют в лотках из огнеупорной керамики или в тиглях/чашах из платины или прозрачного кварцевого стекла в лабораторной муфельной печи с естественной вентиляцией, предназначенной для озоления. Толщина слоя топлива в тигле не должна превышать 0,15 г/см^2. Тигли с навесками помещают в холодную муфельную печь. Печь медленно, в течение 1—3 ч, нагревают до температуры (450 ± 10) °С и выдерживают пробу при этой температуре до полного окисления углеродсодержащего материала, но не более 18 ч. Скорость нагрева подбирают так, чтобы избежать воспламенения и механических потерь пробы.

6 Обзор методов определения микроэлементов

6.1 Общие положения

Все методы, используемые для определения микроэлементов в твердом топливе, должны иметь чувствительность, достаточную для обнаружения этих элементов в диапазоне концентраций, присутствующих в топливе.

В таблице 2 приведены типичные предельные значения массовой доли микроэлементов в товарных углях, пределы обнаружения и требуемая прецизионность анализа.

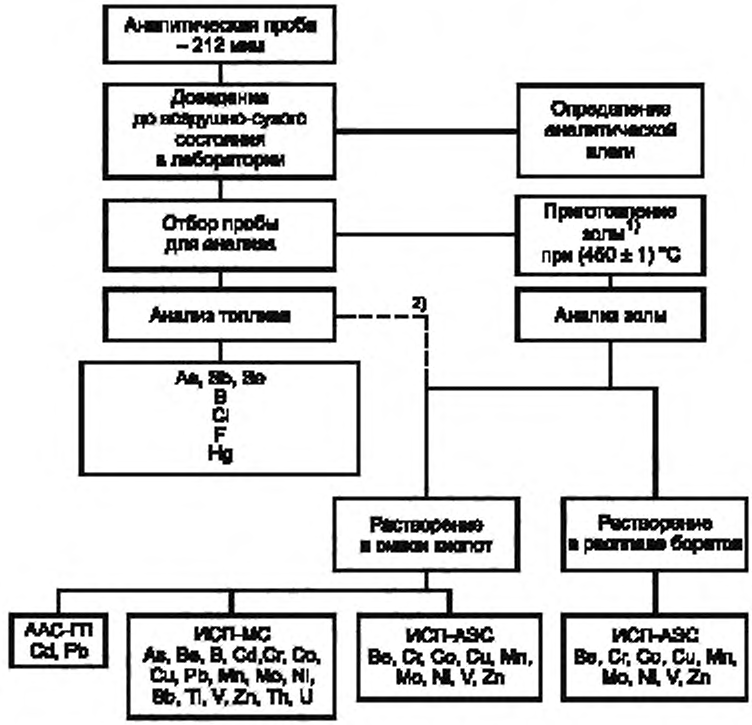
Таблица 2 — Предельные значения массовой доли микроэлементов в товарных углях, пределы обнаружения и требуемая прецизионность методов анализа

Элемент	Массовая доля, мг/кг[1)]	Предел обнаружения, мг/кг[1)]	Требуемая прецизионность[2)], мг/кг[1)]
As	От 0,5 до 25,0	0,1	0,1
B	От 5 до 400	5	5
Be	От 0,1 до 20	0,1	0,1
Cd	От 0,05 до 0,090	0,01	0,005
Cl	От < 0,01 % до 0,2 %	0,01 %	0,01 %
Co	От 0,5 до 30	1	1
Cr	От 0,5 до 60	1	1
Cu	От 0,5 до 50	1	1
F	От 20 до 500	50	10
Hg	От 0,01 до 1,0	0,01	0,005
Mn	От 5 до 300	1	1
Mo	От 0,1 до 10	1	0,1
Ni	От 0,5 до 50	1	1
Pb	От 2 до 80	1	1
Sb	От 0,1 до 10	0,1	0,1
Se	От 0,2 до 10	0,1	0,1
Th	От 0,5 до 10	0,1	0,1
Tl	От 0,1 до 10	0,1	0,1
U	От 0,5 до 10	0,1	0,1
V	От 2 до 100	1	1
Zn	От 5 до 300	1	1

[1)] За исключением случаев, где указана единица — % абсолютный.
[2)] Как указана, но не более 10 % относительных.

При выборе инструментального метода анализа для каждого микроэлемента, при прочих равных условиях, исходят из чувствительности метода и представленных в таблице 2 предельных значений массовой доли микроэлементов в товарных углях.

На рисунке 1 приведена схема испытания твердых топлив при определении микроэлементов.



[1] Отдельно определяют зольность пробы при (450 ± 10) °С для пересчета результатов на топливо.

[2] Обозначенный на схеме пунктирной линией способ получения анализируемого раствора путем обработки топлива смесью кислот является альтернативным растворению в смеси кислот предварительно озоленной пробы.

Рисунок 1 — Схема испытания при определении микроэлементов

6.2 Мышьяк и селен

Мышьяк и селен определяют в виде их водородных соединений методом атомно-абсорбционной или атомно-флуоресцентной спектрометрии с генерацией гидридов (ААС-ГГ, АФС-ГГ). Пробу спекают со смесью Эшка при температуре 800 °С, а затем обрабатывают соляной кислотой. Метод определения мышьяка и селена в твердых топливах регламентирован в ГОСТ Р 54242.

Мышьяк может быть определен в золе твердого топлива, полученной в лаборатории при температуре не более 500 °С. Селен теряется в значительной степени или полностью при температуре даже ниже чем 500 °С и поэтому в золе не определяется. Стандартные методы определения мышьяка в золе отсутствуют. Для определения мышьяка в золе топлива может быть рекомендована методика, включающая в себя растворение золы путем сплавления со смесью метабората/тетрабората лития или путем разложения смесью кислот (азотной, соляной и фтористоводородной). В растворе определяют мышьяк в виде водородного соединения методом ААС-ГГ или АФС-ГГ. Мышьяк также может быть определен методами ИСП-АЭС и ИСП-МС, если есть возможность устранить интерференцию, вызванную хлоридом аргона.

Процедура сплавления золы топлива с боратами с последующим растворением плава подробно изложена в ГОСТ Р 54237. Процедура разложения золы кислотами представлена в ГОСТ Р 54241.

6.3 Бор

Бор относится к летучим элементам, поэтому даже медленное озоление топлива при (450 ± 10) °С с доступом воздуха не гарантирует количественного сохранения бора в золе.

Для определения бора пробу топлива спекают со смесью Эшка при 800 °С, а затем растворяют в соляной кислоте. Процедура приготовления анализируемого раствора аналогична той, которая изложена в стандартном методе определения мышьяка и селена по ГОСТ Р 54242.

Бор в растворе определяют методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

6.4 Кадмий

Кадмий определяют по ГОСТ Р 54241. Пробу озоляют при (450 ± 10) °С, золу разлагают смесью кислот. Кадмий определяют в растворе методом атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в графитовой печи (ААС-ГП).

Массовые доли кадмия, присутствующего в углях (см. таблицу 2), значительно ниже тех, что могут быть определены методом ИСП-АЭС, но с достаточной точностью кадмий определяют методом ИСП-МС.

6.5 Сурьма и таллий

Сурьма и таллий относятся к элементам, которые частично теряются при озолении пробы топлива при (450 ± 10) °С.

Для определения сурьмы и таллия пробу топлива подвергают обработке смесью концентрированных кислот (соляной, азотной и фтористоводородной) в герметически замкнутом пространстве (см. приложение А). Состав и концентрация растворяющих агентов, их соотношение с навеской пробы и объем реакционной емкости автоклава, а также температурные режимы подбирают так, чтобы обеспечить полноту растворения пробы и извлечения микроэлементов.

Сурьму и таллий определяют в растворе методом атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в графитовой печи (ААС-ГП) или методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

6.6 Бериллий, хром, кобальт, медь, свинец, марганец, молибден, никель, ванадий, цинк, торий и уран

Пробу угля озоляют при максимальной температуре (450 ± 10) °С для удаления углеродсодержащего материала. Приготовленную для анализа золу сплавляют со смесью метабората и тетрабората лития или разлагают смесью кислот (соляной, азотной и фтористоводородной).

Торий и уран могут образовывать нерастворимые фтористые соединения, и для предотвращения такого образования при растворении золы в смеси кислот следует соблюдать некоторые меры предосторожности. Торий и уран следует определять в течение первых двух часов после приготовления раствора золы в смеси кислот или раствор следует частично упарить для удаления фтористоводородной кислоты.

В полученный таким образом раствор добавляют борную кислоту для образования комплексных соединений с фторидами.

Концентрации микроэлементов в растворе определяют спектрометрическими методами. Традиционно использовали метод ААС, в настоящее время его заменили на методы ИСП-АЭС и ИСП-МС.

Примечание — Свинец также может быть определен методом ААС-ГП.

6.7 Хлор

Хлор в топливе определяют по ГОСТ 9326. Хлор относится к легколетучим элементам, поэтому пробу сжигают со смесью Эшка или в калориметрической бомбе, при этом хлор количественно извлекается из топлива и переходит в раствор.

В растворе хлор определяют меркуриметрическим титрованием или ионометрически с хлор-селективными электродами (ИСЭ).

Допускается пиролитическое сжигание навески топлива. Процедура аналогична той, что регламентирована в ГОСТ Р 54222. В поглотительном растворе хлор определяют ионометрически с хлор-селективными электродами (ИСЭ) или методом ИСП-АЭС.

Удобным и точным методом прямого определения хлора в топливе является метод РФА.

Примечание — Хлор обычно относят не к микроэлементам, а к элементам, присутствующим в угле в малых количествах, и выражают его содержание в процентах (см. таблицу 2).

6.8 Фтор

Фтор определяют по ГОСТ Р 54222. Метод заключается в пирогидролитическом разложении пробы и определении в растворе фтора с помощью ион-селективного электрода (ИСЭ) или ионной хроматографии (ИХ). В научной литературе отмечено, что при разложении топлив методом сжигания в калориметрической бомбе результаты определения фтора оказываются заниженными.

6.9 Ртуть

Ртуть определяют по ГОСТ Р 54243. Пробу топлива сжигают в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода, ртуть извлекают разбавленным раствором азотной кислоты, восстанавливают хлоридом олова и определяют методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией методом холодного пара (ААС-ХП).

Известно несколько методов, альтернативных по точности стандартному методу. Так, для разложения топлива можно обработать пробу кислотами в автоклаве, помещенном в микроволновую печь, или в закрытом сосуде на водяной бане, или кипятить в смеси азотной и серной кислот с обратным холодильником.

Существуют инструментальные методы анализа, в которых топливо сжигают, ртуть поглощают в золотом коллекторе или амальгаторе, затем коллектор нагревают и ртуть испаряется; концентрацию ртути определяют методом ААС-ХП.

6.10 Примечания

6.10.1 Некоторые микроэлементы могут быть определены методом РФА, однако чувствительность этого метода не достаточна для точного определения бериллия, кадмия, таллия, тория и урана.

6.10.2 В углях так же, как в природном сырье, содержатся радионуклиды. Их радиоактивность может быть измерена с помощью гамма-спектрометров с высокой разрешающей способностью. Эта радиоактивность обусловлена распадом ^{238}U, ^{235}U и ^{232}Th, а также их дочерних изотопов, таких как ^{40}K и ^{87}Rb.

6.10.3 Проверку выбранного метода проводят путем проведения испытания этим методом соответствующего стандартного образца топлива или золы топлива.

7 Обработка результатов

Массовую долю микроэлемента в сухом топливе, $Э^d$, выраженную в мг/кг, рассчитывают по формуле:

$$Э^d = Э^a \frac{100}{100 - W^a}, \quad (1)$$

где W^a — массовая доля влаги в аналитической пробе, %;

$Э^a$ — массовая доля микроэлемента Э в аналитической пробе топлива, мг/кг.

Если определение микроэлемента проводят из предварительно озоленной пробы топлива, величину $Э^a$ рассчитывают по формуле:

$$Э^a = Э_A \frac{A^a_{450}}{100}, \quad (2)$$

где $Э_A$ — массовая доля микроэлемента Э в золе, мг/кг золы;

A^a_{450} — зольность пробы при 450 °С, %.

8 Представление результатов

Результаты испытаний округляют в соответствии с таблицей 3. Микроэлементы в протоколе приводят в виде символов в алфавитном порядке. Исключением является хлор, который, как правило, не относится к микроэлементам.

Таблица 3 — Представление результатов

Элемент	Область содержания, мг/кг[1)]	Значение округляют до, мг/кг[1)]
As, Sb, Se	От 0,1 до 10	0,1
B	От 5 до 50 > 50	5 10 % относительных

Окончание таблицы 3

Элемент	Область содержания, мг/кг[1)]	Значение округляют до, мг/кг[1)]
Be	От 0,1 до 10,0	0,1
Cd, Hg	От 0,01 до 0,10	0,01
Cl	От 0,01 % до 0,15 %	0,01 %
F	< 100 100 ≤ C_F < 500	1 5
Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Tl, Zn	От 1 до 10 > 10	0,1 10 % относительных
Pb	От 4,5 до 9,5	0,1
Th, U	от 0,1 до 10	0,1

[1)] За исключением случаев, где указана единица — %.

9 Прецизионность

Прецизионность измерений указана в таблице 2.

10 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

а) полную идентификацию анализируемой пробы;

б) ссылку на выбранный метод анализа;

в) концентрацию микроэлемента в топливе, выраженную в миллиграммах на килограмм;

г) состояние топлива, на которое выражен результат, например воздушно-сухое;

д) массовую долю влаги воздушно-сухой пробы угля.

Приложение А
(справочное)

Альтернативные способы приготовления растворов при разложении углей

Известны различные способы разложения угля или золы угля для приготовления растворов, используемых при определении микроэлементов различными аналитическими методами, такими как ИСП-АЭС и ИСП-МС.

Большинство способов заключается в сплавлении золы или в обработке ее смесью кислот, в состав которой входит фтористоводородная кислота. Другая группа способов заключается в разложении угля смесью кислот, включающей фтористоводородную кислоту, а также в обработке перекисью водорода с целью окисления органической массы угля. Единственный способ переведения угля в раствор, не требующий применения фтористоводородной кислоты, заключается в разложении угля при высокой температуре и давлении в автоклаве с использованием микроволновой печи.

Необходимость применения при разложении угля фтористоводородной кислоты в настоящее время обсуждается. Предметом обсуждения является вопрос о том, все ли определяемые элементы могут быть извлечены из минеральной массы угля в отсутствие фтористоводородной кислоты. Не достигнуто согласие по вопросу о преимуществах и недостатках методов, основанных на разложении непосредственно угля и на предварительном озолении пробы и разложении полученной золы.

Способ разложения угля смесью кислот с целью получения растворов, в которых измеряют содержание микроэлементов, имеет ряд преимуществ. Основной недостаток этого способа — отсутствие уверенности в том, что при разложении угля смесью кислот и перекисью водорода все определяемые элементы переходят из органической массы угля в раствор. С другой стороны, озоление угля может привести к загрязнению пробы, а также к потере некоторых микроэлементов. К загрязнению пробы может привести любая процедура в процессе определения микроэлементов, но риск загрязнения может быть снижен. Также могут быть приняты меры, предотвращающие потери некоторых микроэлементов при озолении. Такие элементы, как B, Hg, Se, Sb, Tl и галогены, при озолении улетучиваются. Потери же других микроэлементов во время озоления угля при температуре, ниже или равной 450 °С, не происходит.

В настоящем стандарте не рассматриваются специальные методы анализа. Каждый химик-аналитик самостоятельно решает, какой метод необходимо применить, проверяя его путем анализа соответствующих стандартных образцов (угля или золы угля). Желательно при выборе метода заранее оценить, не приведет ли какая-либо из процедур к повышенному риску загрязнения пробы или потери определяемых микроэлементов. Так, например, если определяемые элементы не извлекаются из стандартного образца угля или наоборот — улетучиваются при озолении стандартного образца угля, такой метод для определения этих элементов не подходит.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002	IDT	ИСО 5725-1:2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения»
ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002	IDT	ИСО 5725-2:2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений»
ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002	IDT	ИСО 5725-3:2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений»
ГОСТ Р ИСО 5725-4—2002	IDT	ИСО 5725-4:2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений»
ГОСТ Р ИСО 5725-5—2002	IDT	ИСО 5725-5:2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений»
ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002	IDT	ИСО 5725-6:2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике»
ГОСТ Р 52501—2005	MOD	ИСО 3696:1987 «Вода для лабораторного анализа. Спецификация и методы испытания»
ГОСТ Р 52917—2008	MOD	ИСО 11722:1999 «Твердые минеральные топлива. Каменный уголь. Определение влаги в аналитической пробе высушиванием в токе азота» ИСО 5068-2.2007 «Угли бурые и лигниты. Определение содержания влаги. Часть 2. Косвенный гравиметрический метод определения влаги в аналитической пробе»
ГОСТ Р 54242—2010	MOD	ИСО 11723:2004 «Твердые минеральные топлива. Определение мышьяка и селена. Метод с применением смеси Эшка и образованием гидридов»
ГОСТ Р 54222—2010	MOD	ИСО 11724:2004 «Твердые минеральные топлива. Определение общего фтора в угле, коксе и зольном уносе»
ГОСТ Р 54243—2010	MOD	ИСО 15237:2003 «Твердые минеральные топлива. Определение содержания общей ртути в угле»
ГОСТ Р 54241—2010	MOD	ИСО 15238:2003 «Твердые минеральные топлива. Определение содержания общего кадмия в угле»
ГОСТ Р 54237—2010	MOD	ASTM D 6349:2008 «Стандартный метод определения макро- и микроэлементов в угле, коксе и твердых остатках от сожжения угля и кокса методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой»

Окончание таблицы ДА.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 9326—2002	MOD	ИСО 587:1997 «Твердые минеральные топлива. Определение хлора с применением смеси Эшка»
ГОСТ 10478—93	MOD	ИСО 601:1981 «Твердые минеральные топлива. Определение мышьяка с использованием стандартного фотометрического метода по ИСО 2590, основанного на применении диэтилдитиокарбамата серебра» ИСО 2590:1973 «Общие методы определения мышьяка. Фотометрический метод с применением диэтилдитиокарбамата серебра»
ГОСТ 10742—71	NEQ	ИСО 5069-2:1983 «Угли бурые и лигниты. Принцип отбора проб. Часть 2. Подготовка проб для определения содержания влаги и для общего анализа» ИСО 13909-4:2001 «Каменный уголь и кокс. Механический отбор проб. Часть 4. Уголь. Подготовка проб для испытаний» ИСО 13909-6:2001 «Каменный уголь и кокс. Механический отбор проб. Часть 6. Кокс. Подготовка проб для испытаний»
ГОСТ 11022—95	MOD	ИСО 1171:1997 «Твердые минеральные топлива. Определение зольности»
ГОСТ 27589—91	MOD	ИСО 687:1974 «Кокс. Определение влаги в аналитической пробе»

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:
- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

УДК 662.6:543.812:006.354 ОКС 75.160.10 А19

Ключевые слова: топливо твердое минеральное, микроэлементы, озоление, стандартные образцы, чувствительность метода, предел обнаружения, физико-химические методы анализа

Редактор *Н.О. Грач*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 07.09.2011. Подписано в печать 18.10.2011. Формат 60x84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,50. Тираж 131 экз. Зак. 968.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник»,
105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru