МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 30404— 2013 (ISO157:1996)

Топливо твердое минеральное

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ СЕРЫ

(ISO 157:1996, MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации Российской Федерации ТК 179 «Твердое минеральное топливо» на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии Российской Федерации

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол от 5 ноября 2013 г. № 61-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004-97	Код страны по МК (ИСО 3188) 004-97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова – Стандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Россия	RU	Росстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 2010-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 30404—2013 (ISO 157:1996) введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2015 г.

5 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ISO 157:1996 Coal — Determination of forms of sulfur (Уголь. Определение форм серы). При этом дополнительные положения, включенные в текст стандарта для учета потребностей экономики и/или особенностей межгосударственной стандартизации, выделены курсивом.

Международный стандарт ИСО 157:1996 разработан Техническим комитетом ИСО/ТК 27 «Твердое минеральное топливо», подкомитетом 5 «Методы анализа».

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры международных стандартов, на основе которых подготовлен настоящий межгосударственный стандарт и на которые даны ссылки, имеются в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии Российской Федерации.

Степень соответствия – модифицированная (MOD).

Ссылки на международные стандарты, которые приняты в качестве межгосударственных стандартов, заменены в разделе «Нормативные ссылки» и в тексте стандарта ссылками на соответствующие модифицированные межгосударственные стандарты. Информация о замене ссылок приведена в приложении ДА.

6 ВЗАМЕН ГОСТ 30404—2000 (ИСО 157—96)

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном 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, 2014

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

Введение

В твердых горючих ископаемых сера находится в виде минеральных составляющих, среди которых основными являются дисульфиды железа FeS_2 (пирит и марказит) и сульфаты (в основном кальция и железа), а также в виде серосодержащих органических соединений. Другие разновидности (формы) серы в углях встречаются крайне редко и в незначительных количествах. Содержание общей серы и ее отдельных разновидностей колеблется в широком диапазоне и существенно влияет на эффективность процессов переработки топлив, качество угольной продукции и безопасность окружающей среды.

Суммарное содержание серы в угле (сера общая) представляет собой сумму трех форм серы:

- сульфатная сера — часть общей серы, входящая в состав неорганической массы угля в виде сульфатов;
- пиритная сера — часть общей серы, входящая в состав неорганической массы угля в виде пирита и марказита;
- органическая сера — часть общей серы, входящая в состав органических соединений.

Определение форм серы проводят при необходимости полной характеристики высокосернистых и высокозольных топлив. Пути рационального использования твердых топлив в значительной степени зависят от содержания в них серы и ее разновидностей.

В настоящий стандарт включены дополнительные по отношению к ИСО 157 требования, отражающие потребности экономики и/или особенности межгосударственной стандартизации, а именно:

- в области распространения стандарта конкретизированы виды твердого минерального топлива;
- стандарт дополнен альтернативными методами растворения сульфатной и пиритной серы;
- добавлен альтернативный метод определения пиритной серы комплексонометрическим титрованием;
- исключены устаревшие методы бихроматного титрования и колориметрии для определения пиритной серы;
- добавлен экспериментальный метод определения органической серы.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ
Определение форм серы

Solid mineral fuel. Determination of forms of sulfur

Дата введения—2015—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на бурые и каменные угли, *антра-циты*, лигниты, *торф, горючие сланцы, продукты обогащения, угольные брикеты и кокс* (далее — твердое минеральное топливо) и устанавливает методы определения массовых долей сульфатной, пиритной и органической серы.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ ISO 687—2012[1)] Топливо твердое минеральное. Кокс. Определение содержания влаги в аналитической пробе для общего анализа

ГОСТ ISO 5068-2—2012[2)] Угли бурые и лигниты. Определение содержания влаги. Часть 2. Косвенный гравиметрический метод определения влаги в аналитической пробе

ГОСТ ISO 11722—2012[2)] Топливо твердое минеральное. Уголь каменный. Определение влаги в аналитической пробе для общего анализа высушиванием в токе азота

ГОСТ 1277—75 Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ISO 1042:1983, ISO 4788:1980) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 2059—95 (ISO 351:1996) Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4108—72 Барий хлорид 2-водный. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4478—78 Кислота сульфосалициловая 2-водная. Технические условия

ГОСТ 4919.1—77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы при-готовления растворов индикаторов и буферных растворов

ГОСТ 6613—86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8606—93 (ISO 334:1992) Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка

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

ГОСТ 10652—73 Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N,N-тетраук-сусной кислоты 2-водная (трилон Б)

1) На территории РФ действует ГОСТ 27589—91 (ISO 687:1974) Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе.

2) На территории РФ действует ГОСТ Р 52917—2008 (ISO 11722:1999, ISO 5068-2:2007) Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе.

Издание официальное

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

ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11303—75 Торф и продукты его переработки. Метод приго-товления аналитических проб

ГОСТ 11305—83 Торф. Методы определения влаги

ГОСТ 13867—68 Продукты химические. Обозначение чистоты

ГОСТ 17070—87 Угли. Термины и определения

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

ГОСТ 24104—2001[3)] Весы лабораторные. Общие технические требования

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

ГОСТ 27313—95[4)] (ISO 1170:1977) Топливо твердое минеральное. Обо-значения показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива

ГОСТ 29169—91 (ISO 648:1977) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ISO 835-1:1981) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251—91 (ISO 385-1:1984) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 32465—2013 (ISO 19579:2006) Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектрометрии.

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 ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. 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 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 17070, а обозначения показателей и индексы по ГОСТ 27313.

4 Сущность метода

Методы определения форм серы основаны на различной растворимости соединений серы в растворах соляной и азотной кислот: пириты не растворяются в соляной кислоте, но растворяются в азотной; сульфаты растворяются в соляной и азотной кислотах, а органические соединения серы не растворяются ни в соляной, ни в азотной кислотах.

---

3) На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 *Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.*

4) На территории Российской Федерации также действует ГОСТ Р 54245—2010 (ИСО 1170:2008) *Топливо твердое минеральное. Пересчет результатов анализа на различные состояния топлива.*

Сущность методов заключается в последовательной обработке навески угля раствором соляной кислоты для экстракции сульфатов, затем раствором азотной кислоты, при этом пирит окисляется до растворимых сульфатов и трехвалентного железа. В нерастворимом остатке остается сера, входящая в состав органических соединений.

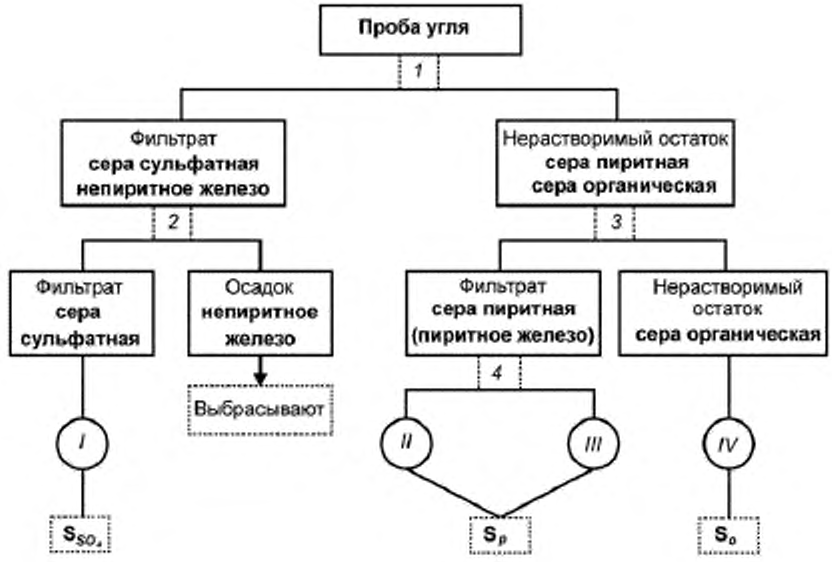
В солянокислом растворе прямым гравиметрическим методом определяют сульфатную серу в виде сульфата бария, осаждая сульфат-ионы хлоридом бария.

В азотнокислом растворе пиритную серу определяют по пиритному железу одним из прямых альтернативных методов — методом *комплексономе-трического титрования* или методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Массовую долю пиритной серы рассчитывают, исходя из стехиометрического соотношения серы и железа в формуле пирита FeS_2.

Органическую серу рассчитывают по разности между общей серой и суммой сульфатной и пиритной серы или *определяют в нерастворимом остатке методом Эшка по ГОСТ 8606.*

Примечание — При обработке навески угля раствором соляной кислоты все формы железа, кроме пиритного (непиритное железо), переходят в раствор и не мешают дальнейшему определению пиритного железа в азотнокислом растворе. Однако присутствие в солянокислом растворе соединений железа мешает количественному определению сульфат-ионов гравиметрическим методом, поэтому перед определением сульфат-ионов в солянокислом растворе проводят осаждение непиритного железа аммиаком.

Общая схема анализа приведена на рисунке 1.



1 — обработка раствором соляной кислоты и фильтрование; *2* — обработка раствором пероксида водорода, осаждение непиритного железа аммиаком и фильтрование; *3* — обработка раствором азотной кислоты и фильтрование; *4* — обработка раствором пероксида водорода; *I* — гравиметрическое определение сульфатной серы; *II* — титриметрическое определение пиритного железа; *III* — определение пиритного железа методом атомно-абсорбционной спектрометрии; *IV* — спекание со смесью Эшка и гравиметрическое определение органической серы в виде сульфатов

Рисунок 1 — Общая схема определения форм серы в углях

5 Реактивы и материалы

Внимание. Будьте осторожны при обращении с реактивами, многие из которых токсичны и вызывают коррозию.

При проведении испытаний, если не указано другое, следует использовать химические реактивы, степень чистоты которых не ниже ч. д. а. по *ГОСТ 13867* и дистиллированную воду по *ГОСТ 6709*.

5.1 Кислота соляная (HCl):

а) концентрированная, плотностью ρ_{20} = 1,19 г/см^3 по ГОСТ 3118;

б) раствор с массовой долей 15 %

380 см^3 соляной кислоты (5.1, а) разбавляют водой до 1 дм^3;

в) раствор 1:7

Смешивают 1 объем соляной кислоты (5.1, а) и 7 объемов воды;

г) раствор 1:1

Смешивают равные объемы соляной кислоты (5.1, а) и воды.

5.2 Кислота азотная (HNO_3):

а) концентрированная, плотностью ρ_{20} = 1,42 г/см^3 по ГОСТ 4461;

б) раствор с массовой долей 9 %

130 см^3 азотной кислоты (5.2, а) разбавляют водой до 1 дм^3;

в) раствор с массовой долей 33 % (ρ_{20} = 1,2 г/см^3)

480 см^3 азотной кислоты (5.2, а) разбавляют водой до 1 дм^3.

5.3 Водорода пероксид по ГОСТ 10929, раствор с объемной долей 30 %.

5.4 Аммиак водный по ГОСТ 3760, концентрированный раствор с массовой долей не менее 25 %, плотностью $\rho_{20} \approx$ 0,9 г/ см^3.

5.5 Метиловый красный, индикатор, спиртовой раствор по ГОСТ 4919.1

0,1 г препарата растворяют при нагревании на водяной бане в 100 см^3 этилового спирта.

5.6 Хлорид бария по ГОСТ 4108, раствор концентрацией приблизительно 85 г/дм^3

Растворяют 100 г двуводного хлорида бария в воде и разбавляют водой до 1 дм^3. Перед использованием раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр, дважды промытый разбавленным раствором соляной кислоты.

5.7 Нитрат серебра по ГОСТ 1277, раствор концентрацией 17 г/дм^3

1,7 г нитрата серебра растворяют в воде, добавляют 1–2 капли азотной кислоты (5.2, а) и разбавляют водой до 100 см^3. Раствор хранят в посуде из темного стекла.

5.8 Кислота сульфосалициловая ($C_7H_6O_6S \cdot 2H2O$) по ГОСТ 4478, водный раствор с массовой долей 10 %.

5.9 Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор 0,05 моль/дм^3.

Раствор готовят из стандарт-титра.

5.10 Железо, исходный стандартный раствор

Растворяют 0,1000 г чистого железа в виде проволоки в 2,5 см^3 азотной кислоты (5.2, а) и 7,5 см^3 воды. Кипятят до удаления оксидов азота, охлаждают и разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 100 см^3. 1 см^3 исходного стандартного раствора содержит 1 мг железа.

5.11 Индикаторная бумага универсальная.

5.12 Хлорид лантана (III), раствор 100 г/ дм^3

Растворяют 267 г 7-водного хлорида лантана (III) в воде и разбавляют до 1 дм^3.

5.13 Фильтры бумажные, обеззоленные, диаметром 100–125 мм плотные, средней плотности и неплотные.

6 Аппаратура

6.1 Весы лабораторные *по ГОСТ 24104* с пределом допускаемой погрешности взвешивания ± 0,1 мг.

6.2 Печь муфельная электрическая с терморегулятором для поддержания температуры (800 ± 25) °С и воздухообменом.

6.3 Атомно-абсорбционный спектрометр для измерения абсорбции при длинах волн 248,3 и 372,0 нм.

6.4 Холодильник пальчиковый, свободно входящий в горловину конической колбы вместимостью 250 $см^3$ (рисунок 2).

6.5 Холодильник типа ХШ-1 по ГОСТ 25336.

6.6 Тигли фарфоровые *низкие № 4, высокие № 3 и № 5 по ГОСТ 9147.*

6.7 Пластина толщиной 6 мм из кварца или огнеупорного материала, которая легко вставляется в муфельную печь (6.2).

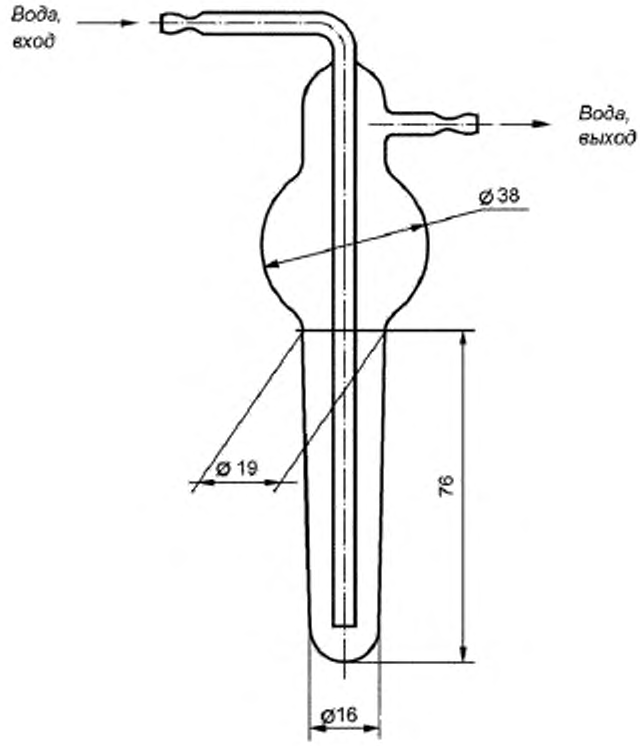


Рисунок 2 — Пальчиковый холодильник для определения форм серы в углях

6.8 Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770 и ГОСТ 25336.
6.9 Бюретки 2-го класса точности по ГОСТ 29251.
6.10 Пипетки 2-го класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227.
6.11 Плитка электрическая с регулируемой интенсивностью нагрева.
6.12 Эксикатор по ГОСТ 25336.

7 Подготовка пробы

Для анализа используют аналитическую пробу, приготовленную по ГОСТ 10742, ГОСТ 23083 или ГОСТ 11303 в зависимости от вида топлива.

Пробу, измельченную до прохождения через сито с номинальным размером отверстий 0,2 мм (сетка высокой точности изготовления 02 по ГОСТ 6613), доводят до воздушно-сухого состояния. Для этого разложенную тонким слоем пробу выдерживают на воздухе в течение минимального времени, необходимого для достижения равновесия между влажностью пробы и атмосферы лаборатории.

Перед взятием навески для определения форм серы воздушно-сухую пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин, предпочтительно механическим способом.

Одновременно с навеской для определения форм серы отбирают навески для определения аналитической влаги по ГОСТ ISO 687, ГОСТ ISO 5068-2, ГОСТ ISO 11722 или ГОСТ 11305. При необходимости отбирают навески для определения общей серы по ГОСТ 8606, ГОСТ 2059 или ГОСТ 32465.

8 Определение сульфатной серы

8.1 Масса навески

Масса навески для определения форм серы, указанная в таблице 1, зависит от ожидаемой массовой доли общей серы.

Таблица 1

Массовая доля общей серы, %	Масса навески, г
До 0,7	8
От 0,7 до 2,0 включ.	5
Св. 2,0	2

8.2 Переведение сульфатной серы в раствор

8.2.1 Навеску пробы помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 50 см^3 раствора соляной кислоты (5.1, б) и вставляют в горловину колбы пальчиковый (6.4) или обратный (6.5) холодильник. Содержимое колбы кипятят в течение 30 мин, поддерживая при этом постоянный ток воды в холодильнике. Снимают холодильник, тщательно обмывают водой его поверхность, на которой происходила конденсация паров, собирая промывные воды в эту же коническую колбу. Содержимое колбы фильтруют в высокий стакан вместимостью 400 см^3 через фильтр средней плотности, предварительно промытый раствором соляной кислоты (5.1, б). Остаток на фильтре и стенки конической колбы промывают три раза раствором соляной кислоты (5.1, б), а затем три раза горячей дистиллированной водой порциями приблизительно по 30 см^3.

Фильтр с остатком сразу переносят обратно в коническую колбу вмести-мостью 250 см^3 (или в стакан вместимостью 400 см^3) и сохраняют для дальнейшего определения в нем пиритной серы (см. раздел 9). В фильтрате проводят осаждение непиритного железа.

8.2.2 Альтернативный способ переведения сульфатной серы в раствор заключается в следующем. Навеску пробы помещают в стакан вместимостью 400 см^3. В стакан добавляют 100 см^3 раствора соляной кислоты (5.1, в). Содержимое стакана тщательно перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на электроплитке до кипения. Осторожно, не допуская разбрызги- вания, кипятят содержимое в течение 10 мин, после чего фильтруют в стакан вместимостью 600 см^3 через фильтр средней плотности, предварительно дважды промытый горячей водой с добавлением 2–3 капель соляной кислоты (5.1, а). Остаток на фильтре и стенки стакана, в котором проводили обработку навески, промывают три раза раствором соляной кислоты (5.1, в), а затем три раза горячей

дистиллированной водой порциями приблизительно по 30 см^3. Общий объем фильтрата не должен превышать 300 см^3.

Фильтр с остатком сразу переносят в стакан, в котором проводили обработку навески пробы соляной кислотой (или в коническую колбу вмести-мостью 250 см^3), и сохраняют для дальнейшего определения в нем пиритной серы (см. раздел 9). В фильтрате проводят осаждение непиритного железа.

8.3 Осаждение непиритного железа аммиаком

К фильтрату, полученному по 8.2.1 или 8.2.2, добавляют 5 см^3 раствора пероксида водорода (5.3) и кипятят в течение 5 мин для превращения всего растворенного железа в трехвалентное. Для осаждения гидроксида железа в горячий раствор добавляют 2–3 капли раствора индикатора метилового красного (5.5), затем очень осторожно по каплям приливают раствор гидроксида аммония (5.4) до щелочной реакции раствора (желтый цвет) плюс 5 капель в избыток. Дают образовавшемуся осадку отстояться в течение нескольких минут и отфильтровывают через неплотный фильтр в стакан вместимостью 400–600 см^3. Осадок гидроксида железа на фильтре тщательно промывают горячей водой с добавлением нескольких капель раствора аммиака, присоединяя промывную воду к фильтрату, после чего осадок выбрасывают. В фильтрате определяют сульфатную серу.

8.4 Определение сульфатной серы в растворе

К фильтрату, полученному по 8.3, осторожно по каплям добавляют концентрированную соляную кислоту (5,1, а) до перехода окраски раствора от желтой к розовой и затем приливают еще 1 см^3 кислоты. Общий объем раствора составляет 200–300 см^3.

Нагревают раствор на электроплитке до закипания, одновременно упаривая его до объема 150–200 см^3, а затем снижают температуру нагрева до прекращения кипения. В середину горячего раствора при перемешивании приливают пипеткой в течение 20 с 10 см^3 холодного раствора хлорида бария (5.6). В течение последующих 30 мин раствор выдерживают при температуре, близкой к температуре кипения, без перемешивания.

Фильтруют содержимое стакана через плотный фильтр диаметром 100–125 мм, дважды промытый разбавленным раствором соляной кислоты. Стенки и дно стакана тщательно протирают кусочками беззольного фильтра, присоединяя их к осадку, а затем обмывают 2–3 раза небольшими порциями

горячей воды. Осадок на фильтре промывают горячей водой до полного удаления ионов хлора, т.е. пока порция промывных вод объемом 10 см^3 даст лишь незначительную опалесценцию при добавлении 1–2 капель раствора нитрата серебра (5.7). Общий объем промывных вод должен составлять не более 250 см^3.

Влажный фильтр с осадком сульфата бария переносят в предварительно прокаленный и взвешенный низкий тигель (6.6) и слегка уплотняют. Тигель помещают на холодную пластину (6.7), вставляют в муфельную печь (6.2) и прокаливают при температуре (800 ± 25)°С в течение 15 мин.

Для предотвращения уноса осадка при озолении фильтра, влажный фильтр предварительно высушивают и обугливают на электрической плитке, не допуская его воспламенения. В этом случае прокаливать тигель с осадком в муфельной печи можно без пластины.

После прокаливания тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают сначала на воздухе, а затем в эксикаторе и взвешивают.

8.5 Холостой опыт

Проводят холостые опыты, выполняя все процедуры по 8.2–8.4, но без навески пробы.

Примечание — При регулярном проведении анализов проводят серию холостых опытов и полученный среднеарифметический результат используют для расчетов. Повторяют серию холостых опытов при замене реактивов.

Бумажные фильтры, полученные при проведении холостых опытов по 8.2.1 или 8.2.2, сохраняют для проведения холостых опытов при определении пиритной серы по 9.2.1.3 или 9.2.2.4.

9 Определение пиритной серы

9.1 Переведение пиритной серы в раствор

9.1.1 К остатку на фильтре, полученному по 8.2.1 или 8.2.2 и находящемуся в конической колбе вместимостью 250 см^3, добавляют 50 см^3 раствора азотной кислоты (5.2, б).

Перемешивают содержимое колбы с помощью стеклянной палочки с расплющенным концом, измельчая при этом фильтр. Палочку удаляют, обмыв ее конец минимальной порцией воды над колбой. В горловину колбы вставляют пальчиковый (6.4) или обратный (6.5) холодильник и кипятят содержимое колбы в течение 30 мин при постоянном токе воды в холодильнике. Снимают холодильник, тщательно обмывают его поверхность, на которой происходила конденсация паров, водой, собирая промывные воды в ту же коническую колбу. Содержимое колбы фильтруют через фильтр средней плотности, дважды промытый раствором азотной кислоты. Остаток на фильтре промывают три раза раствором азотной кислоты (5.2, б), а затем три раза горячей водой, при этом каждая порция промывной жидкости составляет около 30 см^3. Фильтрат и промывные воды собирают в один высокий стакан вместимостью 400 см^3.

Остаток на фильтре сохраняют для определения органической серы (см. раздел 10).

К фильтрату добавляют 5 см^3 раствора пероксида водорода (5.3) и кипятят в течение 5 мин для обесцвечивания фильтрата. В фильтрате определяют пиритное железо одним из методов, приведенных в 9.2.

9.1.2 Альтернативный метод переведения пиритной серы в раствор заключается в следующем. К остатку на фильтре, полученному по 8.2.1 или 8.2.2 и находящемуся в стакане вместимостью 400 см^3, добавляют 80 см^3 раствора азотной кислоты (5.2, в). Перемешивают содержимое стакана с помощью стеклянной палочки, по возможности измельчая при этом фильтр. Палочку оставляют в стакане, накрывают стакан часовым стеклом и оставляют стоять при комнатной температуре на 24 ч.

Содержимое стакана фильтруют через фильтр средней плотности, смоченный водой. Стенки стакана и остаток на фильтре тщательно промывают горячей водой порциями приблизительно по 30 см^3. В три первые порции воды добавляют по 2–3 капли азотной кислоты. Фильтрат и промывные воды собирают в один стакан вместимостью 600 см^3. Общий объем фильтрата составляет 300–350 см^3.

Остаток на фильтре сохраняют для определения органической серы (см. раздел 10).

Добавляют к фильтрату 5 см^3 раствора пероксида водорода (5.3) и кипятят в течение 5 мин для обесцвечивания фильтрата. В фильтрате определяют пиритное железо одним из методов, приведенных в 9.2.

9.2 Определение пиритного железа в растворе

9.2.1 Метод комплексонометрического титрования

9.2.1.1 Осаждение железа раствором аммиака и растворение гидроксида железа

В фильтрате, полученном по 9.1.1 или 9.1.2, проводят осаждение гидроксида железа. Для этого нагревают раствор до температуры, близкой к температуре кипения, добавляют 2–3 капли раствора индикатора метилового красного (5.5), а затем осторожно по каплям приливают раствор гидроксида аммония (5.4) до перехода окраски раствора в желтую и еще 5 капель в избыток. Дают образовавшемуся осадку отстояться в течение нескольких минут и отфильтровывают через неплотный фильтр, предварительно промытый водой с добавлением нескольких капель аммиака. Стенки стакана и осадок гидроксида железа на фильтре промывают 3–4 раза горячей водой с добавлением нескольких капель аммиака. Фильтрат выбрасывают.

Под воронку с фильтром и осадком гидроксида железа помещают чистую пустую коническую колбу вместимостью 500 см^3. Фильтр прокалывают и смывают осадок струей горячей воды в колбу. Для удаления с фильтра следов гидроксида железа промывают фильтр минимальным количеством горячего раствора соляной кислоты (5.1, б или 5.1, в), а затем горячей водой. При необходимости для полного растворения гидроксида железа содержимое колбы нагревают.

9.2.1.2 Титрование железа раствором трилона Б

Раствор железа в соляной кислоте разбавляют водой до объема приблизительно 100 см^3 и нейтрализуют, приливая к нему по каплям при перемешивании раствор аммиака (5.4) до появления устойчивой мути. Затем при перемешивании приливают по каплям раствор соляной кислоты (5.1, г) до исчезновения мути и еще 10–12 капель в избыток до pH 1,4–1,8. Добавляют в колбу 1–2 см^3 раствора сульфосалициловой кислоты (5.8), нагревают содержимое до 60–80 °С и в горячем состоянии титруют раствором трилона Б (5.9) до обесцвечивания раствора или перехода

красно-фиолетовой окраски в зеленовато-желтую (в зависимости от массовой доли железа). При приближении к концу титрование замедляют, так как окраска раствора исчезает постепенно.

9.2.1.3 Холостой опыт

Для холостого опыта используют бумажный фильтр, полученный по 8.2.1 или 8.2.2, но без навески пробы. Проводят холостой опыт, выполняя все процедуры по 9.1.1 или 9.1.2, 9.2.1.1 и 9.2.1.2.

Примечание — При регулярном проведении анализов проводят серию холостых опытов и полученный среднеарифметический результат используют для расчетов. Повторяют серию холостых опытов при замене реактивов.

9.2.2 Метод атомно-абсорбционной спектрометрии

9.2.2.1 Приготовление градуировочных растворов

Готовят серию градуировочных растворов так, чтобы перекрыть ожидаемую область измеряемых концентраций. Для этого переносят соответствующие объемы исходного стандартного раствора железа (5.10) в отдельные мерные колбы вместимостью 100 $см^3$. В каждую колбу добавляют 20 $см^3$ раствора азотной кислоты (5.2, б), если раствор пробы готовят по 9.1.1, или 32 $см^3$ раствора азотной кислоты (5.2, в), если раствор пробы готовят по 9.1.2. Затем в каждую колбу приливают 4 $см^3$ раствора хлорида лантана (III) (5.12). Содержимое колб разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

9.2.2.2 Приготовление анализируемого раствора

Раствор, полученный по 9.1.1 или 9.1.2, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Добавляют 10 $см^3$ раствора хлорида лантана (III) (5.12), после чего содержимое колбы разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

9.2.2.3 Измерение абсорбции растворов

Атомно-абсорбционный спектрометр (6.3) подготавливают к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Параметры, которые необходимо соблюдать при определении железа, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметр	Значение параметра для области концентраций, мг Fe/$дм^3$	
	0 — 100	0 — 9
Длина волны, нм	372,0	248,3
Ширина щели, нм	0,2	0,2
Длина горелки, мм	50	50
Пламя	Воздух/ацетилен *	Воздух/ацетилен *
* Соотношение в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора		

Измеряют абсорбцию градуировочных растворов (9.2.2.1), анализируемого раствора (9.2.2.2) и раствора холостого опыта (9.2.2.4) регистрируя показания прибора после стабилизации величины выходного сигнала. Измерения проводят не менее двух раз. По результатам анализа градуировочных растворов строят градуировочный график в координатах: абсорбция — концентрация железа в градуировочных растворах (в мкг/$см^3$). С помощью градуировочного графика по измеренной величине абсорбции определяют концентрацию железа в анализируемом растворе и растворе холостого опыта (в мкг/$см^3$).

Примечания

1 Для приведения показания спектрометра к нулю используют воду. После проведения каждого измерения горелку промывают водой.

2 Если концентрация железа в анализируемом растворе превышает область измерений, исходный раствор следует дополнительно разбавить. При этом концентрации хлорида лантана и азотной кислоты в разбавленных растворах должны соответствовать концентрациям в исходном растворе.

9.2.2.4 Холостой опыт

Для холостого опыта используют бумажный фильтр, полученный по 8.2.1 *или 8.2.2*, но без навески пробы. Проводят холостой опыт, выполняя все процедуры по 9.1.1 *или 9.1.2* и 9.2.2.2.

Примечание — При регулярном проведении анализов проводят серию холостых опытов и полученный среднеарифметический результат используют для расчетов. Повторяют серию холостых опытов при замене реактивов.

10 Определение органической серы

10.1 Определение органической серы методом Эшка в нерастворимом остатке после выделения сульфатной и пиритной серы

Фильтр с остатком после обработки навески угля кислотами, полученный по 9.1.1 или 9.1.2, подсушивают, складывают и режут ножницами в высокий тигель № 5 (6.6), чередуя слои пробы со слоями смеси Эшка, при этом на дно тигля предварительно помещают слой смеси Эшка. Верхний слой пробы должен быть полностью равномерно покрыт смесью Эшка. Общее количество смеси Эшка составляет 4 г. Далее испытание проводят в соответствии с ГОСТ 8606 на метод определения общей серы.

Одновременно проводят холостой опыт, используя для этого фильтр холостого опыта, полученный по 9.1.1 или 9.1.2

Примечание — При регулярном проведении анализов проводят серию холостых опытов и полученный среднеарифметический результат используют для расчетов. Повторяют серию холостых опытов при замене реактивов.

10.2 Определение органической серы по разности

Массовую долю органической серы определяют по разности между массовой долей общей серы и суммой массовых долей сульфатной и пиритной серы в соответствии с 11.4.

11 Обработка результатов

11.1 Общие положения

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, рассчитанных до третьего и округленных до второго знака после запятой.

Результаты определений относятся к воздушно-сухому (аналитическому) состоянию топлива. Пересчет результатов на другие состояния топлива производят *по ГОСТ 27313.*

Расчет коэффициентов, используемых в формулах настоящего раздела, приведен в приложении А.

11.2 Массовая доля сульфатной серы

Массовую долю сульфатной серы в аналитической пробе топлива, S_{SO4}^a, выраженную в процентах, вычисляют по формуле:

$$S_{SO4}^a = \frac{m_1 - m_2}{m} 13{,}74 \quad , \qquad (1)$$

где m_1 — масса сульфата бария, полученная в анализируемом растворе пробы (по 8.4), г;

m_2 — масса сульфата бария, полученная в холостом опыте (по 8.5), г;

m — масса навески пробы, взятая для анализа (по 8.1), г.

11.3 Массовая доля пиритной серы

.3.1 При определении методом комплексонометрического титрования

Массовую долю пиритной серы в аналитической пробе топлива, S_p^a, *выраженную в процентах, вычисляют по формуле:*

$$S_p^a = \frac{(V_1 - V_2) \cdot M}{m} 6{,}41 \quad , \qquad (2)$$

где V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование анализируемого раствора пробы (по 9.2.1.2), $см^3$;
V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование холостого раствора (по 9.2.1.3), $см^3$;
M — концентрация раствора трилона Б, моль/ $дм^3$;
m — масса навески пробы, взятая для анализа (по 8.1), г.

11.3.2 При определении методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Массовую долю пиритной серы в аналитической пробе топлива, S_p^a, выраженную в процентах, вычисляют по формуле:

$$S_p^a = \frac{\rho_1 - \rho_2}{m} 0{,}0287 \quad , \qquad (3)$$

где ρ_1 — концентрация железа в анализируемом растворе пробы, найденная по градуировочному графику (по 9.2.2), $мкг/см^3$;
ρ_2 — концентрация железа в растворе холостого опыта, найденная по градуировочному графику (по 9.2.2), $мкг/см^3$;
m — масса навески пробы, взятая для анализа (по 8.1), г.

11.4 Массовая доля органической серы

11.4.1 При определении методом Эшка

Массовую долю органической серы в аналитической пробе топлива, S_o^a, выраженную в процентах, вычисляют по формуле:

$$S_{SO4}^a = \frac{m_3 - m_4}{m} 13{,}74 \quad , \qquad (4)$$

где m_1 — масса сульфата бария, полученная в анализируемом растворе пробы (по 10.1), г;
m_2 — масса сульфата бария, полученная в холостом опыте (по 10.1), г;
m — масса навески пробы, взятая для анализа (по 8.1), г.

11.4.2 При расчете по разности

Массовую долю органической серы в аналитической пробе топлива, S_o^a, выраженную в процентах, вычисляют по формуле:

$$S_o^a = S_t^a - (S_{SO4}^a + S_p^a) \qquad (3)$$

где S_t^a — массовая доля общей серы в аналитической пробе топлива, %.

Примечание — Проверку правильности определения форм серы проводят, сравнивая массовые доли органической серы, полученные экспериментальным и расчетным путем. Расхождение не должно превышать ± 0,2 % абс.

12 Прецизионность

12.1 Повторяемость

Расхождение между результатами двух параллельных определений, проведенных в разное время в одной лаборатории одним исполнителем с использованием одной и той же аппаратуры из представительных навесок одной и той же аналитической пробы, не должно превышать величины предела повторяемости r, указанной в таблице 3.

12.2 Воспроизводимость

Расхождение между средними значениями результатов параллельных определений, проведенных в двух разных лабораториях из представительных порций, отобранных от одной и той же пробы после последней стадии ее приготовления, не должно превышать величины предела воспроизводимости R, указанной в таблице 3, при уровне доверительной вероятности 95 %.

Таблица 3 — Прецизионность метода определения форм серы

Форма серы	Массовая доля формы серы, %	Максимально допускаемые расхождения между результатами (пересчитанными на одинаковую массовую долю влаги)	
		предел повторяемости, *r*	предел воспроизводимости, R
Сера сульфатная	—	0,02 % абс.	0,03 % абс.
Сера пиритная	< 0,5 от 0,5 до 1,5 > 1,5	0,05 % абс. 0,07 % абс. 5 % отн.	0,10 % абс. 0,15 % абс. 10 % отн.
Сера органическая	—	0,05 % абс.	0,10 % абс.

12.3 Если расхождение между результатами двух определений превы- шает указанную в таблице величину, то проводят третье определение и за окончательный результат принимают среднеарифметическое значение двух результатов, находящихся в пределах допускаемых расхождений.

Если результат третьего определения находится в пределах допускаемых расхождений по отношению к каждому из двух предыдущих определений, то за результат анализа принимают среднеарифметическое результатов трех определений.

13 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

а) идентификацию пробы;

б) применяемый метод со ссылкой на настоящий стандарт;

в) дату испытаний;

г) результаты испытаний с указанием состояния топлива, к которому они относятся;

д) особенности, замеченные при проведении анализа;

е) операции, не предусмотренные настоящим стандартом или необязательные.

Приложение А
(справочное)

Расчет коэффициентов, использованных в формулах

В настоящем приложении относительные атомные массы и относительные молекулярные массы представлены в виде химических формул и символов, заключенных в квадратные скобки. При расчетах использованы относительные атомные массы, приведенные в таблице А.1.

Таблица А.1

Элемент	Символ	Относительная атомная масса
Барий	**Ba**	137,33
Железо	**Fe**	55,847
Кислород	**O**	15,999
Сера	**S**	32,064

А.1 Расчет массовой доли сульфатной серы

Массовую долю сульфатной серы в аналитической пробе $S_{SO4}{}^a$, выраженную в процентах, вычисляют по формуле:

$$S_{SO4}{}^a = (m_1 - m_2) \times \frac{[S]}{[BaSO_4]} \times \frac{100}{m}, \qquad (A.1)$$

где m_1 — масса сульфата бария, полученная в анализируемом растворе пробы, г;

m_2 — масса сульфата бария, полученная в холостом опыте, г;

m — масса навески пробы, взятая для анализа, г.

Таким образом получают формулу 1 подраздела 11.2:

$$S_{SO4}{}^a = \frac{m_1 - m_2}{m} 13{,}74 .$$

Аналогичным образом получают формулу (4) подраздела 11.4.1 для расчета массовой доли органической серы.

А.2 Расчет массовой доли пиритной серы при комплексонометри-ческом определении

Массовую долю пиритной серы в аналитической пробе $S_p{}^a$, выраженную в процентах, вычисляют по формуле:

$$S_p{}^a = \frac{(V_1 - V_2) \cdot M}{1000} \times 2[S] \times \frac{100}{m}, \qquad (A.2)$$

где V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование анализируемого раствора пробы, см^3;

V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование холостого раствора, см^3;

M — концентрация раствора трилона Б, моль/ дм^3;

m — масса навески пробы, взятая для анализа, г.

Таким образом получают формулу 2 подраздела 11.3:

$$S_p^a = \frac{(V_1 - V_2) \cdot M}{m} \; 6{,}41 \quad .$$

А.3 Расчет массовой доли пиритной серы при определении методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Массовую долю пиритной серы в аналитической пробе S_p^a, выраженную в процентах, вычисляют по формуле:

$$S_p^a = \frac{\rho_1 - \rho_2}{10^6} \times V \times \frac{2[S]}{[Fe]} \times \frac{100}{m} \quad , \qquad (A.3)$$

где ρ_1 — концентрация железа в анализируемом растворе пробы, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

ρ_2 — концентрация железа в растворе холостого опыта, найденная градуировочному графику, мкг/см^3;

V — объем анализируемого раствора, равный 250 см^3;

m — масса навески пробы, взятая для анализа, г.

Таким образом получают формулу 3 подраздела 11.3:

$$S_p^a = \frac{\rho_1 - \rho_2}{m} \; 0{,}0287 \quad .$$

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии международных стандартов, использованных в качестве ссылочных в примененном международном стандарте, межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ISO 334:1992 Твердые минеральные топлива. Определение общей серы. Метод Эшка	MOD	ГОСТ 8606—93 Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка
ISO 351:1996 Твердые минеральные топлива. Определение общей серы. Метод сжигания при высокой температуре	MOD	ГОСТ 2059—95 Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре
ISO 687:2010 Твердое минеральное топливо. Кокс. Определение влаги в аналитической пробе	MOD	ГОСТ ISO 687—2012[1)] Топливо твердое минеральное. Кокс. Определение содержания влаги в аналитической пробе для общего анализа
ISO 5068-2:2007 Угли бурые и лигниты. Опреде-ление содержания влаги. Часть 2. Косвенный гравиметрический метод определения влаги в аналитической пробе	MOD	ГОСТ ISO 5068-2—2012[2)] *Угли бурые и лигниты. Опреде-ление содержания влаги. Часть 2. Косвенный гравиметрический метод определения влаги в аналитической пробе*
ISO 11722:1999 Твердые минеральные топлива. Каменный уголь. Определение влаги в аналитической пробе высушиванием в токе азота	MOD	ГОСТ ISO 11722—2012[2)] Топливо твердое минеральное. Уголь каменный. Определение влаги в аналитической пробе для общего анализа высушиванием в токе азота
ISO 19579:2006 Твердые минеральные топлива. Определение серы методом ИК-спектрометрии	MOD	ГОСТ *32465 —2013 (ISO 19579:2006)* Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектрометрии

[1)] На территории РФ действует ГОСТ 27589—91 (ISO 687:1974) *Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе.*

[2)] На территории РФ действует ГОСТ Р 52917—2008 (ISO 11722:1999, ISO 5068-2:2007) *Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе.*

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- MOD – модифицированные стандарты

УДК 662.1.001.4:006.354 МКС 75.160.10 ОКСТУ 0309

Ключевые слова: топливо твердое минеральное; каменный уголь, бурый уголь; антрацит; лигниты; торф; кокс; горючие сланцы; общая сера; сульфатная сера; пиритная сера; органическая сера

Подписано в печать 01.04.2014. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 2,33. Тираж 31 экз. Зак. 745.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru