МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33501— 2015

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Определение содержания общего фтора сжиганием в калориметрической бомбе с последующим определением в растворе с помощью ион-селективного электрода

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации материалов и технологий» (ФГУП «ВНИИ СМТ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол от 29 сентября 2015 г. № 80-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 марта 2016 г. № 197-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33501—2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 апреля 2017 г.

5 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту ASTM D 3761—10 «Стандартный метод определения общего фтора в угле путем сжигания в бомбе в среде сжатого кислорода и последующего определения методом с ион-селективным электродом» («Standard test method for total fluorine in coal by the oxygen bomb combustion/ion selective electrode method», MOD). Дополнительные положения, включенные в текст стандарта для учета потребностей экономики и/или особенностей межгосударственной стандартизации, выделены курсивом.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6)

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Август 2019 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2016, 2019

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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Реактивы . . . 2
6 Аппаратура . . . 3
7 Приготовление пробы . . . 4
8 Сжигание пробы в калориметрической бомбе . . . 4
9 Подготовка растворов к измерениям . . . 5
10 Процедура измерения потенциала фторид-селективного электрода . . . 5
11 Определение содержания фторид-ионов в анализируемых растворах методом прямой градуировки . . . 6
12 Определение содержания фторид-ионов в анализируемых растворах методом стандартных добавок . . . 7
13 Обработка результатов . . . 8
14 Прецизионность . . . 9
15 Протокол испытаний . . . 9

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Определение содержания общего фтора сжиганием в калориметрической бомбе с последующим определением в растворе с помощью ион-селективного электрода

Solid mineral fuel.
Determination of total fluorine by combustion in calorimeter bomb with subsequent determination in solution by means of ion selective electrode

Дата введения — 2017—04—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на бурые и каменные угли, *лигниты, антрациты, горючие сланцы, торф, кокс, продукты обогащения и переработки, топливные брикеты, твердое биотопливо*[1)] *(далее — твердое минеральное топливо)* и устанавливает метод определения содержания общего фтора путем сжигания навески топлива в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода, поглощения паров соединений фтора раствором гидроксида натрия и последующего определения фторид-ионов с помощью фторид-селективного электрода.

Условия сжигания навески твердого топлива обеспечивают количественное извлечение фтора, поэтому результат испытания представляет собой массовую долю общего фтора в исследуемом твердом топливе.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 147—2013 (ISO 1928:2009) Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания

ГОСТ ISO 687[2)] *Топливо твердое минеральное. Кокс. Определение содержания влаги в аналитической пробе для общего анализа*

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3652 Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4217 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4463 Реактивы. Натрий фтористый. Технические условия

ГОСТ 5583—73 (ИСО 2046—73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

[1)] *Настоящий стандарт распространяется на биотопливо только до разработки межгосударственного стандарта на метод определения фтора в твердом биотопливе.*

[2)] В Российской Федерации действует ГОСТ 27589—91 (ИСО 687—74) «Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе».

Издание официальное

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

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

ГОСТ 11305 Торф и продукты его переработки. Методы определения влаги

ГОСТ 13867 Продукты химические. Обозначение чистоты

ГОСТ 17070 Угли. Термины и определения

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

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

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторное стеклянное. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27313 Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа на различные состояния топлива

ГОСТ 32975.3 (EN 14774-3:2009) Биотопливо твердое. Определение влаги высушиванием. Часть 3. Влага аналитическая

ГОСТ 33255 (EN 14780:2011) Биотопливо твердое. Методы подготовки проб

ГОСТ 33503 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) Топливо твердое минеральное. Методы определение влаги в аналитической пробе

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ 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 также обозначения показателей и индексов к ним — *по ГОСТ 27313*.

4 Сущность метода

Сущность метода заключается в сжигании навески аналитической пробы топлива в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода в присутствии раствора гидроксида натрия, поглощающего пары соединений фтора.

Бомбу тщательно обмывают водой. В полученном растворе в присутствии цитратного буферного раствора определяют содержание фторид-ионов с помощью фторид-селективного электрода методом прямой градуировки *или методом стандартных добавок*.

Примечания

1 Метод прямой градуировки заключается в измерении потенциала ион-селективного электрода в анализируемом растворе и определении содержания иона по градуировочному графику зависимости потенциала электрода от концентрации определяемого иона. Градуировочный график строят по результатам измерения потенциала ион-селективного электрода в градуировочных растворах, содержащих известные количества определяемого иона.

2 Метод стандартных добавок заключается в измерении потенциала ион-селективного электрода до и после добавления в раствор известного количества стандартного раствора определяемого иона. Содержание иона в анализируемом растворе рассчитывают по изменению электродного потенциала, используя значение константы электрода (крутизны электродной функции).

5 Реактивы

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

5.1 Вода дистиллированная *по ГОСТ 6709*.

Дистиллированную воду перегоняют в аппаратуре из кварцевого стекла или подвергают деионизации.

5.2 Кислород газообразный в баллоне, не содержащий водорода, степень чистоты не менее 99,5 % *по ГОСТ 5583*.

Применение кислорода, полученного методом электролиза воды, не допускается.

5.3 Поглотительный раствор

Раствор гидроксида натрия (NaOH) концентрацией 1N: 40 г NaOH *по ГОСТ 4328* растворяют в воде и разбавляют водой (см. 5.1) до 1 $дм^3$.

5.4 Кислота серная (H_2SO_4) концентрированная, плотностью ρ_{20} от 1,834 до 1,836 $г/см^3$ *по ГОСТ 4204*.

5.5 Кислота серная, раствор концентрацией 5N: 142 $см^3$ H_2SO_4 (см. 5.4) осторожно добавляют к 0,8 $дм^3$ воды (см. 5.1), охлаждают и доводят объем водой (см. 5.1) до 1 $дм^3$.

5.6 Кислота серная, раствор концентрацией 0,5N: 100 $см^3$ раствора H_2SO_4 (см. 5.5) разбавляют водой (см. 5.1) до 1 $дм^3$.

5.7 Буферный раствор (цитратный)

294 г натрия лимоннокислого двуводного (цитрат натрия, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$) и 20,2 г калия азотнокислого KNO_3 *по ГОСТ 4217* растворяют приблизительно в 850 $см^3$ воды (см. 5.1). Доводят pH раствора до 6,0 с помощью кристаллов лимонной кислоты $C_8H_8O_7$ по ГОСТ 3652 и разбавляют водой до 1 $дм^3$.

5.8 Стандартные растворы фторида

5.8.1 Исходный стандартный раствор фторида с концентрацией фторид-иона 1000 мкг/$см^3$

Исходным стандартным раствором фторида могут служить:

- раствор натрия фтористого (NaF): (2,2101 ± 0,0002) г NaF *по ГОСТ 4463* растворяют в воде (см. 5.1) и разбавляют водой в мерной колбе до 1 $дм^3$. Раствор тщательно перемешивают.

Перед приготовлением раствора NaF высушивают в сушильном шкафу (см. 6.9) в течение 1 ч при температуре 105 °С и охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры;

- *государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора фторид-ионов с массовой концентрацией 1,0 г/$дм^3$*.

5.8.2 Разбавленный стандартный раствор фторида с концентрацией фторид-иона 100 мкг/$см^3$

10,0 $см^3$ исходного стандартного раствора фторида (см. 5.8.1) помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и разбавляют водой (см. 5.1) до метки. Раствор тщательно перемешивают.

Примечания

1 Стандартные растворы фторида пригодны к использованию не более месяца с момента их приготовления. Срок годности ГСО указан в паспорте.

2 Растворы, содержащие фторид-ионы, хранят в посуде из полиэтилена или полипропилена.

6 Аппаратура

6.1 Весы лабораторные по ГОСТ *OIML R 76-1* с пределом допускаемой погрешности ± 0,1 мг.

6.2 Калориметрическая бомба в сборе, используемая для определения теплоты сгорания *по ГОСТ 147—2013 (пункт 7.2.1), входящая в состав калориметрической установки*, изготовленная из некорродирующих металлических сплавов, не влияющих на процесс сжигания и на продукты сгорания. Конструкция бомбы должна быть такой, чтобы все жидкие продукты сгорания можно было легко извлечь при промывании внутренней поверхности бомбы.

При комнатной температуре бомба должна выдерживать гидростатическое давление до *10,8 МПа*.

Примечание — Калориметрическая бомба представляет собой сосуд высокого давления. При работе с бомбой необходимо соблюдать правила техники безопасности и требования инструкции по эксплуатации от изготовителя. Следует регулярно проверять части бомбы для обнаружения износа и коррозии. Особое внимание необходимо уделять состоянию резьбы на крышке и корпусе бомбы.

6.3 Тигли для сжигания пробы из кварцевого стекла *по ГОСТ 19908*, платины или подходящих металлических сплавов *по ГОСТ 147—2013 (подраздел 7.3)*.

Форма и размеры тиглей влияют на полноту сгорания навески топлива. Тигли должны быть плоскодонными с плавным, закругленным переходом от дна к стенкам. Для сжигания углей, не имеющих каких-либо особенностей, используют тигли следующих размеров: диаметр 25 мм, высота не более 20 мм, толщина стенок 1,5 мм для кварцевых тиглей или 0,5 мм для металлических тиглей.

6.4 Запал для зажигания навески *по ГОСТ 147—2013 (подраздел 6.2)*, представляющий собой платиновую или хромо-никелевую проволоку длиной приблизительно 100 мм, *которая может использоваться самостоятельно или в сочетании с хлопчатобумажной нитью из белой целлюлозы в зависимости от рекомендаций изготовителя калориметрической бомбы.*

6.5 Калориметр по ГОСТ 147, удовлетворяющий функциональным требованиям. Пригодны жидкостные калориметры изотермического или адиабатического типов, в том числе автоматические по ГОСТ 147—2013 (подраздел 7.2). Работу на калориметре проводят в соответствии с инструкцией от изготовителя.

6.6 Установка для измерения концентрации фторид-ионов в растворе, составными частями которой являются:

- иономер, предназначенный для измерения потенциалов ион-селективных электродов, с ценой деления шкалы 0,1 мВ;
- комплект электродов, состоящий из фторид-селективного электрода и подходящего электрода сравнения.

Установку комплектуют из серийно выпускаемых приборов, технические характеристики которых отвечают требованиям настоящего стандарта.

Примечание — Иономер может быть снабжен микропроцессором. В этом случае в памяти измерителя сохраняются данные градуировки и на дисплее отображается результат измерения в виде концентрации фторид-иона в растворе.

6.7 Магнитная мешалка, укомплектованная металлическими брусочками в политетрафторэтиленовой оболочке.

6.8 pH-метр лабораторный.

6.9 Сушильный шкаф с электронагревом и терморегулятором, обеспечивающим устойчивую температуру нагрева в пределах 105 °С — 110 °С.

6.10 Стеклянная лабораторная посуда, включая калиброванную мерную посуду (пипетки, бюретки, мерные колбы, стаканы и др.) *по ГОСТ 1770 и ГОСТ 25336.*

Примечание — Стаканы для анализируемых растворов предварительно градуируют, помещая в них 50 $см^3$ (50 г) дистиллированной воды.

6.11 Тара из полиэтилена или полипропилена.

7 Приготовление пробы

Проба для испытания представляет собой аналитическую пробу, приготовленную *по ГОСТ 10742, ГОСТ 11303, ГОСТ 23083 или ГОСТ 33255.*

Проба должна находиться в воздушно-сухом состоянии, для чего ее раскладывают тонким слоем и выдерживают на воздухе при комнатной температуре в течение минимального времени, необходимого для достижения равновесия между влажностью пробы и влажностью окружающей атмосферы.

Перед взятием навески пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин предпочтительно механическим способом.

Если результат необходимо рассчитать на другие состояния топлива, отличные от аналитического (воздушно-сухого), то одновременно со взятием навески для определения фтора отбирают навески для определения содержания аналитической влаги *по ГОСТ ISO 687, ГОСТ 11305, ГОСТ 32975.3 или ГОСТ 33503.*

8 Сжигание пробы в калориметрической бомбе

8.1 Все взвешивания проводят на весах с пределом допускаемой погрешности ± 0,1 мг.

8.2 Процедура сжигания навески твердого топлива в калориметрической бомбе (см. 6.2), описанная ниже, соответствует процедуре по ГОСТ 147.

Примечание — Отклонения от стандартной процедуры по ГОСТ 147, состоящие в исключении необязательных операций (взвешивание дистиллированной воды в калориметрическом сосуде, измерение температуры), связаны с тем, что цель настоящего метода — количественное извлечение фтора из топлива и поглощение газообразных соединений фтора поглотительным раствором, находящимся в бомбе.

8.3 В предварительно прокаленный и взвешенный тигель (см. 6.3) помещают приблизительно 1 г пробы и взвешивают.

Пробы торфа и биотоплива подвергают обязательному предварительному брикетированию.

Примечание — Подготовка к сжиганию навесок топлива, обладающего различными особенностями, подробно описана в ГОСТ 147.

8.4 Тигель с навеской помещают в держатель, вмонтированный в крышку калориметрической бомбы. Собирают систему поджога, состоящую из запальной проволоки или запальной проволоки и хлопчатобумажной нити (см. 6.4).

8.5 С помощью пипетки на дно бомбы наливают 5 $см^3$ 1N раствора гидроксида натрия (см. 5.3).

8.6 Бомбу собирают и медленно заполняют кислородом (см. 5.2) до давления 3,0 МПа.

8.7 Подготовленную бомбу помещают в калориметрический сосуд с дистиллированной водой (см. 5.1). Количество воды в калориметрическом сосуде должно быть таким, чтобы погруженная в воду бомба была целиком, включая арматуру, вмонтированную в крышку бомбы, покрыта водой. Проверяют герметичность бомбы (по отсутствию выделяющихся из бомбы пузырьков газа).

Устанавливают калориметрический сосуд с бомбой в термостат калориметра и включают систему поджога пробы.

8.8 После сгорания навески бомбу оставляют в калориметрическом сосуде еще на 15 мин для гарантии полного поглощения продуктов сжигания поглотительным раствором, а затем вынимают и тщательно высушивают наружную поверхность бомбы бумажным полотенцем (фильтровальной бумагой).

8.9 Удерживая бомбу в вертикальном положении, осторожно выпускают газы в течение не менее 2 мин с постоянной скоростью, после чего открывают крышку бомбы.

Если в бомбе обнаруживают несгоревшее топливо или отложения сажи, испытание прекращают.

8.10 Разбирают бомбу. Осторожно и тщательно обмывают внутреннюю поверхность бомбы, включая крышку, электроды и тигель небольшими порциями дистиллированной воды (см. 5.1), собирая промывные воды в мерный стакан вместимостью 100 $см^3$. Общий объем промывных вод должен составлять не более 45 $см^3$.

Примечание — Твердый остаток от сжигания навески, перешедший в промывные воды, не мешает определению фторид-ионов.

9 Подготовка растворов к измерениям

9.1 Стакан с анализируемым раствором, полученным по 8.10, помещают на магнитную мешалку. Перемешивая раствор с постоянной скоростью, доводят pH (см. 6.8) до 6,0 с помощью 5N раствора H_2SO_4 (см. 5.5), а затем до 5,0—5,2 — с помощью 0,5N раствора H_2SO_4 (см. 5.6).

9.2 В течение приблизительно 10 мин нагревают стакан с раствором на кипящей водяной бане до прекращения выделения CO_2, затем охлаждают раствор до комнатной температуры.

9.3 Приливают в стакан 5 $см^3$ буферного раствора (см. 5.7) и 1,0 $см^3$ стандартного раствора фторида натрия с концентрацией фторид-иона 100 мкг/$см^3$ (см. 5.8.2). Разбавляют раствор дистиллированной водой до объема 50 $см^3$ ± 5 % отн.

Раствор готов к проведению измерений.

9.4 Для внесения в результат измерений поправки на загрязнение реактивов фторидами проводят холостой опыт.

Для приготовления раствора холостого опыта в мерный стакан вместимостью 100 $см^3$ с помощью пипетки помещают *5 $см^3$ 1N раствора гидроксида натрия (см. 5.3)*. Добавляют дистиллированную воду (см. 5.1) до общего объема раствора 40 $см^3$. Далее подготовку раствора холостого опыта проводят аналогично подготовке раствора пробы по 9.1—9.3.

10 Процедура измерения потенциала фторид-селективного электрода

10.1 Иономер, фторид-селективный электрод и электрод сравнения (см. 6.6) подготавливают к работе и обслуживают в ходе эксплуатации в соответствии с инструкцией изготовителя.

10.2 Процедура и условия измерения потенциала фторид-селективного электрода (температура и скорость перемешивания раствора) должны быть одинаковыми для анализируемых, градуировочных растворов и растворов холостого опыта.

10.3 Измерения потенциала ион-селективных электродов проводят при комнатной температуре (20 °С — 25 °С).

10.4 При проведении измерения потенциала ион-селективных электродов раствор перемешивают с постоянной скоростью с помощью магнитной мешалки (см. 6.7).

Примечание — При необходимости между стаканом и подставкой магнитной мешалки помещают термоизолирующую прокладку.

10.5 Проводят измерение потенциала фторид-селективного электрода в дистиллированной воде. Эту величину в дальнейшем используют для контроля степени чистоты электродов, промытых дистиллированной водой между измерениями (см. 10.7).

10.6 Электроды вынимают из дистиллированной воды, высушивают с помощью фильтровальной бумаги и погружают в измеряемый раствор. Удаляют пузырьки воздуха с поверхности электродов перемешиванием раствора.

Раствор выдерживают 10 мин и измеряют потенциал фторид-селективного электрода, записывая результат измерения с точностью до 0,1 мВ. Измерения повторяют через каждые 5 мин. Окончательное значение потенциала записывают после установления ионного равновесия, т. е. когда значение сигнала изменится не более чем на 0,2 мВ в течение следующих 5 мин.

10.7 Вынимают электроды из раствора, ополаскивают водой и погружают в стакан с дистиллированной водой. Оставляют на 10 мин для восстановления равновесия и измеряют потенциал фторид-селективного электрода. Полученное значение потенциала сравнивают с первоначальным значением (см. 10.5).

Если расхождение сравниваемых значений составляет более 10 мВ, электроды оставляют в дистиллированной воде (см. 5.1) до восстановления первоначального потенциала (примерно на 10 мин).

10.8 Чистые электроды вынимают из воды, промокают фильтровальной бумагой, погружают в стакан со следующим раствором и продолжают измерения.

11 Определение содержания фторид-ионов в анализируемых растворах методом прямой градуировки

11.1 Градуировка фторид-селективного электрода

11.1.1 Приготовление градуировочных растворов

Готовят пять градуировочных растворов с содержанием фторид-иона от 50 до 600 мкг. Для этого в мерные стаканы вместимостью 100 $см^3$ помещают от 0,5 до 6,0 $см^3$ стандартного раствора фторида натрия с концентрацией фторид-иона 100 мкг/$см^3$ (см. 5.8.2) и добавляют дистиллированную воду до общего объема 40 $см^3$.

Доводят pH градуировочных растворов при постоянном перемешивании до 5,0—5,2 с помощью 0,5N раствора H_2SO_4 (см. 5.6).

Стаканы с растворами нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин, затем охлаждают до комнатной температуры. В каждый стакан добавляют 5 $см^3$ буферного раствора (см. 5.7) и дистиллированной воды до общего объема 50 $см^3$ ± 5 % отн.

Для увеличения количества точек на градуировочном графике могут быть дополнительно приготовлены растворы с другими содержаниями иона фтора.

11.1.2 Проведение градуировки

В соответствии с процедурой, описанной в разделе 10, проводят измерения потенциала фторид-селективного электрода в градуировочных растворах, переходя последовательно от меньших концентраций к большим.

Значение потенциала записывают после стабилизации аналитического сигнала (см. 10.6).

Градуировочный график строят в полулогарифмической системе координат, где на линейной оси ординат откладывают значения потенциала E (мВ), а на логарифмической оси абсцисс — десятичный логарифм содержания иона фтора в растворе, выраженного в микрограммах.

11.1.3 Проверка градуировки

Измеряют потенциал фторид-селективного электрода в одном из градуировочных растворов, концентрация фторид-иона в котором находится приблизительно посередине градуировочного графика. Определяют содержание фторид-иона в этом растворе по градуировочному графику. Если полученный

результат отличается от истинного количества ионов фтора в растворе не более чем на 5 % (отн.), то его записывают, обозначив D_1, и приступают к измерению потенциала в анализируемых растворах.

Если полученный результат отличается от истинного количества фторид-ионов в растворе более чем на 5 % (отн.), то повторяют градуировку и ее проверку.

11.2 Определение содержания фторид-ионов в анализируемых растворах

11.2.1 Измеряют потенциал фторид-селективного электрода, следуя процедуре, описанной в разделе 10, не более чем в четырех анализируемых растворах, приготовленных по 9.1—9.3.

11.2.2 Повторно измеряют потенциал электрода в том же градуировочном растворе, что и в 11.1.3. Определяют в нем содержание фторид-ионов по градуировочному графику. Если полученный результат отличается от истинного количества фторид-ионов в растворе не более чем на 5 % (отн.), то его записывают, обозначив D_2, и продолжают измерения анализируемых растворов.

Если полученный результат отличается от истинного количества фторид-ионов более чем на 5 % (отн.), то испытание останавливают, так как стабильность измерительной системы нарушена. В этом случае результаты измерений анализируемых растворов, предшествующие последнему измерению градуировочного раствора, отбрасывают. Производят необходимые действия по регулировке системы, повторяют градуировку и ее проверку.

11.2.3 Аналогичным образом измеряют потенциал фторид-селективного электрода в растворе холостого опыта, приготовленном по 9.4.

Примечание — Холостой опыт проводят после анализа каждых десяти проб и при замене реактивов.

11.2.4 По градуировочному графику определяют содержание фторид-иона в анализируемых растворах и растворе холостого опыта.

11.2.5 Пересчитывают найденное по градуировочному графику содержание фторид-ионов в анализируемом растворе с учетом дрейфа измерительного сигнала D_s, мкг, по формуле

$$D_s = D_u \cdot \frac{2D_m}{D_1 + D_2}, \quad (1)$$

где D_u — содержание фторид-ионов в анализируемом растворе, определяемое по градуировочному графику, мкг;

D_m — истинное содержание фторид-ионов в градуировочном растворе, примененном по 11.1.3 и 11.2.2, мкг;

D_1 и D_2 — содержание фторид-ионов в градуировочном растворе, примененном по 11.1.3 и 11.2.2, определяемое по градуировочному графику по результатам измерения потенциала электрода соответственно в начале и в конце серии измерений четырех анализируемых растворов, мкг.

11.2.6 Аналогичным образом, используя формулу (1), рассчитывают содержание фторид-ионов с учетом дрейфа измерительного сигнала в растворе холостого опыта D_b, мкг.

12 Определение содержания фторид-ионов в анализируемых растворах методом стандартных добавок

12.1 Определение константы фторид-селективного электрода

12.1.1 В мерный стакан вместимостью 100 см^3 с помощью пипетки вносят 1,0 см^3 стандартного раствора фторида натрия с концентрацией фторид-ионов 100 мкг/см^3 (см. 5.8.2) и добавляют 40 см^3 дистиллированной воды. Доводят pH раствора до 5,0—5,5, добавляя 0,5N раствор серной кислоты (см. 5.6). Приливают 5 см^3 буферного раствора (см. 5.7) и добавляют воду до общего объема 50 см^3 ± 5 % отн.

12.1.2 Полученный раствор с концентрацией фторид-иона C_1 (мкг/см^3) ставят на магнитную мешалку и погружают в него электроды. После установления стабильного показания иономера записывают измеренный потенциал электрода E_1.

12.1.3 Процедуру по 12.1.1 повторяют с другим количеством того же стандартного раствора фторида натрия (см. 5.8.2). Получают раствор с концентрацией фтора C_2. Предпочтительно соблюдать соотношение $C_2 = 10C_1$. В любом случае C_2 не должно быть меньше $2C_1$.

12.1.4 Со вторым раствором повторяют процедуру измерения потенциала по 12.1.2 и после стабилизации сигнала записывают измеренный потенциал электрода E_2.

12.1.5 Константу электрода S, равную приблизительно 58 мВ при десятикратном увеличении концентрации фторид-иона в растворе, вычисляют по формуле

$$S = \frac{E_1 - E_2}{\lg C_1 - \lg C_2}. \quad (2)$$

12.2 Определение содержания фторид-ионов в анализируемых растворах

12.2.1 Стакан с анализируемым раствором, приготовленным по 9.1—9.3, помещают на магнитную мешалку и погружают в него электроды. После установления равновесия записывают потенциал фторид-селективного электрода.

12.2.2 Не снимая стакан с магнитной мешалки и не вынимая электродов при постоянном перемешивании раствора добавляют в стакан 1,0 см^3 стандартного раствора фторида натрия с концентрацией фторид-ионов 100 мкг/см^3 (см. 5.8.2). После установления равновесия записывают изменившееся значение потенциала. Рассчитывают разность потенциалов, измеренных по 12.2.1 и 12.2.2 (ΔE).

12.2.3 Аналогичную процедуру измерений по 12.2.1 и 12.2.2 проводят с раствором холостого опыта (см. 9.4).

Примечание — Холостой опыт проводят после анализа каждых десяти проб и при замене реактивов.

12.2.4 Концентрацию фторид-ионов в анализируемом растворе C_s, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$C_s = \frac{V_a \cdot C_a}{V_s\left[\left(\text{antilog}\left[\frac{\Delta E}{S}\right]\right)\left(\frac{V_a}{V_s}+1\right)-1\right]}, \quad (3)$$

где V_a — объем добавленного стандартного раствора фторида натрия (в соответствии с 12.2.2 равный 1,0 см^3), см^3;

C_a — концентрация фторид-иона в стандартном растворе фторида натрия (равная 100 мкг/см^3), мкг/см^3;

V_s — объем анализируемого раствора (в соответствии с 9.3 равный 50 см^3), см^3;

ΔE — разность потенциалов фторид-селективного электрода, измеренных до и после добавления стандартного раствора, мВ;

S — константа фторид-селективного электрода, мВ.

12.2.5 Аналогичным образом, используя формулу (3), рассчитывают концентрацию фторид-ионов в растворе холостого опыта C_b, мкг/см^3.

13 Обработка результатов

13.1 При проведении испытания методом прямой градуировки (раздел 11)

Массовую долю фтора в аналитической пробе топлива F^a, мкг/г (ppm), вычисляют по формуле

$$F^a = \frac{D_s - D_b}{m}, \quad (4)$$

где D_s — содержание фторид-ионов в анализируемом растворе с учетом дрейфа измерительного сигнала, мкг;

D_b — содержание фторид-ионов в растворе холостого опыта с учетом дрейфа измерительного сигнала, мкг;

m — масса навески топлива, г.

13.2 При проведении испытания методом стандартной добавки (раздел 12)

Массовую долю фтора в аналитической пробе топлива F^a, мкг/г (ppm), вычисляют по формуле

$$F^a = \frac{(C_s - C_b) \cdot V_s}{m}, \quad (5)$$

где C_s *— концентрация фторид-иона в анализируемом растворе, мкг/см^3;*

C_b *— концентрация фторид-иона в растворе холостого опыта, мкг/см^3;*

V_s *— объем анализируемого раствора (в соответствии с 9.3 равный 50 см^3), см^3;*

m *— масса навески топлива, г.*

13.3 За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

13.4 Массовую долю фтора в топливе можно выразить в процентах, умножив полученный результат (мкг/г) на 10^{-4}.

13.5 Пересчет результатов на другие состояния топлива, отличные от аналитического, проводят *по ГОСТ 27313.*

14 Прецизионность

Прецизионность настоящего метода находится в стадии установления. Полученные ранее значения пределов повторяемости и воспроизводимости требуют проверки, а приведенные в настоящем разделе значения иллюстрируют только порядок цифр.

14.1 Предел повторяемости

Результаты двух параллельных определений, проведенных в течение короткого промежутка времени в одной лаборатории одним исполнителем с использованием одной и той же аппаратуры на представительных навесках, отобранных от одной и той же аналитической пробы, не должны отличаться более чем на 15 мкг/г (15 ppm).

14.2 Предел воспроизводимости

Результаты, каждый из которых представляет собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, полученные в двух разных лабораториях на представительных порциях, отобранных от одной и той же пробы, не должны отличаться более чем на 15 мкг/г (15 ppm).

15 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

- ссылку на настоящий стандарт;
- идентификацию анализируемой пробы;
- дату проведения анализа;
- результаты определения с указанием, к какому состоянию топлива они относятся;
- особенности, отмеченные в ходе определения.

УДК 662.6:543.812:006.354 МКС 75.160.10

Ключевые слова: твердое минеральное топливо, содержание общего фтора, сжигание в калориметрической бомбе, ионометрия, фтор-селективный электрод, метод прямой градуировки ион-селективного электрода

Редактор *Е.И. Мосур*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Д.В. Кардановской*

Сдано в набор 28.08.2019. Подписано в печать 17.09.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,00.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru