ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 59014— 2020

УГЛИ БУРЫЕ КАМЕННЫЕ И АНТРАЦИТ

Определение содержания фтора

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2020

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 179 «Топливо твердое минеральное»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 2 сентября 2020 г. № 619-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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 (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2020

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УГЛИ БУРЫЕ КАМЕННЫЕ И АНТРАЦИТ

Определение содержания фтора

Brown coals, hard coals and anthracites. Determination of fluorine content

Дата введения — 2020—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания общего фтора в углях бурых, каменных и антраците (далее — топливо) в диапазоне содержания фтора в топливе от 10 до 1000 г/т (ppm) при зольности топлива не более 30 %.

Определение основано на сжигании навески топлива в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода, поглощении паров соединений фтора раствором гидроксида натрия с последующим определением фторид-ионов с помощью фторид-селективного электрода.

Примечание — Настоящим методом допускается также определять содержание общего фтора в коксе, брикетах и торфе при зольности продуктов не более 30 %.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.135—2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов — рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения

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

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 4234 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4463 Реактивы. Натрий фтористый. Технические условия

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

ГОСТ 9815 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб

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 12026 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 17070 Угли. Термины и определения

ГОСТ 17321 Уголь. Обогащение. Термины и определения

Издание официальное

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

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

ГОСТ 25794.1 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования

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

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

ГОСТ 29169 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31227 Добавки пищевые. Натрия цитраты Е331. Общие технические условия

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

ГОСТ 33654 Угли бурые, каменные и антрацит. Общие требования к методам анализа

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

ГОСТ Р 52501 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ Р 54332 Торф. Методы отбора проб

ГОСТ Р 55878 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия

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

ГОСТ Р ИСО 13909-6 Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 6. Кокс. Подготовка проб для испытаний

ГОСТ Р ИСО 18283 Уголь каменный и кокс. Ручной отбор проб

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 заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 17070, ГОСТ 17321.

4 Сущность метода

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

После сжигания навески бомбу тщательно обмывают водой, промывные воды собирают в химический стакан вместимостью 150 $см^3$. В полученном растворе в присутствии цитратного буферного раствора с помощью фторид-селективного электрода определяют содержание фторид-ионов по предварительно построенному градуировочному графику.

5 Аппаратура

5.1 Калориметрическая установка, используемая для определения теплоты сгорания по ГОСТ 147:

- калориметрическая бомба в сборе, 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;
- тигли для сжигания пробы из кварцевого стекла, платины или подходящих металлических сплавов в соответствии с приложением А.

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: наружный диаметр 24 мм, высота не более 20 мм, толщина стенок 1,5 мм для кварцевых тиглей или 0,5 мм — для металлических тиглей (рисунок А.1, приложение А);

- запал для зажигания навески, представляющий собой платиновую или хромоникелевую проволоку длиной приблизительно 100 мм, которая может быть использована самостоятельно или в сочетании с хлопчатобумажной нитью из белой целлюлозы в зависимости от рекомендаций изготовителя калориметрической бомбы.

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

- иономер, предназначенный для измерения потенциалов ион-селективных электродов в диапазоне ЭДС от минус 3200 до плюс 3200 мВ, чувствительностью 0,1 мВ;
- комплект электродов, состоящий из фторид-селективного электрода, измеряющего активность (концентрацию) фторид-ионов в диапазоне pF от 6 до 0,35 (от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1 моль/дм^3), и электрода сравнения с потенциалом (208 ± 6) мВ;
- магнитная мешалка, укомплектованная металлическими брусочками (якорь) в полиэтиленовой или политетрафторэтиленовой оболочке;
- электрод для измерения pH растворов для возможности перевода иономера в режим измерения pH. Допускается использовать отдельный pH-метр.

5.3 Весы неавтоматического действия класса точности I по ГОСТ OIML R 76-1 с ценой деления шкалы 0,1 мг.

5.4 Шкаф сушильный с электронагревом, терморегулятором и регулируемой вентиляцией, обеспечивающий устойчивые температуры нагрева (105 ± 5) °С, (160 ± 5) °С и (200 ± 10) °С.

5.5 Баня водяная.

5.6 Цилиндры стеклянные 1–10–2, 1–25–2 по ГОСТ 1770 или из полипропилена, имеющие аналогичные параметры.

5.7 Колбы мерные 2–50–2, 2–100–2, 2–200–2, 2–1000–2 или 2а–50–2, 2а–100–2, 2а–200–2, 2а–1000–2 по ГОСТ 1770.

5.8 Стаканы химические Н-1–150 ТХС, В-1–600 ТХС, В-1–1000 ТХС по ГОСТ 25336.

Стаканы для анализируемых растворов вместимостью 150 см^3 перед применением градуируют. Для градуировки стакан ставят на весы, наливают в него 100 г дистиллированной воды и делают отметку на нижнем уровне мениска.

5.9 Пипетки с одной отметкой 2–2–5, 2–2–10, 2–2–50 по ГОСТ 29169.

5.10 Пипетки градуированные 2–1–2–2 по ГОСТ 29227.

5.11 Штативы для пипеток горизонтальные из полипропилена.

5.12 Промывалки из полипропилена или полиэтилена.

5.13 Бумага фильтровальная ФБ-II и ФС-I по ГОСТ 12026.

5.14 Банки и контейнеры из полипропилена с плотно закрывающимися крышками разной вместимости.

Посуда из полипропилена должна быть предварительно не менее суток выдержана в 10 %-ном (об.) растворе азотной или соляной кислоты, после чего тщательно промыта водой.

Все применяемые средства измерения должны быть поверены, испытательное оборудование — аттестовано.

6 Реактивы

6.1 Спирт этиловый по ГОСТ Р 55878.

6.2 Кислота серная концентрированная плотностью 1,83 г/см^3, квалификации х. ч. или ч. д. а. по ГОСТ 4204.

6.3 Вода 2-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

6.4 Кислород газообразный в баллоне, не содержащий водорода, степень чистоты не менее 99,5 % по ГОСТ 5583. Применение кислорода, полученного методом электролиза воды, не допускается.

6.5 Натрий лимоннокислый трехзамещенный двуводный ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, цитрат натрия) по ГОСТ 31227.

6.6 Калий азотнокислый по ГОСТ 4217.

6.7 Кислота лимонная по ГОСТ 3652.

6.8 Натрий фтористый по ГОСТ 4463.

6.9 Калий хлористый по ГОСТ 4234.

6.10 Индикатор бромкрезоловый зеленый (тетрабром-м-крезол сульфофталеин, $C_{21}H_{14}O_5Br_4S$) по [1].

6.11 Натрия гидроксид по ГОСТ 4328.

6.12 Набор рабочих эталонов pH 2-го разряда (стандарт-титры) №№ 5, 9, 14 по ГОСТ 8.135—2004, таблица 1.

Допускается применение реактивов по другим нормативным документам и технической документации, в том числе импортных, технические характеристики которых не хуже указанных в нормативных документах раздела 2.

7 Подготовка пробы

Отбор проб осуществляют по ГОСТ 10742, ГОСТ Р ИСО 13909-6, ГОСТ 9815, ГОСТ Р ИСО 18283, ГОСТ 23083, ГОСТ Р 54332 или в соответствии с иными нормативными и/или техническим документами, действующими на предприятии. Подготовку аналитической пробы проводят по ГОСТ 10742, ГОСТ Р ИСО 13909-6, ГОСТ Р ИСО 18283, ГОСТ 11303 или ГОСТ 23083. Аналитическая проба должна быть измельчена до прохождения через сито с размером отверстий 212 мкм. Допускается использовать пробу, проходящую через сито с размером отверстий 200 мкм. 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.

До начала определения аналитическую пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин. Одновременно с навеской пробы для определения содержания общего фтора отбирают навеску пробы для определения содержания влаги. Определение содержания влаги в аналитической пробе проводят в соответствии с ГОСТ 33503, ГОСТ 27589, ГОСТ 11305.

8 Подготовка к проведению испытания

8.1 Приготовление растворов

8.1.1 Поглотительный раствор

Раствор гидроксида натрия (NaOH) молярной концентрации эквивалента 1 моль-экв/дм^3 готовят с учетом указаний ГОСТ 25794.1: 40 г NaOH (6.11) растворяют приблизительно в 600 см^3 свежеприготовленной воды (6.3) при постоянном перемешивании и охлаждении. Охлажденный до комнатной температуры раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

После приготовления раствор переливают в емкость из полиэтилена или полипропилена.

8.1.2 Раствор серной кислоты концентрации 5 моль-экв/дм^3 готовят из концентрированной серной кислоты (6.2). Перед приготовлением раствора рекомендуется установить плотность концентрированной серной кислоты.

В термостойкий химический стакан вместимостью 1000 см^3 наливают от 600 до 700 см^3 воды (6.3) и помещают его в водяную баню с холодной водой. Небольшими порциями медленно и осторожно при перемешивании, не допуская перегрева раствора, приливают в воду 143 см^3 концентрированной серной кислоты плотностью 1,83 г/см^3.

Примечание — Если концентрированная серная кислота имеет плотность, отличную от 1,83 г/см^3, объем кислоты, необходимый для приготовления раствора концентрации 5 моль-экв/дм^3, пересчитывают по формуле

$$V = \frac{C' \cdot V'}{2 \cdot C}, \quad (1)$$

где C' — нормальная концентрация раствора серной кислоты, который необходимо приготовить, равная 5 моль-экв/дм^3;

V' — объем мерной колбы, применяемой для приготовления раствора, см^3;

C — концентрация концентрированной серной кислоты, моль/дм^3.

Когда раствор остынет, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой (6.3) и тщательно перемешивают. Раствор переливают в емкость из полипропилена с плотно закрывающейся крышкой.

8.1.3 Раствор серной кислоты концентрацией 0,5 моль-экв/дм^3: 100 см^3 раствора серной кислоты по 8.1.2 разбавляют до метки водой (6.3) в мерной колбе вместимостью 1 дм^3.

8.1.4 40 %-ный раствор лимонной кислоты: 40 г лимонной кислоты (6.7) растворяют в 60 г воды (6.3).

8.1.5 Буферный раствор (цитратный)

Внимание! Перед приготовлением цитратного буферного раствора следует провести градуировку pH-метра по буферным растворам, приготовленным из стандарт-титров (6.12). Градуировку проводят согласно руководству по эксплуатации применяемого прибора.

147 г лимоннокислого натрия (6.5) и 10,1 г азотнокислого калия (6.6) растворяют приблизительно в 425 см^3 воды (6.3), используя термостойкий химический стакан вместимостью 600 см^3 (5.8). Опускают в стакан якорь (5.2), помещают стакан на магнитную мешалку. Контролируя pH раствора с помощью pH-метра, добавляют по каплям 40 %-ный раствор лимонной кислоты (8.1.4) до получения значения pH раствора 9,0—8,5. Далее добавление раствора лимонной кислоты проводят медленно, увеличивая интервалы времени между каплями, доводя значение pH буферного раствора до 6,0. Полученный раствор разбавляют водой в стакане до 500 см^3.

8.1.6 Раствор хлористого калия (KCl) для заливки вспомогательного электрода концентрацией 3,5 моль-экв/дм^3: 261,1 г KCl (6.9) растворяют в воде (6.3) в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят раствор водой до метки и тщательно перемешивают.

8.1.7 Раствор индикатора бромкрезолового зеленого: 0,1 г индикатора (6.10) растворяют в 50 см^3 этилового спирта (6.1) и доводят объем раствора водой (6.3) до 100 см^3.

8.1.8 Основной стандартный раствор для градуировки с концентрацией фторид-иона 1 мг/см^3 (1000 мкг/см^3)

Для приготовления основного стандартного раствора применяют фтористый натрий (NaF) (6.8).

Перед использованием реактив сушат в сушильном шкафу при температуре 105 °С, в течение 1 ч, затем закрытый бюкс с реактивом охлаждают 5 мин на воздухе и 20 мин в эксикаторе с осушающим веществом.

(2,2101 ± 0,0002) г высушенного и охлажденного NaF растворяют в воде (6.3) в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 и доводят водой до метки. Тщательно перемешивают и переносят раствор в герметично закрывающийся сосуд из полипропилена. Раствор годен в течение 3 мес.

8.1.9 Рабочий стандартный раствор с концентрацией фторид-иона 0,1 мг/см^3 (100 мкг/см^3)

10,0 см^3 основного стандартного раствора фторида (8.1.8) переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и разбавляют водой (6.3) до метки. Раствор тщательно перемешивают и переливают в полипропиленовую емкость. Раствор годен в течение недели.

Стандартные растворы фторида натрия могут быть приготовлены из государственного стандартного образца (ГСО) состава раствора ионов фтора. В зависимости от концентрации фторид-ионов в имеющемся ГСО рассчитывают объем раствора ГСО, необходимый для приготовления рабочего стандартного раствора концентрацией 100 мкг/см^3.

8.2 Подготовка оборудования

8.2.1 Подготовка иономера

Иономер подготавливают к работе в соответствии с руководством по его эксплуатации.

8.2.2 Подготовка электродов

До использования основной электрод хранят в сухом виде с надетым колпачком, защищающим его мембрану; вспомогательный электрод хранят с закрытым заливочным устройством и надетым колпачком, защищающим ключ.

За сутки перед работой вспомогательный электрод освобождают от защитного колпачка, убеждаются, что он залит раствором KCl (8.1.6) не ниже чем на 1—1,5 см от края заливочного отверстия, и помещают в дистиллированную воду, не открывая заливочное отверстие.

Если перерывы в работе составляют более 3 сут, вспомогательный электрод хранят в растворе KCl концентрацией 3,5 моль-экв/дм^3, а за сутки перед работой промывают водой и оставляют в воде (6.3) до использования.

Перед измерениями необходимо освободить основной электрод от защитного колпачка и в течение 1—2 ч выдержать в растворе с концентрацией фторид-иона, указанной в руководстве по эксплуатации электрода (раствор для кондиционирования электрода). По истечении указанного времени обильно промывают электрод водой (6.3).

У вспомогательного электрода освобождают заливочное отверстие.

Электродную пару помещают в стаканчик с водой (6.3) и выдерживают при работающей мешалке не менее 10 мин. Затем осторожно осушают электроды фильтровальной бумагой и выдерживают их в новой порции воды еще в течение 10 мин.

Далее проверяют работоспособность электродной пары. Для этого в соответствии с инструкцией по эксплуатации основного (фторид-селективного) электрода устанавливают крутизну линейной части его калибровочной характеристики по отношению к фторид-ионам. Она должна соответствовать паспортным данным электрода.

Процедуру проверки крутизны калибровочной характеристики проводят в следующих случаях:

- в начале работы с новым электродом;
- при длительном, более месяца, перерыве в работе;
- при нестабильности показаний, значительных изменениях результатов повторных измерений градуировочных растворов;
- при длительной (более 10 мин) стабилизации показаний прибора при определении содержания фтора в растворе.

8.2.3 Общие процедуры измерения потенциала фторид-селективного электрода

8.2.3.1 Процедура, а также условия измерения потенциала фторид-селективного электрода должны быть одинаковыми:

- для градуировочных растворов;
- растворов холостого опыта;
- анализируемых растворов.

8.2.3.2 Фторид-селективный электрод и электрод сравнения подготавливают к работе и обслуживают в ходе эксплуатации в соответствии с инструкцией изготовителя и 8.2.2.

Для всех перечисленных в 8.2.3.1 растворов следует выполнять указанные ниже условия и приемы работы:

- измерения проводят при температуре растворов 20 °С — 25 °С;
- при проведении измерений потенциала фторид-селективных электродов испытуемые растворы перемешивают с постоянной и одинаковой скоростью с помощью магнитной мешалки.

8.2.3.3 Перед каждым измерением потенциала в испытуемом растворе проводят измерение потенциала фторид-селективного электрода в воде (6.3). Эту величину в дальнейшем используют для контроля степени чистоты электродов, промытых водой между измерениями.

Для этого после каждого измерения электроды тщательно ополаскивают водой и погружают в стакан с водой (6.3) при работающей магнитной мешалке. Оставляют на 10 мин для восстановления равновесия и измеряют потенциал фторид-селективного электрода. Записывают результат. Затем помещают электродную пару в стакан со свежей порцией воды (6.3) и работающей мешалкой и опять выдерживают около 10 мин до стабилизации показаний. Записывают результат.

8.2.3.4 Для измерения потенциала в испытуемом растворе электроды вынимают из воды, высушивают с помощью фильтровальной бумаги и погружают в испытуемый раствор. Удаляют пузырьки воздуха с поверхности электродов перемешиванием раствора.

Раствор выдерживают около 10 мин и измеряют потенциал фторид-селективного электрода, записывая результаты измерения с точностью до 0,1 мВ приблизительно через каждые 3—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 3 мин.

8.2.3.5 Вынимают электроды из испытуемого раствора и промывают водой как описано в 8.2.3.3.

Полученное значение потенциала в воде (6.3) сравнивают со значением потенциала, полученным при предыдущем его измерении в воде после второго промывания.

Если расхождение сравниваемых значений составляет более 1—2 мВ, электроды оставляют в воде (6.3) до восстановления первоначального потенциала (приблизительно на 10 мин).

8.2.3.6 Если прежнего значения добиться не удается, следует промыть электроды еще раз и/или провести мягкую очистку основного электрода спиртом.

Предпочтительно проводить очистку, поместив фторид-селективный электрод в стакан со спиртом при работающей мешалке на 1—2 мин. После этого тщательно промыть электрод водой (6.3), особенно тщательно и осторожно промывая мембрану.

8.2.3.7 Процедуру стабилизации показаний в воде (6.3) проводят обязательно после каждого измерения потенциала в растворе, содержащем фторид-ионы (анализируемом, градуировочном, растворе холостого опыта), добиваясь возвращения потенциала к значению, полученному при предыдущем его измерении в воде.

8.2.3.8 Чистые электроды вынимают из воды, промокают фильтровальной бумагой, погружают в стакан со следующим раствором и продолжают измерения в соответствии с 8.2.3.4—8.2.3.7.

8.3 Градуировка электродной пары

8.3.1 Общие положения

Градуировку или ее проверку необходимо проводить в день испытаний или накануне.

Если вся установка работает постоянно и стабильно, полную градуировку достаточно проводить не чаще одного раза в 3 мес при условии, что работа ведется с одними и теми же реактивами.

Градуировку повторяют полностью при перерыве в работе более 1 мес, при замене реактивов, электродов, при нестабильной работе иономера и т. п. Ежедневно достаточно проверять градуировку по одной точке.

8.3.2 Приготовление градуировочных растворов

Для построения градуировочного графика готовят пять градуировочных растворов с содержанием фторид-иона от 50 до 500 мкг. В пять градуированных стаканов вместимостью 150 $см^3$ (5.8) помещают по 10—15 $см^3$ воды (6.3) и вносят рабочий стандартный раствор с концентрацией фторид-иона 0,1 мг/$см^3$ (100 мкг/$см^3$), приготовленный по 8.1.9, в количествах, указанных в таблице 1.

Таблица 1 — Приготовление градуировочных растворов

Номер стакана	Объем рабочего стандартного раствора фтора концентрацией 0,1 мг/$см^3$, $см^3$	Содержание фторид-иона в растворе, мкг
1	0,5	50
2	1	100
3	2	200
4	3,5	350
5	5	500

В каждый стакан доливают воду (6.3) до общего объема раствора приблизительно 75 $см^3$. Затем в стаканы добавляют по две капли индикатора бромкрезолового зеленого (8.1.7), перемешивают вращательным движением и капают 1—2 капли серной кислоты концентрацией 0,5 моль-экв/$дм^3$ (8.1.3) до светло-желтой окраски растворов. Стаканы с растворами нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин, затем охлаждают до комнатной температуры. В каждый стакан добавляют 10 $см^3$ буферного раствора (8.1.5) и доводят водой (6.3) до общего объема раствора 100 $см^3$. Цвет растворов должен быть синий (pH = 6). Помещают в стаканы якоря (5.2) для перемешивания.

8.3.3 Проведение градуировки

Ставят стакан на магнитную мешалку, опускают в раствор электроды. Электроды не должны касаться стенок стаканов и якоря. Включают магнитную мешалку.

В соответствии с процедурами по 8.2.3 проводят измерения потенциала фторид-селективного электрода в градуировочных растворах, переходя последовательно от меньших концентраций к большим.

Значение потенциала записывают после стабилизации аналитического сигнала.

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

8.3.4 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.

9 Проведение измерений

9.1 Подготовку пробы проводят в соответствии с разделом 7.

9.2 Сжигание пробы в калориметрической бомбе

Процедура сжигания навески твердого топлива в калориметрической бомбе, описанная ниже, соответствует процедуре по ГОСТ 147.

В предварительно прокаленный при температуре 815 °С и взвешенный тигель (5.1) помещают 1 г пробы и взвешивают. Записывают массу навески с точностью до 0,1 мг.

Примечание — Особенности сжигания навесок различных видов твердого топлива в калориметрической бомбе приведены в ГОСТ 147.

Тигель с навеской помещают в держатель, вмонтированный в крышку калориметрической бомбы.

Собирают систему поджога, состоящую из запальной проволоки или запальной проволоки и хлопчатобумажной нити.

С помощью пипетки на дно бомбы наливают 5 $см^3$ раствора гидроксида натрия концентрацией 1 моль-экв/$дм^3$ (8.1.1).

Бомбу собирают и медленно заполняют кислородом (6.4) до давления 3,0 МПа.

Подготовленную бомбу помещают в калориметрический сосуд с водой. 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.

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 фильтровальной бумагой.

Удерживая бомбу в вертикальном положении осторожно и очень медленно выпускают газы в течение 10—20 мин с постоянной скоростью. Целесообразно выпуск газов контролировать, пропуская выделяющийся газ в воду.

Открывают крышку бомбы.

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

Разбирают бомбу. Осторожно и тщательно обмывают внутреннюю поверхность бомбы, включая крышку, электроды и тигель небольшой порцией воды (6.3) (около 15 $см^3$). Сливают раствор NaOH с первой порцией промывных вод в градуированный стакан вместимостью 150 $см^3$ (см. 5.8). Далее промывают внутреннюю поверхность бомбы еще двумя-тремя порциями воды. Механически разрыхляют остаток в тигле стеклянной палочкой над стаканом.

Промывают тигель и стеклянную палочку. Каждую порцию промывных вод сливают в тот же градуированный стакан. Общий объем промывных вод должен составлять не более 70—75 $см^3$.

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

Для каждой пробы проводят два параллельных определения, сжигая две навески.

Далее полученные растворы анализируют с помощью градуированного иономера с использованием фтор-селективного электрода в комплекте с электродом сравнения.

9.3 Подготовка растворов к измерениям

В стакан с анализируемым раствором, полученным по 9.2, добавляют две капли индикатора бромкрезолового зеленого. Цвет раствора — синий.

В стакан медленно, при перемешивании, приливают 0,7—0,8 см^3 раствора H_2SO_4 5 моль-экв/дм^3 (8.1.2) до небольшого осветления окраски раствора, а затем по каплям, при перемешивании — раствор H_2SO_4 0,5 моль-экв/дм^3 (8.1.3) до перехода окраски в светло-желтую.

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

В стакан приливают:

- 10 см^3 буферного раствора (8.1.5);
- 1,0 см^3 стандартного раствора фторида натрия с концентрацией фторид-иона 100 мкг/см^3 (8.1.9).

Разбавляют раствор водой (6.3) до объема 100 см^3. Цвет раствора должен быть синий. Это свидетельствует о том, что pH = 6,0.

Раствор готов к проведению измерений.

9.4 Подготовка раствора холостого опыта

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

Для приготовления раствора холостого опыта в градуированный стакан (5.8) вместимостью 150 см^3 с помощью пипетки помещают 5 см^3 раствора гидроксида натрия концентрацией 1 моль-экв/дм^3 (8.1.1). Добавляют воду (6.3) до общего объема раствора 75 см^3.

Далее раствор холостого опыта проводят через все процедуры по 9.3.

9.5 Проведение измерений потенциалов в анализируемых растворах

Измеряют потенциалы фторид-селективного электрода в растворах, полученных по 9.3 и 9.4, следуя процедуре измерения потенциалов в градуировочных растворах по 8.3.3, но не более чем в четырех анализируемых растворах подряд.

После каждых четырех измерений в анализируемых растворах повторно измеряют потенциал электрода в том же градуировочном растворе, по которому проводили проверку градуировки по 8.3.4.

Если построение градуировочного графика проводили не в день испытаний, готовят один градуировочный раствор по 8.3.2 с концентрацией, близкой к ожидаемой в анализируемых растворах. Проводят измерения приготовленного градуировочного раствора перед началом измерений анализируемых растворов, а затем через каждые четыре измерения анализируемых растворов.

В градуировочном растворе определяют содержание фторид-ионов в микрограммах, пользуясь градуировочным графиком. Если полученный результат отличается от истинного количества фторид-ионов в растворе не более чем на 5 % (отн.), то его записывают.

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

9.6 Аналогичным образом измеряют потенциал фторид-селективного электрода в растворе холостого опыта.

9.7 Используя градуировочный график, определяют содержание фторид-иона в анализируемом растворе D_U, мкг, и в растворе холостого опыта D_z, мкг.

С учетом дрейфа измерительного сигнала полученное значение содержания фтора в анализируемом растворе D_S, мкг, пересчитывают по формуле

$$D_S = D_u \frac{2D_m}{D_1 + D_2} \quad (2)$$

где D_m — истинное содержание фторид-ионов в выбранном градуировочном растворе, мкг;

D_1 и D_2 — содержания фторид-ионов в выбранном градуировочном растворе (9.5), определяемые с использованием градуировочного графика по результатам измерения потенциала электрода соответственно в начале и в конце серии измерений четырех анализируемых растворов, характеризующие дрейф измерительного сигнала, мкг.

С учетом дрейфа измерительного сигнала полученное значение содержания фтора в растворе холостого опыта D_B, мкг, пересчитывают по формуле

$$D_B = D_z \frac{2D_m}{D_1 + D_2}. \quad (3)$$

10 Обработка результатов измерений

Содержание фтора в аналитической пробе топлива , г/т (мкг/г, ppm, млн$^{-1}$), вычисляют по формуле

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

где m — масса навески топлива, г.

Содержание фтора определяют параллельно в двух навесках и рассчитывают с точностью до 0,1 г/т (мкг/г, ppm, млн$^{-1}$).

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений при условии, что расхождение между этими результатами не превышает значений предела повторяемости r, приведенных в таблице 2.

При превышении пределов повторяемости используют методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата определений по ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (подраздел 5.2).

Окончательный результат округляют до 1 г/т (мкг/г, ppm, млн$^{-1}$).

Пересчет результатов на сухое состояние топлива проводят в соответствии с ГОСТ 27313 по формуле

$$F^d = F^a \cdot \frac{100}{100 - W^a}, \quad (5)$$

где W^a — влага аналитической пробы, %.

Массовую долю фтора в топливе, выраженную в процентах, вычисляют умножением полученного результата, выраженного в граммах на тонну (мкг/г), на 10^{-4}:

$$F\ (\%) = F\ (\text{мкг/г}) \cdot 10^{-4}. \quad (6)$$

11 Прецизионность метода

Прецизионность метода характеризуется повторяемостью и воспроизводимостью полученных результатов.

11.1 Предел повторяемости

Расхождение результатов двух параллельных определений, проведенных в пределах короткого промежутка времени в одной лаборатории одним и тем же исполнителем, с использованием одной и той же аппаратуры на представительных навесках, отобранных от одной и той же аналитической пробы, не должно превышать предела повторяемости *r*, указанного в таблице 2.

11.2 Предел воспроизводимости

Расхождение двух результатов, каждый из которых представляет собой среднее арифметическое значение результатов параллельных определений, полученных в двух разных лабораториях на дубликатах одной и той же аналитической пробы, пересчитанных на сухое состояние топлива, не должно превышать предела воспроизводимости *R*, указанного в таблице 2.

Таблица 2 — Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения содержания фтора в топливе при доверительной вероятности *P* = 95 %

Диапазон содержания фтора в сухом топливе, г/т (мкг/г, ppm, млн$^{-1}$)	Максимально допускаемое расхождение между результатами определения, рассчитанными	
	на аналитическое состояние топлива	на сухое состояние топлива
	Предел повторяемости *r*	Предел воспроизводимости *R*
До 200 включ.	10 г/т (мкг/г, ppm, млн$^{-1}$)	20 г/т (мкг/г, ppm, млн$^{-1}$)
От 201 до 500 включ.	20 г/т (мкг/г, ppm, млн$^{-1}$)	30 г/т (мкг/г, ppm, млн$^{-1}$)
От 501 и более	10 % отн.	15 % отн.

12 Контроль качества результатов измерений

12.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят с использованием градуировочных растворов фтора, применявшихся при градуировке электродной пары. Этот контроль осуществляют каждый раз при проведении серии испытаний в виде определения дрейфа измерительного сигнала по 9.5, 9.7.

12.2 Контроль погрешности результатов измерений

Контроль погрешности результатов измерений проводят с использованием стандартных образцов (СО) состава объектов. Желательно, чтобы матрица и состав СО максимально соответствовали составу анализируемых проб.

СО анализируют в точном соответствии с процедурой, установленной в разделе 9, а затем обрабатывают результаты измерений, проверяют их приемлемость и устанавливают окончательный результат определения содержания фтора в СО $\overline{X}_k$, г/т, согласно разделу 10.

Результаты контроля признают удовлетворительными при выполнении условия

$$|\overline{X}_k - C_0| \le R, \qquad (7)$$

где C_0 — опорное (аттестованное) значение содержания фтора в СО, г/т;

R — предел воспроизводимости, указанный в таблице 2, г/т.

При неудовлетворительных результатах контроля находят и устраняют их причины, после чего всю процедуру повторяют.

12.3 При отсутствии СО или их ограниченного количества в качестве средств контроля могут быть использованы рабочие пробы стабильного состава или стандартный образец предприятия (СОП). Оперативный контроль рекомендуется проводить методом варьирования навесок по ГОСТ 33654.

12.4 Контроль стабильности результатов измерений

Результаты измерений, полученные при контроле погрешности результатов измерений, могут быть использованы при реализации контроля стабильности результатов измерений массовой доли фтора.

Контроль стабильности результатов измерений рекомендуется проводить с использованием контрольных карт в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

При неудовлетворительных результатах контроля выясняют причины этих отклонений и принимают меры по их устранению.

Приложение А
(обязательное)

Тигли для сжигания топлива в калориметрической бомбе

Тигли для сжигания навесок топлива в калориметрической бомбе должны быть плоскодонными с плавным закругленным переходом от дна к стенкам. Они должны выдерживать температуру до 1000 °С и давление 30 атм.

На рисунке А.1 изображен тигель цилиндрической формы с бортиком для сжигания навески топлива в калориметрической бомбе.

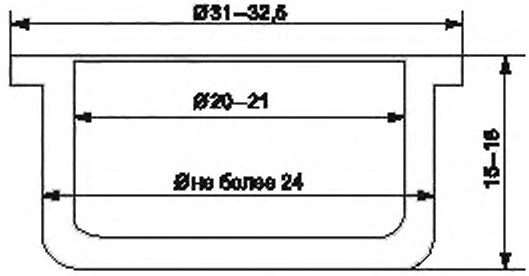

Рисунок А.1 — Тигель

Библиография

[1] ТУ 6-09-5420-90 Бромкрезоловый зеленый, индикатор, СПЧ (Бромкрезоловый синий; 3',3",5',5"-Тетрабром-м-крезолсульфофталеин) чистый для анализа

УДК 662.62:006.354 ОКС 75.160.10

Ключевые слова: угли бурые, каменные и антрацит, фтор, метод испытания

БЗ 10—2020

Редактор *Е.В. Зубарева*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 04.09.2020. Подписано в печать 10.09.2020. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,70.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11
www.jurisizdat.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