ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 59015— 2020

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Метод определения содержания мышьяка

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. № 620-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

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Метод определения содержания мышьяка

Solid mineral fuel. Method for determinations of arsenic content

Дата введения — 2020—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на лигниты, торф, бурые и каменные угли, антрацит, кокс, брикеты, отходы добычи и обогащения углей, а также на твердые остатки сжигания углей и материалы на их основе (далее — топливо, твердое минеральное топливо) и устанавливает метод определения мышьяка в твердом минеральном топливе в диапазоне его массовой доли от 0,0003 % до 0,02 % путем сжигания навески топлива со смесью Эшка, перевода мышьяка в раствор и определения его содержания в растворе фотометрическим методом.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 83 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3765 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 4160 Реактивы. Калий бромистый. Технические условия

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4233 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4526 Реактивы. Магний оксид. Технические условия

ГОСТ 5841 Реактивы. Гидразин сернокислый

ГОСТ 6613 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. 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 11125 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

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 18481 Ареометры и цилиндры стеклянные. Общие технические условия

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

Издание официальное

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

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 29252 (ИСО 385-2—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 2. Бюретки без установленного времени ожидания

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 57011 Отходы добычи и обогащения углей. Классификация

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 Р 57011.

4 Сущность метода

Сущность метода заключается в поглощении смесью Эшка мышьяка, выделяющегося из топлива при его сжигании в окислительной среде со смесью Эшка при температуре 800 °С, последующем растворении полученной смеси в серной кислоте и отделении мышьяка от мешающих примесей отгонкой в виде трихлорида. Отгоняемый трихлорид мышьяка поглощают азотной кислотой, при этом мышьяк окисляется до 5-валентного состояния. Количество отогнанного мышьяка устанавливают фотометрическим методом по интенсивности окраски мышьяковомолибденовой сини.

5 Аппаратура и материалы

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

5.2 Шкаф сушильный с электронагревом, терморегулятором и регулируемой вентиляцией, с максимальной температурой нагрева 350 °С, обеспечивающий поддержание устойчивой температуры в рабочей камере во всем диапазоне температуры, в котором шкаф используется.

5.3 Печь муфельная с максимальной температурой нагрева 900 °С, снабженная вентиляцией, обеспечивающей воздухообмен в камере не менее одного объема камеры в минуту, терморегулятором с программируемым режимом нагрева, поддерживающим устойчивую температуру нагрева (800 ± 25) °С.

5.4 Пластина толщиной 6 мм из кварца или другого огнеупорного материала, свободно помещающаяся в муфельной печи.

5.5 Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр (далее — фотометр) с пределом допускаемой систематической составляющей погрешности при измерении оптической плотности ±0,02 и пределом допускаемой случайной составляющей погрешности при измерении оптической плотности ±0,005.

5.6 Электронагреватель с закрытой спиралью.

5.7 Колбонагреватель с регулируемым обогревом, предназначенный для круглодонной колбы вместимостью 100 см^3.

5.8 Баня водяная.

5.9 Баня песчаная.

5.10 Тигли фарфоровые № 4 высокие с крышками по ГОСТ 9147.

5.11 Тигли кварцевые высокие В-40 по ГОСТ 19908.

5.12 Цилиндры стеклянные 1–5–2, 1–10–2, 1–20–2, 1–25–2 по ГОСТ 1770 или из полипропилена, имеющие аналогичные параметры.

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

5.14 Колбы конические Кн-2–250–40 ТХС по ГОСТ 25336.

5.15 Стаканы Н-1–50 ТХС, В-1–250 ТС, В-1–400 ТС, В-1–600 ТС, В-1–1000 ТХС по ГОСТ 25336.

5.16 Пипетки с одной отметкой 2–2–5, 2–2–10, 2–2–20 по ГОСТ 29169.

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

5.18 Бюретки вместимостью 25, 50 см^3 по ГОСТ 29252.

5.19 Воронка В-36–50 ХС по ГОСТ 25336.

5.20 Эксикаторы исполнения 1 по ГОСТ 25336 с осушающим веществом.

5.21 Штативы для пипеток горизонтальные из полипропилена.

5.22 Промывалки из полипропилена или полиэтилена.

5.23 Бумага фильтровальная ФБ–II и ФС–I по ГОСТ 12026.

5.24 Банки и контейнеры из полипропилена с плотно закрывающимися крышками различной вместимости.

5.25 Банки из темного стекла вместимостью 250, 500, 1000 см^3 с притертыми пробками.

5.26 Сито с сеткой № 02 по ГОСТ 6613.

5.27 Пробирки П–2–10–14/23 ХС по ГОСТ 1770, градуированные, с полиэтиленовыми пробками с конусом 14/23, чертеж 6а по ГОСТ 1770—74.

5.28 Установка для отгонки мышьяка в соответствии с приложением А.

5.29 Воронка Бюхнера № 2 и № 3 по ГОСТ 9147.

5.30 Насос водоструйный по ГОСТ 25336.

5.31 Колба с тубусом 1—2000 для фильтрования под вакуумом по ГОСТ 25336 (колба Бунзена).

5.32 Штативы для пробирок на 10 или 20 гнезд с диаметром отверстий около 16 мм.

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

6 Реактивы

6.1 Спирт этиловый гидролизный по ГОСТ Р 55878.

6.2 Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765.

6.3 Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841.

6.4 Калий бромистый по ГОСТ 4160.

6.5 Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

6.6 Кислота серная плотностью 1,83 г/см^3 по ГОСТ 4204.

6.7 Кислота азотная по ГОСТ 4461.

6.8 Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125.

6.9 Оксид магния по ГОСТ 4526.

6.10 Карбонат натрия по ГОСТ 83.

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

6.12 Стандартный образец состава раствора ионов мышьяка (III) концентрацией 0,1 г/дм^3 для приготовления градуировочных растворов.

Квалификация применяемых реактивов должна быть не ниже указанной.

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 23083, ГОСТ Р ИСО 18283 или ГОСТ Р 54332.

Подготовку пробы для анализа проводят по ГОСТ 10742, ГОСТ Р ИСО 13909-6, ГОСТ Р ИСО 18283, ГОСТ 11303 или ГОСТ 23083. Проба должна быть измельчена до прохождения через сито с размером отверстий 212 мкм. Допускается использовать пробу, проходящую через сито с размером отверстий 200 мкм. Измельченная 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 измельченную воздушно-сухую пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин. Одновременно с навеской пробы для определения массовой доли общего мышьяка отбирают навеску пробы для определения содержания в ней влаги. Определение содержания влаги в аналитической пробе угля, торфа, кокса проводят в соответствии с ГОСТ 33503, ГОСТ 11305, ГОСТ 27589. Определение влаги в пробах отходов переработки и сжигания углей, а также материалов на их основе, измельченных до размера частиц менее 212 (200) мкм и доведенных до воздушно-сухого состояния, проводят высушиванием навески пробы отходов в сушильном шкафу на воздухе при температуре от 105 °С до 110 °С до постоянной массы.

Массовую долю влаги в пробе рассчитывают по потере массы навески и выражают в процентах от массы навески до высушивания.

Отбор и подготовку проб допускается проводить в соответствии с иными нормативными и (или) техническими документами, действующими на предприятии.

8 Подготовка к проведению испытаний

8.1 Подготовка посуды

Перед использованием всю посуду тщательно моют, обрабатывают теплой концентрированной серной кислотой, тщательно споласкивают сначала водопроводной водой, а затем 2—3 раза — водой по 6.11.

Вымытые и пронумерованные фарфоровые (5.10) или кварцевые (5.11) тигли прокаливают в муфельной печи при температуре не менее 800 °С в течение 2—3 ч, остужают на воздухе 5—7 мин и помещают в эксикатор.

8.2 Приготовление реактивов

Для приготовления растворов используют воду по 6.11.

8.2.1 Приготовление смеси Эшка

Прокаленный при температуре 700 °С оксид магния (6.9) смешивают с высушенным при температуре 105 °С карбонатом натрия (6.10) в отношении 2:1 по массе. Смесь тщательно перемешивают и хранят в герметично закрытой банке при комнатной температуре.

Смесь должна полностью проходить через сито (5.26).

8.2.2 Водный раствор молибденовокислого аммония массовой концентрацией 0,01 г/см^3

Перед приготовлением раствора проводят перекристаллизацию молибденовокислого аммония. Для этого 200 г соли (6.2) растворяют при нагревании в 300 см^3 воды. Горячий раствор фильтруют через фильтр ФС-I, к фильтрату добавляют ⅓ по объему этилового спирта (6.1). Раствор охлаждают. Выпавший мелкокристаллический осадок фильтруют на воронке Бюхнера под вакуумом. Осадок трижды промывают этиловым спиртом под вакуумом и высушивают на воздухе между листами фильтровальной бумаги марки ФБ II. Полученный реактив помещают в сухую полимерную банку с плотно закрывающей-

ся крышкой и хранят в эксикаторе с осушающим веществом. Перекристаллизованный реактив годен к употреблению в течение 3 мес.

(1,000 ± 0,001) г перекристаллизованного молибденовокислого аммония количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 (5.13), растворяют в воде и доводят водой до метки. Раствор тщательно перемешивают и переливают в непрозрачную полимерную банку с плотно закрывающейся крышкой. Раствор хранят в темном месте при комнатной температуре в течение не более двух недель.

8.2.3 Водный раствор сернокислого гидразина массовой концентрации 0,0015 г/см^3

(0,150 ± 0,001) г сернокислого гидразина (6.3) количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в воде и доводят водой до метки. Раствор тщательно перемешивают и переливают в непрозрачную полимерную тару. Раствор хранят в темном месте при комнатной температуре в течение не более 1 мес.

8.2.4 Раствор серной кислоты молярной концентрации эквивалента 5 моль-экв/дм^3

Раствор серной кислоты молярной концентрации эквивалента 5 моль-экв/дм^3 готовят из концентрированной серной кислоты (6.6).

Примечание — При использовании концентрированной серной кислоты, отличной от указанной, необходимо установить ее плотность и вычислить объем, необходимый для приготовления раствора требуемой концентрации, в соответствии с приложением Б.

В термостойкий химический стакан вместимостью 1000 см^3 (5.15) наливают от 600 до 700 см^3 воды и помещают его в водяную баню с холодной водой. Небольшими порциями медленно и осторожно, при перемешивании, не допуская перегрева раствора, приливают в воду 145 см^3 концентрированной серной кислоты плотностью 1,83 г/см^3.

Когда раствор остынет, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 (5.13), доливают водой до метки и тщательно перемешивают. Раствор переливают в емкость из полипропилена с плотно закрывающейся крышкой.

8.2.5 Раствор серной кислоты, разбавленный в соотношении 1:4 (по объему)

В термостойкий химический стакан вместимостью 1000 см^3 (5.15) наливают 800 см^3 воды и помещают его в водяную баню с холодной водой. Небольшими порциями медленно и осторожно, при перемешивании, приливают в воду 200 см^3 концентрированной серной кислоты (6.6), не допуская сильного разогрева раствора. Когда раствор остынет, его переливают в емкость из полипропилена с плотно закрывающейся крышкой.

8.2.6 Стандартный раствор мышьяка концентрацией 0,01 мг/см^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 (5.13) наливают 5—10 см^3 воды, с помощью пипетки (5.16) добавляют 5 см^3 раствора ГСО мышьяка (III) концентрацией 0,1 г/дм^3 (6.12). Доливают колбу водой до метки и тщательно перемешивают.

При использовании ГСО другой концентрации объем ГСО $V_{ГСО}$, см^3, необходимый для приготовления стандартного раствора мышьяка концентрацией 0,01 мг/см^3, вычисляют по формуле

$$V_{ГСО} = \frac{C \cdot V_к}{C_{ГСО}}, \quad (1)$$

где C — заданная концентрация стандартного раствора мышьяка, 0,01 мг/см^3;

$V_к$ — объем мерной колбы, используемой для приготовления раствора, см^3;

$C_{ГСО}$ — концентрация ионов мышьяка (III) в ГСО согласно паспорту, г/дм^3 или мг/см^3.

Из колбы стандартный раствор переносят в полимерную банку подходящей вместимости с плотно закрывающейся крышкой. Раствор используют свежеприготовленным.

8.3 Подготовка средств измерений, испытательного и вспомогательного оборудования

8.3.1 Для муфельной печи устанавливают программу температурного режима таким образом, чтобы в течение часа температура в печи поднялась до (800 ± 25) °С, в этом случае нагрев происходит со скоростью 13 °С/мин. Продолжительность поддержания температуры (800 ± 25) °С устанавливают равной 3 ч.

8.3.2 Фотометр подготавливают к работе в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

8.3.3 Собирают установку для отгонки мышьяка в соответствии с рисунком А.1 (приложение А).

8.4 Проведение градуировки фотометра

8.4.1 В шесть пронумерованных стаканов вместимостью 50 $см^3$ (5.15) помещают по 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты квалификации «особо чистая» (6.8).

Примечание — Стаканы вместимостью 50 $см^3$ для определения мышьяка предпочтительно использовать только для данного анализа и хранить отдельно от прочей посуды.

8.4.2 Последовательно в каждый стакан помещают стандартный раствор мышьяка, приготовленный по 8.2.6, в количествах, указанных в таблице 1.

Таблица 1 — Растворы для построения градуировочного графика

Номер раствора	Объем аликвоты стандартного раствора мышьяка массовой концентрацией 0,01 мг/$см^3$, $см^3$	Масса мышьяка в градуировочном растворе, мг
1	0	0
2	0,5	0,0050
3	1	0,0100
4	2	0,0200
5	3	0,0300
6	4	0,0400

8.4.3 Стаканы переносят на песчаную баню и осторожно выпаривают их содержимое досуха, избегая разбрызгивания.

8.4.4 Затем стаканы переносят в предварительно нагретый до температуры (125 ± 10) °С сушильный шкаф, где их выдерживают в течение 10 мин.

8.4.5 Вынимают стаканы из сушильного шкафа, охлаждают 5—7 мин на воздухе.

8.4.6 В каждый стакан приливают пипеткой по 0,8 $см^3$ серной кислоты концентрацией 5 моль-экв/$дм^3$ (8.2.4) и слегка нагревают стаканы на песчаной или водяной бане, чтобы ускорить растворение осадка.

8.4.7 Содержимое стаканов переносят в градуированные пробирки (5.27) с одноименной нумерацией. Стаканы трижды ополаскивают небольшими порциями (приблизительно по 2 $см^3$) горячей воды (6.11), сливая промывные воды в пробирки.

8.4.8 Пробирки охлаждают до комнатной температуры, закрывают пробками и тщательно перемешивают их содержимое. Каждой пробирке должна соответствовать своя пронумерованная пробка. Затем в пробирки добавляют по 0,6 $см^3$ раствора молибденовокислого аммония (8.2.2), закрывают пробирки пробками и перемешивают содержимое.

8.4.9 Добавляют в пробирки по 0,6 $см^3$ раствора сернокислого гидразина (8.2.3), закрывают пробирки пробками и перемешивают содержимое.

8.4.10 Растворы в пробирках доводят до отметки 10 $см^3$ водой (6.11), закрывают пробирки пробками и перемешивают содержимое.

8.4.11 В термостойком стакане вместимостью 400 $см^3$ (5.15) доводят до кипения воду (6.11).

8.4.12 Пробирки с градуировочными растворами (8.4.10) открывают и помещают в стакан с кипящей водой так, чтобы уровень воды в стакане был выше уровня растворов в пробирках приблизительно на 0,5 см. По истечении 10 мин пробирки вынимают, закрывают пробками и охлаждают проточной водой до комнатной температуры.

8.4.13 Измеряют оптическую плотность растворов на фотометре в соответствии с инструкцией к нему.

На фотоэлектроколориметре измерения проводят в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 20 мм при длине волны в интервале от 625 до 750 нм, на спектрофотометре — в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм при длине волны от 800 до 850 нм.

В качестве раствора сравнения используют воду (6.11).

8.4.14 Для построения градуировочного графика готовят четыре серии градуировочных растворов. За оптическую плотность раствора каждой концентрации принимают среднеарифметическое значение результатов измерения оптической плотности четырех градуировочных растворов данной концентрации.

Примечание — При проведении градуировки в течение одного рабочего дня для приготовления четырех серий градуировочных растворов может быть использован один стандартный раствор мышьяка, приготовленный по 8.2.6.

8.4.15 Строят градуировочный график. На оси ординат откладывают среднеарифметическое значение оптической плотности растворов, а на оси абсцисс — соответствующую ему массу мышьяка в миллиграммах.

Некоторые модели фотометров снабжены программой, автоматически строящей градуировочные графики и/или устанавливающей зависимость оптической плотности от концентрации растворов в виде уравнения. При использовании таких приборов результат измерения получают сразу в виде концентрации мышьяка в измеряемом растворе.

8.4.16 При постоянной и стабильной работе прибора градуировку проводят один раз в квартал. Градуировочный график строят заново при большом перерыве в работе прибора, замене реактивов или при замеченных сбоях в работе прибора.

9 Проведение испытания

9.1 Подготовленный по 8.1 тигель взвешивают на весах (5.1) и записывают показания с точностью до 0,0001 г. Равномерно распределяют по дну тигля навеску топлива, взятую в количестве, указанном в таблице 2, снова взвешивают и записывают показания с точностью до 0,0001 г.

Таблица 2 — Масса навески топлива в зависимости от предполагаемой массовой доли мышьяка

Предполагаемая массовая доля мышьяка в топливе, %	Масса навески, г
Св. 0,004	0,5
От 0,001 до 0,004 включ.	1,0
Менее 0,001	2,0

9.2 К навеске топлива в тигель добавляют (1,000 ± 0,001) г смеси Эшка (8.2.1), тщательно перемешивают металлическим шпателем, после чего содержимое тигля равномерно покрывают еще (1,000 ± 0,001) г смеси Эшка.

Для каждой пробы топлива отбирают не менее двух навесок для проведения параллельных испытаний.

9.3 Одновременно готовят тигель для холостого опыта, для чего в тигель помещают 2 г смеси Эшка без навески топлива. Холостой опыт проводят вместе с анализом проб, включая все описанные ниже операции.

9.4 Тигли, подготовленные по 9.2 и 9.3, помещают в муфельную электропечь при комнатной температуре и проводят сжигание по программе, заданной по 8.3.1. Общее время нахождения тиглей в муфельной печи — 4 ч.

Примечание — Одновременное прокаливание в муфельной печи проб топлива, предназначенных для определения других показателей, не допускается.

Затем тигли вынимают из печи, охлаждают на воздухе в течение 5—7 мин, после чего накрывают крышками и помещают в эксикатор для дальнейшего охлаждения. Тигли со смесью после сжигания могут находиться в эксикаторе с осушающим веществом до их дальнейшей обработки не более 10 сут.

9.5 В круглодонную колбу прибора для отгонки мышьяка (см. рисунок А.1, позиция 7) помещают несколько небольших осколков пористого материала (фаянса, фарфора или пемзы), вставляют сухую воронку (5.19) и вносят через нее:

- 0,3 г сернокислого гидразина (6.3);
- 1 г бромистого калия (6.4);
- 10 г хлористого натрия (6.5).

9.6 Содержимое тигля разрыхляют стеклянной палочкой и, при отсутствии несгоревших частиц топлива, переносят в колбу прибора для отгонки мышьяка через ту же воронку, что и реактивы, стараясь провести перенос смеси наиболее полно. Затем в колбу вводят 5 $см^3$ воды (6.11), смывая твердые частицы, прилипшие к палочке и воронке, после чего воронку удаляют.

Если в тигле при разрыхлении содержимого обнаружены несгоревшие частицы топлива, опыт бракуют и при повторном определении увеличивают продолжительность прокаливания в муфельной печи.

9.7 Колбу соединяют с холодильником (см. рисунок А.1, позиция *3*) посредством насадки (позиция *4*), снабженной каплеуловителем (позиция *5*) и делительной воронкой (позиция *6*). Все шлифы прибора смачивают минимальным количеством воды и притирают осторожными вращательными движениями.

В стакан (приемник дистиллята) (позиция *2*) вместимостью 50 см^3 (5.15) наливают пипеткой (5.16) 5 см^3 азотной кислоты (6.8) и погружают в нее конец трубки холодильника, как показано на рисунке А.1 (приложение А). Стакан помещают в сосуд с холодной водой (позиция *1*).

9.8 В мерный цилиндр наливают 15 см^3 раствора серной кислоты (8.2.5). Около 5 см^3 кислоты из цилиндра переливают в тигель, в котором проводилось сжигание пробы со смесью Эшка. Тигель слегка подогревают на песчаной бане, счищая остатки смеси со стенок тигля стеклянной палочкой. Содержимое тигля сливают через делительную воронку (рисунок А.1, позиция *6*) в колбу прибора для отгонки мышьяка (позиция *5*). Обработку тигля раствором серной кислоты проводят дважды. Оставшуюся в цилиндре кислоту переносят в делительную воронку, спускают в колбу и закрывают кран.

9.9 В делительную воронку (рисунок А.1, позиция *6*) наливают 10 см^3 концентрированной серной кислоты (6.6) и по каплям спускают ее в колбу со скоростью не более 25 капель в минуту.

9.10 Когда в делительной воронке остается 2—3 капли кислоты, закрывают кран и включают обогрев колбонагревателя. Содержимое колбы доводят до кипения, постепенно увеличивая нагрев с помощью регулятора колбонагревателя. Общее время перегонки для одного испытания составляет 1,5—2 ч.

9.11 Когда в приемнике объем жидкости будет составлять приблизительно 20—22 см^3, приемник опускают так, чтобы конец холодильника не касался стенок приемника и раствора. Не прекращая нагревания, собирают дистиллят еще в течение 3 мин. Обогрев колбонагревателя прекращают и не убирают стакан (приемник дистиллята) еще в течение 3—5 мин.

9.12 Стакан-приемник ставят на песчаную баню и осторожно выпаривают его содержимое досуха, не допуская разбрызгивания. Затем приемник переносят в сушильный шкаф и высушивают в течение 10 мин при температуре (125 ± 10) °С.

9.13 Вынимают стакан-приемник из сушильного шкафа, охлаждают в течение 5 мин на воздухе, закрывают высушенной при той же температуре крышкой и помещают в эксикатор. До дальнейшей обработки приемник может находиться в эксикаторе с осушающим веществом до 4 сут.

9.14 Далее анализ проводят так же, как при градуировке фотометра в соответствии с 8.4.6—8.4.13.

Примечание — После проведения фотометрирования при градуировке фотометра или анализе проб для сохранности пробирок, пробок и кювет необходимо немедленно после окончания измерений тщательно промыть их проточной водой, обработать раствором серной кислоты 1:4 (8.2.5), снова промыть проточной водой и ополоснуть 2—3 раза водой (6.11).

9.15 По градуировочному графику в соответствии с измеренной оптической плотностью находят содержание мышьяка в анализируемом растворе пробы $As_Т$ и в растворе холостого опыта $As_К$, мг.

10 Обработка результатов измерений

10.1 Массовую долю мышьяка в аналитической пробе топлива As^a, %, вычисляют по формуле

$$As^a = \frac{m \cdot 100}{m_1 \cdot 1000}, \qquad (2)$$

где m — масса мышьяка, найденная в навеске топлива с учетом холостого опыта, вычисляемая по формуле $m = (As_Т - As_К)$ (см. 9.15), мг;

m_1 — масса навески топлива, г.

Примечание — Содержание мышьяка в твердом минеральном топливе, выраженное в граммах на тонну (ppm), равно массовой доле мышьяка в процентах, умноженной на 10^4.

10.2 Пересчет массовой доли мышьяка на сухое состояние топлива As^d, %, проводят в соответствии с ГОСТ 27313 по формуле

$$As^d = \frac{As^a \cdot 100}{100 - W^a}, \quad (3)$$

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

Если абсолютное расхождение между результатами двух параллельных определений не превышает значения предела повторяемости *r*, приведенного в таблице 3, то за окончательный результат определения принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

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.

10.3 Числовое значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение пределов повторяемости и воспроизводимости.

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 3.

11.2 Предел воспроизводимости

Расхождение двух результатов, каждый из которых представляет собой среднеарифметическое 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 3.

Таблица 3 — Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения массовой доли мышьяка в твердом топливе при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазоны массовой доли мышьяка в топливе, %	Максимально допускаемое расхождение между результатами определения, рассчитанными	
	на аналитическое состояние топлива	на сухое состояние топлива
	Предел повторяемости *r*, %	Предел воспроизводимости *R*, %
От 0,0003 до 0,0005 включ.	0,0001	0,0002
Св. 0,0005 до 0,0010 включ.	0,0002	0,0003
Св. 0,0010 до 0,0030 включ.	0,0003	0,0004
Св. 0,0030 до 0,0060 включ.	0,0004	0,0005
Св. 0,0060	0,0006	0,0008

12 Контроль качества результатов измерений

12.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят с использованием одного из градуировочных растворов мышьяка, применявшихся при градуировке фотометра. Выбирают раствор с содержанием мышьяка, находящимся в середине диапазона градуировочного графика.

Градуировку признают стабильной, если полученный результат отличается от истинного содержания мышьяка в выбранном градуировочном растворе не более чем на 5 % (отн.).

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 установленной в разделе 9 процедурой, а затем обрабатывают результаты измерений, проверяют их приемлемость и устанавливают окончательный результат измерений $\overline{X}_k$, %, согласно разделу 10.

Результаты контроля признают удовлетворительными при выполнении условия

$$|\overline{X}_k - C_0| \le R, \quad (4)$$

где $\overline{X}_k$ — результат определения массовой доли мышьяка в СО, %;

C_0 — опорное (аттестованное) значение массовой доли мышьяка в СО, %;

R — значение предела воспроизводимости по таблице 3, %.

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

12.3 При отсутствии СО или их ограниченного количества в качестве средств контроля допускается использовать рабочие пробы стабильного состава или стандартные образцы 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 для контроля стабильности результатов измерений массовой доли мышьяка.

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

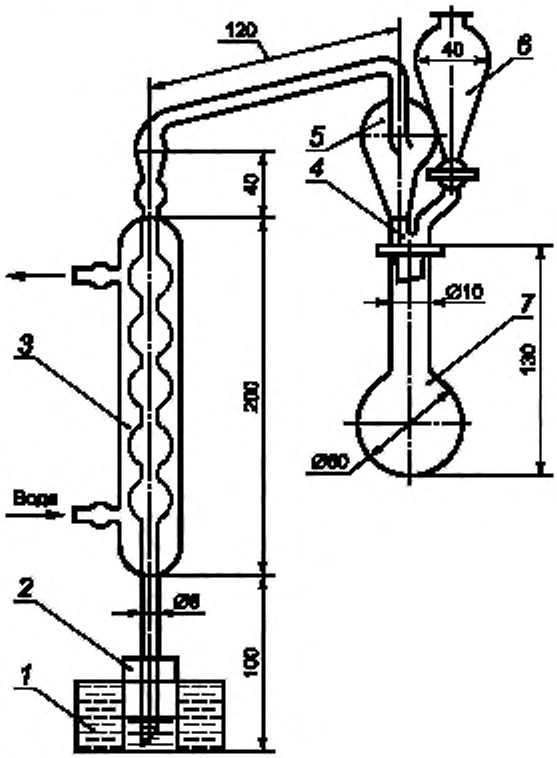
Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству работы лаборатории.

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

Приложение А
(обязательное)

Установка для отгонки мышьяка

Схема установки для отгонки мышьяка в виде трихлорида приведена на рисунке А.1.



1 — сосуд с холодной водой, *2* — приемник дистиллята; *3* — холодильник, *4* — насадка, *5* — каплеуловитель; *6* — делительная воронка, *7* — перегонная круглодонная колба

Рисунок А.1 — Установка для отгонки мышьяка

Допускается вместо насадки (позиция *4*) и колбы (позиция *7*) использовать двугорлую колбу того же объема. Одно горло колбы предназначается для каплеуловителя, соединенного с холодильником, а второе — для делительной воронки на шлифе, через которую в круглодонную колбу сливают растворы серной кислоты и концентрированную серную кислоту.

Приложение Б
(обязательное)

Процедура определения плотности и концентрации серной кислоты

Плотность концентрированной серной кислоты устанавливают с помощью набора ареометров по ГОСТ 18481. Для определения плотности серную кислоту наливают в стеклянный цилиндр. Осторожно погружая в кислоту поочередно ареометры, подбирают такой из них, для которого уровень кислоты находится в пределах его шкалы. При этом ареометр не должен касаться стенок цилиндра. Показание шкалы ареометра на уровне поверхности жидкости отвечает плотности этой жидкости.

Объем серной кислоты V, см^3, необходимый для приготовления раствора концентрации 5 моль-экв/дм^3, вычисляют по формуле

$$V = \frac{C' \cdot V'}{2 \cdot C}, \qquad (Б.1)$$

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

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

C — концентрация концентрированной серной кислоты, установленная по значению плотности в соответствии с таблицей Б.1, моль/дм^3.

Таблица Б.1 — Зависимость плотности серной кислоты от концентрации

Плотность г/см^3	Концентрация H_2SO_4		Плотность, г/см^3	Концентрация H_2SO_4	
	Массовая концентрация W, %	Молярная концентрация C, моль/дм^3		Массовая концентрация W, %	Молярная концентрация C, моль /дм^3
1,800	87,69	16,09	1,826	92,51	17,22
1,805	88,43	16,27	1,827	92,77	17,28
1,810	89,23	16,47	1,828	93,03	17,34
1,815	90,12	16,68	1,829	93,33	17,40
1,820	91,11	16,91	1,830	93,64	17,47
1,821	91,33	16,96	1,831	93,94	17,54
1,822	91,56	17,01	1,832	94,32	17,62
1,823	91,78	17,06	1,833	94,72	17,70
1,824	92,00	17,11	1,834	95,12	17,79
1,825	92,25	17,17	1,835	95,72	17,91

УДК 662.62:006.354 ОКС 75.160.10

Ключевые слова: топливо твердое минеральное, мышьяк, метод испытания

БЗ 10—2020

Редактор *Е.В. Зубарева*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.В. Бучная*
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. 1,68.

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

ОКС 75.160.10

Изменение № 1 ГОСТ Р 59015—2020 Топливо твердое минеральное. Метод определения содержания мышьяка

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 06.03.2026 № 201-ст

Дата введения — 2026—08—01

Раздел 2. Заменить ссылки:

«ГОСТ 9815» на «ГОСТ Р 59252»;

«ГОСТ 10742» на «ГОСТ Р 59248»;

«ГОСТ 27589 (ИСО 687—74)» на «ГОСТ 27589 (ISO 687:2010)»;

дополнить ссылками:

«ГОСТ ISO 13909-4 Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 4. Уголь. Подготовка проб для испытаний

ГОСТ Р ИСО 13909-5 Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 5. Кокс. Отбор проб из движущихся потоков».

Раздел 7. Первый абзац изложить в новой редакции:

«Отбор проб осуществляют по ГОСТ 23083, ГОСТ ISO 13909-4, ГОСТ Р 54332, ГОСТ Р 59248, ГОСТ Р 59252, ГОСТ Р ИСО 13909-5, ГОСТ Р ИСО 13909-6, ГОСТ Р ИСО 18283»;

второй абзац. Заменить ссылки: «по ГОСТ 10742, ГОСТ Р ИСО 13909-6, ГОСТ Р ИСО 18283, ГОСТ 11303 или ГОСТ 23083» на «по ГОСТ 11303, ГОСТ 23083, ГОСТ ISO 13909-4, ГОСТ Р 59248, ГОСТ Р ИСО 13909-6, ГОСТ Р ИСО 18283».

Пункт 8.2.1 дополнить примечанием:

«Примечание — Допускается использование готового товарного реактива «смесь Эшка», если при его применении будут достигаться показатели прецизионности результатов определений, установленные в разделе 11, и удовлетворительные результаты контроля качества результатов измерений, проведенного в соответствии с разделом 12».

Подраздел 12.2. Третий абзац изложить в новой редакции:

«Результаты контроля признают удовлетворительными при выполнении условия

$$\left|\bar{X}_k - C_o\right| \le CD_{0,95}. \quad (4)$$

При этом критическую разность для вероятности $P = 0,95$ $CD_{0,95}$, %, вычисляют по формуле

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}, \quad (5)$$

где $\bar{X}_k$ — результат определения массовой доли мышьяка в СО, %;

C_o — опорное (аттестованное) значение содержания мышьяка в СО, %;

R — предел воспроизводимости, указанный в таблице 3, %;

r — предел повторяемости, указанный в таблице 3, %».

(ИУС № 6 2026 г.)

gost.e-ecolog.ru