ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 59012— 2020

УГЛИ КАМЕННЫЕ

Определение окисленности методом потенциометрического титрования

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. № 617-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 КАМЕННЫЕ

Определение окисленности методом потенциометрического титрования

Hard coals. Determination of oxidation by potentiometric titration

Дата введения — 2020—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает химический метод определения окисленности каменных углей по суммарному содержанию в них фенольных и карбоксильных групп с использованием потенциометрического титрования.

Окисленность устанавливают по увеличению содержания в угле суммарного количества кислых групп — фенольных и карбоксильных гидроксилов по сравнению с содержанием суммарных кислых групп в контрольной пробе, в качестве которой используют пластовую пробу угля, отобранную вне зоны окисления, либо уголь, отобранный при закладке штабеля, либо уголь, поступивший на обогащение, рассортировку или перемещение.

Метод позволяет определять суммарное содержание кислых групп в каменном угле — фенольных и карбоксильных гидроксилов (далее — суммарных кислых групп) во всем диапазоне значений в миллиграмм-эквивалентах на один грамм угля (мг-экв/г).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.135 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 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4234 Реактивы. Калий хлористый. 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 12026 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 17070 Угли. Термины и определения

ГОСТ 17321 Уголь. Обогащение. Термины и определения

ГОСТ 24363 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

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

Издание официальное

ГОСТ 25794.1—83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования

ГОСТ 25794.3—83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для титрования осаждением, неводного титрования и других методов

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

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

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 55878 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия

ГОСТ Р 57012 Стандартная практика по определению признаков окисления и самовозгорания углей

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

ГОСТ Р ИСО 13909-1 Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 1. Общее введение

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 и ГОСТ 17321.

4 Сущность метода

Для определения содержания суммарных кислых групп навеску испытуемого угля обрабатывают спиртовым раствором гидроксида калия известной концентрации, взятым в избытке. При этом происходит нейтрализация суммарных кислых групп гидроксидом калия. Количество гидроксида калия, не израсходованного на нейтрализацию суммарных кислых групп, определяют методом потенциометрического титрования раствором соляной кислоты в режиме регистрации кривой с установлением точки эквивалентности.

Содержание суммарных кислых групп в угле вычисляют исходя из количества гидроксида калия, пошедшего на их нейтрализацию, которое, в свою очередь, определяют как разность между первоначально добавленным количеством гидроксида калия и количеством гидроксида калия, не израсходованного на нейтрализацию суммарных кислых групп.

5 Аппаратура

5.1 Комплект для автоматического объемного потенциометрического кислотно-основного титрования в водных и спиртовых растворах. Комплект должен отвечать следующим требованиям:

- осуществление автоматического титрования с регистрацией полной кривой титрования в режиме pH-метр-иономер;
- построение кривой титрования с автоматическим определением точки эквивалентности и эквивалентного объема на дисплее;

- предпочтительно, чтобы на приборе была предусмотрена возможность уточнения точки эквивалентности и эквивалентного объема по графику производной;

- предпочтительна возможность подключения прибора к компьютеру с соответствующим программным обеспечением для повышения детализации при просмотре кривых титрования, а также для сохранения и распечатывания на принтере кривых титрования.

Прибор для измерения pH должен отвечать следующим техническими характеристикам:

- дискретность дозирования титранта — 0,005 $см^3$;
- максимальный объем титранта — не менее 100 $см^3$;
- скорость дозирования титранта — от 0,12 до 5,4 $см^3$/мин;
- диапазон измерений pH — от 0 до 14;
- пределы основной абсолютной погрешности при измерении pH в комплекте с pH-электродом — ± 0,05 ед. pH.

5.2 Кроме измерительного прибора в комплект для титрования должны входить следующие составные части.

5.2.1 Весы с максимальной нагрузкой 150 г и ценой деления 0,005 г для определения массы титранта, пошедшего на титрование, с целью дальнейшего автоматического пересчета ее на объем.

5.2.2 Мешалка магнитная.

5.2.3 Электрод стеклянный комбинированный для измерения pH раствора со следующими техническими характеристиками:

- диапазон pH от 0 до 12 ед. pH;
- крутизна водородной характеристики в ее линейной части минус 57,0 мВ/pH при 20 °С.

5.2.4 Перистальтический насос с блоком питания для продвижения раствора титранта — раствора соляной кислоты.

5.2.5 Комплект трубок лабораторных силиконовых кислотостойких, прозрачных, диаметром от 1 до 1,5 мм для перистальтического насоса.

5.2.6 Держатель электродной системы с комплектом зажимов.

5.2.7 Стаканы пластиковые для титранта с крышкой и гермовводом.

5.2.8 Стаканы вместимостью 50 $см^3$ стеклянные В-2–50 ТС по ГОСТ 25336 для анализируемых растворов.

5.2.9 Металлические брусочки (якорь) в политетрафторэтиленовой оболочке для перемешивания растворов на магнитной мешалке.

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

5.4 Цилиндры градуированные, вместимостью 25 и 50 $см^3$ из полипропилена.

5.5 Колбы мерные 2а–1000–2 по ГОСТ 1770.

5.6 Колбы конические Кн-1–100–19/26 ТХС по ГОСТ 25336 с притертыми пробками.

5.7 Пипетки 2–2–25, 2–2–50 по ГОСТ 29169.

5.8 Воронки лабораторные для фильтрования В-56–80 ХС по ГОСТ 25336.

5.9 Шейкер лабораторный.

6 Реактивы и материалы

6.1 Вода для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501.

6.2 Спиртовой раствор KOH с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль-экв/$дм^3$.

Раствор готовят в соответствии с указаниями ГОСТ 25794.3—83 (пункт 2.4) (аналогично приготовлению раствора KOH с молярной концентрацией эквивалента 0,5 моль-экв/$дм^3$, но изменив массу навески), а именно:

6 г гидроксида калия по ГОСТ 24363 растворяют в широкогорлой колбе в 1 $дм^3$ спирта по ГОСТ Р 55878. После отстаивания в колбе, закрытой пробкой, в течение 24 ч раствор быстро декантируют в склянку из темного стекла и сразу закрывают резиновой пробкой, обернутой тонкой фторопластовой или полиэтиленовой пленкой.

Раствор неустойчив при хранении. Срок годности — 1 мес при отсутствии хлопьев и осадка.

6.3 Раствор соляной кислоты, концентрацией 0,1 моль-экв/$дм^3$.

Готовят одним из перечисленных способов:

1) из стандарт-титра соляной кислоты (фиксанала) по [1] в соответствии с указаниями к его паспорту;

2) по ГОСТ 25794.1—83 (пункт 2.1) в соответствии со стандартными процедурами из концентрированной соляной кислоты по ГОСТ 3118.

6.4 Раствор хлористого калия (KCl) для заполнения электрода концентрацией 3 моль-экв/дм^3.

224 г KCl по ГОСТ 4234 растворяют в 700—800 см^3 воды (6.1) в мерной колбе вместимостью 1 дм^3. Раствор доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

6.5 Растворы для градуировки pH-метра-иономера. Используют набор рабочих эталонов 2-го разряда шкалы pH по ГОСТ 8.135 с номинальными значениями pH буферных растворов 4,01; 6,86; 9,18; 12,43.

Из ампул со стандарт-титрами указанных эталонов готовят ряд градуировочных растворов в соответствии с указаниями в паспортах.

6.6 Фильтровальная бумага быстрой фильтрации типа ФБ-III по ГОСТ 12026. Допускается применение фильтров «белая лента».

Применяемые реактивы должны быть по квалификации не ниже указанных.

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 9815, ГОСТ Р ИСО 18283, ГОСТ Р ИСО 13909-1, либо в соответствии с иными нормативными и/или техническими документами, действующими на предприятии. Подготовку аналитической пробы проводят по ГОСТ 10742, ГОСТ Р ИСО 18283.

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. 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 аналитическую пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин. Одновременно с навеской пробы для определения содержания суммарных кислых групп отбирают навеску пробы для определения аналитической влаги. Определение содержания аналитической влаги проводят по ГОСТ 33503.

8 Подготовка оборудования

8.1 Комплект оборудования для автоматического объемного потенциометрического кислотно-основного титрования готовят к работе в соответствии с руководством по его эксплуатации.

8.2 Готовят к работе электрод стеклянный комбинированный для измерения pH раствора в соответствии с указаниями в паспорте.

8.3 Проводят градуировку pH-метра-иономера по рабочим эталонам 2-го разряда для воспроизведения шкалы pH жидких сред (6.5). Градуировку проводят по значениям pH, равным 4,01; 6,86; 9,18 и 12,43.

9 Проведение испытаний

9.1 В конической колбе (5.6) вместимостью 100 см^3 взвешивают на весах (5.3) 1 г пробы угля, подготовленной согласно разделу 7, и записывают массу навески с точностью до 0,0001 г.

9.2 Пипеткой вместимостью 50 см^3 (5.7) наливают в колбу (9.1) 50 см^3 спиртового раствора KOH (6.2).

9.3 Колбу закрывают притертой пробкой и обрабатывают одним из перечисленных способов:

- взбалтывают на шейкере (5.9) в течение 5 ч;
- помещают в колбу якорь (5.2.9), ставят колбу на магнитную мешалку и перемешивают содержимое колбы в течение 3 ч;
- оставляют на сутки без перемешивания, периодически встряхивая содержимое, по возможности несколько раз в течение суток.

В таких условиях, как правило, все суммарные кислые группы угля нейтрализуются спиртовым раствором щелочи.

9.4 Отстоявшийся над пробой угля раствор осторожно, стараясь не взмучивать осадок, сливают на фильтр быстрой фильтрации (6.6), используя воронку (5.8). Фильтрат собирают в цилиндр (5.4). Первую порцию фильтрата объемом 5—10 см^3 отбрасывают.

9.5 В чистый сухой стакан вместимостью 50 см^3 (5.2.8) помещают якорь (5.2.9).

9.6 Отбирают из цилиндра 25 см^3 фильтрата пипеткой (5.7) и переносят в стакан (9.5).

9.7 Помещают стакан на столик магнитной мешалки и проводят титрование на приборе в соответствии с инструкцией к нему. Титрование ведут в режиме регистрации кривой титрования по pH.

9.8 Фиксируют объем, соответствующий точке перегиба кривой титрования. Если кривая имеет две волны титрования, то точка, отвечающая точке эквивалентности при титровании щелочи в растворе, соответствует точке эквивалентности первой волны при pH от 8,2 до 10.

Примечание — Вторая точка перегиба, как правило, свидетельствует о влиянии на результат определения таких факторов, как изменение температуры раствора при титровании, мешающее влияние углекислоты, попадающей в раствор, изменение реакции электрода при некоторых колебаниях напряжения в сети и т. п.

Если на приборе предусмотрена возможность уточнения точки эквивалентности и эквивалентного объема по графику производной, то за точку эквивалентности принимают точку по первой волне кривой титрования, вычисленной по графику первой производной.

9.9 Параллельно опыту с навеской угля (далее — рабочий опыт) через все стадии анализа проводят холостой опыт по 9.2—9.8 без навески угля.

9.10 Рекомендуется проводить титрование раствора холостого опыта перед началом испытаний, а затем после титрования каждого четвертого раствора рабочего опыта и учитывать эти значения при расчетах по 10.1. Частые титрования раствора холостого опыта необходимы для контроля стабильности работы прибора и повышения точности определения.

Если раствора холостого опыта в количестве 50 см^3 для проведения испытаний в течение рабочего дня недостаточно, следует это предусмотреть и приготовить большее количество этого раствора.

9.11 Проводят два параллельных определения из двух навесок одной пробы.

9.12 Если при титровании раствора рабочего опыта pH раствора сразу резко падает до значений менее пяти, и объем раствора, пошедший на титрование, составляет менее 0,5 см^3, это свидетельствует о том, что вся щелочь, взятая для обработки пробы, пошла на нейтрализацию суммарных кислых групп. В этом случае повторяют испытание, взяв меньшую навеску пробы, но не менее 0,5 г.

Если эта мера не дает результата, испытание с меньшей навеской повторяют, увеличив концентрацию раствора щелочи (например, до 0,2 моль-экв/дм^3) для обработки навески пробы и проведения холостого опыта.

10 Обработка результатов измерений

10.1 Содержание суммарных кислых групп в аналитической пробе угля $(K^r)^{\alpha}$, мг-экв/г угля, по первой точке эквивалентности кривой титрования вычисляют по формуле

$$(K^r)^{\alpha} = \frac{(V - V_1) \cdot V_2 \cdot 0{,}1}{V_3 \cdot m}, \quad (1)$$

где V — объем раствора соляной кислоты концентрацией 0,1 моль-экв/дм^3, израсходованный на титрование щелочного раствора холостого опыта по первой точке эквивалентности, см^3;

V_1 — объем раствора соляной кислоты концентрацией 0,1 моль-экв/дм^3, израсходованный на титрование щелочного раствора рабочего опыта по первой точке эквивалентности, см^3;

V_2 — объем спиртового раствора гидроксида калия концентрацией 0,1 моль-экв/дм^3, первоначально добавленный к навеске угля, равный 50 см^3;

V_3 — объем фильтрата спиртового раствора гидроксида калия, взятый для титрования, равный 25 см^3;

m — масса навески угля, г;

0,1 — концентрация раствора соляной кислоты, моль-экв/дм^3.

В формуле (1) для холостого опыта следует брать то значение объема V, которое получено при титровании перед проведением серии из четырех определений в растворах рабочих опытов. Далее для каждого раствора серии из значения объема V вычитают значение объема V_1, пошедшего на титрование данного раствора рабочего опыта.

При изменении значения объема V от серии к серии более чем на 0,7 см^3 следует проверить градуировку потенциометра, стабильность напряжения в сети, работу весов, надежность работы программы прибора, скачки параметров микроклимата помещения и устранить неполадки. Результаты, полученные после обнаружения сбоя в работе, бракуют.

При необходимости содержание суммарных кислых групп пересчитывают на сухое состояние угля$(K^r)^d$, мг-экв/г, по формуле

$$(K^r)^d = (K^r)^a \frac{100}{100 - W^a}, \quad (2)$$

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

10.2 За окончательный результат определения содержания суммарных кислых групп в пробе принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений при условии, что расхождение между этими результатами не превышает предела повторяемости r, приведенного в таблице 1.

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

10.3 Числовое значение результата определения следует округлять до цифры того же разряда, что и значения пределов повторяемости.

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 1.

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 1.

Таблица 1 — Пределы повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P = 95 %

В миллиграмм-эквивалентах на грамм

Диапазон содержания суммарных кислых групп в сухом топливе	Максимально допускаемое расхождение между результатами определения, рассчитанными	
	на аналитическое состояние топлива	на сухое состояние топлива
	Предел повторяемости r	Предел воспроизводимости R
До 1,00 включ.	0,05	Данные о воспроизводимости уточняются
Св. 1,00 до 3,00 включ.	0,10	
Св. 3,00	0,15	

12 Оценка окисленности углей

12.1 Полученные значения $К^r$ для испытуемой пробы углей сравнивают со значениями, полученными в контрольных пробах.

Для оценки изменения окисленности угля по контрольной пробе необходимо сравнивать результаты, рассчитанные на одинаковую массовую долю влаги или на сухое топливо.

Для оценки окисленности углей при добыче контрольной пробой может являться пластовая проба угля, отобранная вне зоны окисления.

Для оценки изменения окисленности при хранении контрольной пробой может являться проба на различных временных этапах хранения, начиная с закладки штабеля.

Для оценки изменения окисленности на разных технологических переделах контрольной пробой может являться проба угля, поступившего на обогащение, рассортировку или перемещение.

Рассчитывают разность $\Delta К^r$ между содержанием суммарных кислых групп в испытуемой пробе угля $К^r_{исп}$ и содержанием их в контрольной пробе $К^r_{конт}$ по формуле

$$\Delta К^r = К^r_{исп} - К^r_{конт} \quad (3)$$

и сравнивают ее с пределом повторяемости r для соответствующего диапазона содержания суммарных кислых групп в угле.

При $\Delta К^r \leq r$ делают заключение, что увеличение окисленности испытуемого угля по сравнению с контрольной пробой не произошло.

При $\Delta К^r > r$ делают заключение, что произошло увеличение окисленности испытуемого угля по сравнению с контрольной пробой.

12.2 Настоящий метод дополняет методы оценки окисленности углей, перечисленные в ГОСТ Р 57012. Достоверную оценку окисленности углей или ее изменения возможно получить, используя все эти методы в совокупности.

Библиография

[1] ТУ 2642-001-33813273-97 Стандарт-титры (Фиксаналы; Нормадозы)

УДК 662.62:006.354 ОКС 75.160.10

Ключевые слова: уголь каменный, окисленность, потенциометрическое титрование, метод испытания

БЗ 10—2020

Редактор *Е.В. Зубарева*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 04.09.2020. Подписано в печать 15.09.2020. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,12.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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 ıstinfo.ru

gost.e-ecolog.ru