ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54242— 2020 (ИСО 11723:2016)

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Определение содержания общего мышьяка и селена

(ISO 11723:2016, Solid mineral fuels — Determination of arsenic and selenium — Eschka's mixture and hydride generation method, MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2021

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 179 «Твердое минеральное топливо»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 декабря 2020 г. № 1323-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 11723:2016 «Твердые минеральные топлива. Определение мышьяка и селена. Метод с применением смеси Эшка и образованием гидридов» (ISO 11723:2016 «Solid mineral fuels — Determination of arsenic and selenium — Eschka's mixture and hydride generation method», MOD) путем изменения его структуры для приведения в соответствие с правилами, установленными в ГОСТ 1.5—2001 (подразделы 4.2 и 4.3), путем включения дополнительных разделов 6 и 10, подразделов 4.2 и 7.2, а также положений, фраз, слов, ссылок для учета потребностей национальной экономики Российской Федерации и/или особенностей российской национальной стандартизации, выделенных в тексте курсивом.

Международный стандарт разработан Техническим комитетом ISO/TC 27 «Твердые минеральные топлива», подкомитетом SC 5 «Методы анализа».

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДА.

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой указанного международного стандарта приведено в дополнительном приложении ДБ

5 ВЗАМЕН ГОСТ Р 54242—2010 (ИСО 11723:2004)

*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

© ISO, 2016 — Все права сохраняются
© Стандартинформ, оформление, 2021

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

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Термины и определения . . . 3
4 Сущность метода . . . 3
4.1 Метод А. Определение содержания общего мышьяка и селена в виде гидридов методами атомно-абсорбционной или атомно-флуоресцентной спектрометрии . . . 3
4.2 *Метод Б. Определение содержания общего мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией* . . . 3
5 Метод А. Определение содержания общего мышьяка и селена в виде гидридов методами атомно-абсорбционной или атомно-флуоресцентной спектрометрии . . . 3
5.1 Средства измерения, приборы и вспомогательное оборудование . . . 3
5.2 Реактивы . . . 4
5.3 Подготовка к проведению испытаний . . . 5
5.4 Отбор и подготовка проб . . . 7
5.5 Проведение испытания . . . 8
6 *Метод Б. Определение содержания общего мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией* . . . 9
6.1 Средства измерения и вспомогательное оборудование . . . 9
6.2 Реактивы . . . 9
6.3 Подготовка к проведению испытаний . . . 10
6.4 Отбор и подготовка пробы . . . 11
6.5 Проведение испытания . . . 11
7 Обработка результатов . . . 12
7.1 Метод А . . . 12
7.2 Метод Б . . . 12
8 Прецизионность . . . 13
8.1 Предел повторяемости . . . 13
8.2 Предел воспроизводимости . . . 13
9 Протокол испытаний . . . 13
10 Контроль точности результатов измерений . . . 14
10.1 Общие положения . . . 14
10.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики . . . 14
10.3 Контроль погрешности результатов измерений . . . 14
10.4 Контроль стабильности результатов измерений . . . 14
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте . . . 16
Приложение ДБ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта . . . 17
Библиография . . . 19

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Определение содержания общего мышьяка и селена

Solid mineral fuel. Determination of total arsenic and selenium content

Дата введения — 2021—04—01

1 Область применения

Настоящий стандарт *распространяется на лигниты, торф, бурые и каменные угли, антрацит, кокс, горючие сланцы, отходы добычи и обогащения углей, на твердые остатки сжигания углей и материалы на их основе (далее — топливо, твердое минеральное топливо)* и устанавливает методы определения содержания общего мышьяка и селена в твердом минеральном топливе путем спекания навески топлива со смесью Эшка, перевода полученной смеси в раствор и определения в растворе:

- мышьяка и селена в виде гидридов с использованием атомно-абсорбционного или атомно-флуоресцентного спектрометра (метод А);

- *мышьяка атомно-абсорбционным спектрометром с использованием электротермической атомизации (атомизации в графитовой печи) (метод Б).*

Примечание — Альтернативно применяют метод определения общего мышьяка и селена атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно связанной плазмой, *укомплектованным аппаратом для получения гидридов.*

При возникновении разногласий в оценке содержания общего мышьяка арбитражным является метод фотометрического определения мышьяка по интенсивности окраски мышьяково-молибденовой сини по ГОСТ Р 59015.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ 83 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

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

ГОСТ 1817 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и брикеты. Метод приготовления сборных проб

ГОСТ 1973 Ангидрид мышьяковистый. Технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4232 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4526 Реактивы. Магний оксид. Технические условия

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

Издание официальное

ГОСТ 10298 Селен технический. Технические условия

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

ГОСТ 11223 Угли бурые и каменные. Метод отбора проб бурением скважин

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

ГОСТ 11304 Торф и продукты его переработки. Метод приготовления сборных проб

ГОСТ 11305 Торф и продукты его переработки. Методы определения влаги

ГОСТ 13867 Продукты химические. Обозначение чистоты

ГОСТ ISO 13909-2 Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 2. Уголь. Отбор проб из движущихся потоков

ГОСТ ISO 13909-3 Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 3. Уголь. Отбор проб от стационарных партий

ГОСТ 16094 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора эксплуатационных проб

ГОСТ 17070 Угли. Термины и определения

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

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

ГОСТ 24363 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

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 (ISO 687:2010) 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 33503 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе

ГОСТ 33654—2015 Угли бурые, каменные и антрацит. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 33756 Упаковка потребительская полимерная. Общие технические условия

ГОСТ 33814 Угли и продукты их переработки. Отбор проб со склада

ГОСТ Р ИСО 5725-1 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

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

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

ГОСТ Р ИСО 13909-6—2013 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

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

ГОСТ Р 54332 Торф. Методы отбора проб

ГОСТ Р 57011 Отходы добычи и обогащения углей. Классификация

ГОСТ Р 59015 Топливо твердое минеральное. Метод определения содержания мышьяка

ГОСТ Р 59248 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний

ГОСТ Р 59252 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб

ГОСТ Р 59253 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора эксплуатационных проб

ГОСТ Р 59254 Угли бурые и каменные. Метод отбора проб бурением скважин

ГОСТ Р 59257 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и брикеты. Метод приготовления сборных 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 и ГОСТ Р ИСО 5725-1.*

4 Сущность метода

Сущность метода заключается в спекании навески твердого топлива со смесью Эшка в окислительной атмосфере при температуре 800 °С до полного удаления сгораемых веществ. Соединения мышьяка и селена извлекают из остатка после спекания раствором соляной кислоты. Содержание общего мышьяка и селена в растворе определяют далее спектральными методами.

4.1 Метод А. Определение содержания общего мышьяка и селена в виде гидридов методами атомно-абсорбционной или атомно-флуоресцентной спектрометрии

Аликвоту полученного раствора обрабатывают раствором йодистого калия для восстановления мышьяка до трехвалентного состояния или нагреванием при температуре 90 °С в течение определенного времени для восстановления селена до четырехвалентного состояния. Подготовленный таким образом раствор переносят в аппарат для получения гидридов, соединенный со спектрометром, где по реакции с боргидридом натрия происходит образование газообразных гидридов мышьяка или селена, которые поступают в атомно-абсорбционный или атомно-флуоресцентный спектрометр для измерения. Аналитическая спектральная линия мышьяка — 193,7 нм, селена — 196,0 нм.

4.2 Метод Б. Определение содержания общего мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией

Определение мышьяка в полученном растворе проводят с использованием атомно-абсорбционного спектрометра, укомплектованного безэлектродной высокочастотной лампой для измерения содержания мышьяка, с электротермической атомизацией (атомизацией в графитовой печи). Аналитическая спектральная линия мышьяка — 193,7 нм.

Примечание — Измерения должны проводить инженер-химик, техник или лаборант, имеющие высшее или специальное образование, опыт работы в химической лаборатории, изучившие техническую документацию на применяемое оборудование и реактивы, а также прошедшие обучение по безопасным приемам работы с ними.

5 Метод А. Определение содержания общего мышьяка и селена в виде гидридов методами атомно-абсорбционной или атомно-флуоресцентной спектрометрии

5.1 Средства измерения, приборы и вспомогательное оборудование

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

5.1.2 Тигель высокий 3 *по ГОСТ 9147* или тигель В-20 *по ГОСТ 19908.*

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

5.1.4 Печь муфельная с максимальной температурой нагрева 900 °С, снабженная вентиляцией, обеспечивающей воздухообмен в камере не менее одного объема камеры в минуту, и терморегулятором с программируемым режимом нагрева, поддерживающим устойчивую температуру нагрева (800 ± 10) °С.

5.1.5 Цилиндры стеклянные 1–10–2, 1–100–2 по ГОСТ 1770 или полипропиленовые, имеющие аналогичные параметры.

5.1.6 Колбы мерные 2–50–2, 2–100–2, 2–500–2, 2–1000–2 или 2а–50–2, 2а–100–2, 2а–500–2, 2а–1000–2 по ГОСТ 1770.

5.1.7 Пипетки с одной отметкой 2–2–5 и 2–2–10 по ГОСТ 29169.

5.1.8 Пипетки градуированные 2–1–2–1 и 2–1–2–5 по ГОСТ 29227.

5.1.9 Стаканы из полипропилена высокие вместимостью 25, 50, 100 и 150 см^3.

5.1.10 Полимерная тара, изготовленная из полиэтилена высокого давления или полипропилена *по ГОСТ 33756*, герметично закрывающаяся завинчивающимися крышками, для хранения воды и растворов.

5.1.11 Сито с сеткой № 02 по ГОСТ 6613.

5.1.12 Эксикаторы исполнения 1 по ГОСТ 25336.

5.1.13 Бани водяная и песчаная.

5.1.14 Атомно-абсорбционный спектрометр или атомно-флуоресцентный спектрометр, соединенный с аппаратом для проведения реакции образования гидридов.

Спектрометры следует эксплуатировать в условиях, указанных в паспорте на конкретный прибор.

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

При работе с приборами и оборудованием необходимо соблюдать требования безопасности, указанные в руководствах по эксплуатации этих приборов и оборудования, а также в соответствии с методическими рекомендациями [1].

5.2 Реактивы

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

5.2.1 Вода 2-й степени чистоты *по ГОСТ Р 52501*.

5.2.2 Оксид магния (MgO) *по ГОСТ 4526*.

5.2.3 Натрий углекислый безводный (Na_2CO_3) *по ГОСТ 83*.

5.2.4 Кислота соляная (HCl) концентрированная плотностью ρ_{20} = 1,19 г/см^3 *по ГОСТ 3118*.

5.2.5 Кислота азотная (HNO_3) концентрированная плотностью ρ_{20} = 1,42 г/см^3 *по ГОСТ 4461*.

5.2.6 Калий йодистый (KI) *по ГОСТ 4232*.

5.2.7 Ангидрид мышьяковистый (As_2O_3), степень чистоты — не менее 99,9 % *по ГОСТ 1973*.

5.2.8 Селен металлический (Se), степень чистоты — не менее 99,9 % *по ГОСТ 10298*.

5.2.9 Натрия гидроксид (NaOH) *по ГОСТ 4328*.

5.2.10 Натрия боргидрид ($NaBH_4$) *по [2]* или х. ч.

5.2.11 Калия гидроксид (KOH) *по ГОСТ 24363*.

5.2.12 Натрия арсенат ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$).

5.2.13 Натрия селенат ($Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$) *по [3]*.

5.2.14 Стандартный образец состава раствора ионов мышьяка (III) концентрацией 100 мг/дм^3 для приготовления градуировочных растворов, *например ГСО 7976* (аттестованное значение концентрации ионов мышьяка (III) 0,1 г/дм^3).

5.2.15 Стандартный образец состава раствора ионов селена (IV) концентрацией 1000 мг/дм^3 для приготовления градуировочных растворов, *например ГСО 7340* (аттестованное значение концентрации ионов селена (IV) 1 г/дм^3).

Примечание — Допускается применение реактивов по другой технической документации, в том числе импортных, технические характеристики которых не хуже указанных в нормативных документах раздела 2.

При работе с реактивами необходимо соблюдать требования безопасности *в соответствии с методическими рекомендациями [1]*.

5.3 Подготовка к проведению испытаний

5.3.1 Подготовка посуды

Перед использованием всю посуду тщательно моют, обрабатывают разбавленным раствором соляной кислоты 1:10 (по объему), тщательно споласкивают сначала водопроводной водой, а затем 2—3 раза — водой по 5.2.1.

Вымытые и пронумерованные тигли (см. 5.1.2) прокаливают в муфельной печи (см. 5.1.4) при температуре не менее 800 °С в течение 2—3 ч, остужают на воздухе 5—7 мин и помещают в эксикатор (см. 5.1.12) для хранения.

5.3.2 Приготовление реактивов

Для приготовления растворов используют воду по 5.2.1.

5.3.2.1 Приготовление смеси Эшка

Прокаленный при температуре 700 °С оксид магния (см. 5.2.2) смешивают с высушенным при температуре 105 °С углекислым натрием (см. 5.2.3) в отношении 2:1 по массе. Смесь тщательно перемешивают и хранят в герметично закрытой банке при комнатной температуре не более 1 мес.

Смесь должна полностью проходить через сито с размером отверстий ячеек 0,2 мм (5.1.11).

Примечание — Не рекомендуется использование торговой смеси Эшка, поскольку практика показала, что применение долго хранившегося реактива приводит к ухудшению повторяемости результатов. В настоящем методе предпочтительно использовать приготовленную смесь оксида магния с углекислым натрием, срок хранения которой не должен превышать 1 мес.

5.3.2.2 Приготовление раствора йодистого калия концентрацией 500 г/дм^3

50 г йодистого калия (см. 5.2.6) растворяют в воде и доводят объем раствора до 100 см^3.

5.3.2.3 Приготовление раствора боргидрида натрия

1,50 г боргидрида натрия (см. 5.2.10) и 0,40 г гидроксида натрия (см. 5.2.9) помещают в пластиковый стакан вместимостью 150 см^3 (см. 5.1.9) и добавляют 100 см^3 воды. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.3.2.4 Приготовление 20 %-ного раствора гидроксида калия

125 г гидроксида калия (см. 5.2.11) растворяют в 500 см^3 воды и тщательно перемешивают. Полученный раствор хранят в герметично закрытой таре (см. 5.1.10) при комнатной температуре.

5.3.2.5 Основной раствор с концентрацией ионов мышьяка 100 мг/дм^3

В качестве основного раствора ионов мышьяка используют стандартный раствор (см. 5.2.14), имеющийся в продаже.

Альтернативно основной раствор ионов мышьяка можно приготовить из триоксида мышьяка (см. 5.2.7) или арсената натрия (см. 5.2.12) следующим образом:

- (0,1320 ± 0,0005) г триоксида мышьяка (см. 5.2.7), высушенного при температуре 110 °С в течение 1 ч, растворяют в 25 см^3 раствора KOH, приготовленного по 5.3.2.4. Добавляют цилиндром (см. 5.1.5) приблизительно 50 см^3 воды и 20 см^3 соляной кислоты (см. 5.2.4). Раствор в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 (см. 5.1.6) доводят водой до метки;
- (0,4165 ± 0,0005) г арсената натрия (см. 5.2.12) растворяют приблизительно в 100 см^3 воды. Добавляют с использованием цилиндра (см. 5.1.5) 10 см^3 соляной кислоты (см. 5.2.4) и в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 (см. 5.1.6) доводят водой до метки. *Срок хранения раствора в закрытой таре (см. 5.1.10) в темном месте — 3 мес.*

5.3.2.6 Разбавленный раствор с концентрацией ионов мышьяка 1 мг/дм^3

5,0 см^3 основного раствора ионов мышьяка, приготовленного по 5.3.2.5, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 (см. 5.1.6). Добавляют приблизительно 100 см^3 воды и 5 см^3 соляной кислоты (см. 5.2.4). Раствор доводят водой до метки. *Срок хранения раствора в закрытой таре (см. 5.1.10) в темном месте — 1 неделя.*

5.3.2.7 Рабочий раствор с концентрацией ионов мышьяка 50 мкг/дм^3

5,0 см^3 разбавленного раствора ионов мышьяка, приготовленного по 5.3.2.6, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 (см. 5.1.6). Добавляют приблизительно 20 см^3 воды и 1 см^3 соляной кислоты (см. 5.2.4). Раствор доводят водой до метки. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.3.2.8 Градуировочные растворы ионов мышьяка

В четыре стакана вместимостью 100 см^3 (см. 5.1.9) помещают по 1,0 г смеси Эшка, приготовленной по 5.3.2.1, добавляют по 10 см^3 воды и по 10 см^3 соляной кислоты (см. 5.2.4). Стаканы с содержи-

мым помещают в водяную баню (см. 5.1.13) и выдерживают при температуре 90 °С до полного растворения смеси Эшка, после чего растворы охлаждают.

После охлаждения содержимое стаканов количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 см^3 (см. 5.1.6). Промывают стаканы несколько раз небольшими порциями воды и сливают промывные воды в мерные колбы.

Затем в мерные колбы пипетками (см. 5.1.8) помещают аликвоты рабочего раствора ионов мышьяка, приготовленного по 5.3.2.7, объемы которых соответствуют указанным в таблице 1, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 1 — Приготовление градуировочных растворов

Номер раствора	Объем аликвоты рабочего раствора с концентрацией ионов мышьяка 50 мкг/дм^3, см^3	Концентрация ионов мышьяка в градуировочном растворе, мкг/дм^3
1	0	0
2	1	1
3	2	2
4	3	3

Для увеличения количества точек на градуировочной кривой могут быть приготовлены дополнительные градуировочные растворы с другими концентрациями ионов мышьяка.

Градуировочные растворы готовят в день проведения анализа.

5.3.2.9 Подготовка градуировочных растворов ионов мышьяка к измерению

Пипеткой (см. 5.1.7) отбирают по 10 см^3 каждого градуировочного раствора, приготовленного по 5.3.2.8, и помещают в стаканы вместимостью 25 или 50 см^3 (см. 5.1.9). В каждый стакан добавляют пипеткой (см. 5.1.8) по 5 см^3 соляной кислоты (см. 5.2.4) и по 0,5 см^3 раствора йодида калия, приготовленного по 5.3.2.2, и оставляют на 20—30 мин при комнатной температуре.

5.3.2.10 Основной раствор с концентрацией ионов селена 100 мг/дм^3

Основной раствор ионов селена готовят из стандартного раствора (см. 5.2.15), имеющегося в продаже: 5,0 см^3 стандартного раствора ионов селена пипеткой (см. 5.1.7) переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 (см. 5.1.6) и доводят водой до метки.

Альтернативно основной раствор ионов селена может быть приготовлен из металлического селена (см. 5.2.8) или селената натрия (см. 5.2.13) следующим образом:

- (0,1000 ± 0,0005) г металлического селена, помещенного в стакан, растворяют в минимальном объеме азотной кислоты (см. 5.2.5). Раствор упаривают досуха. Добавляют 2 см^3 воды и снова упаривают досуха. Эту процедуру повторяют дважды. К сухому остатку добавляют 10 см^3 воды и 10 см^3 соляной кислоты (см. 5.2.4). Растворяют остаток при нагревании. После охлаждения раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 (см. 5.1.6) и доводят водой до метки;

- (0,4671 ± 0,0005) г селената натрия растворяют приблизительно в 100 см^3 воды. Добавляют 10 см^3 соляной кислоты в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 и доводят водой до метки. *Срок хранения в закрытой таре (см. 5.1.10) в темном месте — 3 мес.*

5.3.2.11 Разбавленный раствор с концентрацией ионов селена 1 мг/дм^3

5,0 см^3 основного раствора ионов селена, приготовленного по 5.3.2.10, пипеткой (см. 5.1.7) переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 (см. 5.1.6). Добавляют приблизительно 100 см^3 воды и 5 см^3 соляной кислоты (см. 5.2.4). Раствор доводят водой до метки. *Срок хранения раствора в закрытой таре (см. 5.1.10) в темном месте — 1 неделя.*

5.3.2.12 Рабочий раствор с концентрацией ионов селена 50 мкг/дм^3

5,0 см^3 разбавленного раствора ионов селена, приготовленного по 5.3.2.11, пипеткой (см. 5.1.7) переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 (см. 5.1.6). Добавляют приблизительно 20 см^3 воды и 1 см^3 соляной кислоты (см. 5.2.4) и доводят водой до метки. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.3.2.13 Градуировочные растворы ионов селена

Градуировочные растворы готовят из рабочего раствора ионов селена, приготовленного по 5.3.2.12, в соответствии с процедурой приготовления градуировочных растворов ионов мышьяка по 5.3.2.8.

5.3.2.14 Подготовка градуировочных растворов ионов селена к измерению

Пипеткой (см. 5.1.7) отбирают по 10 см^3 каждого градуировочного раствора, приготовленного по 5.3.2.13, и помещают в стаканы вместимостью 25 или 50 см^3 (см. 5.1.9). К каждой аликвоте добавляют по 5 см^3 соляной кислоты (см. 5.2.4). Стаканы с содержимым помещают в водяную баню (см. 5.1.13), нагретую до 90 °С, и выдерживают при этой температуре в течение 15—20 мин для восстановления селенатов до селенитов.

Растворы не следует нагревать дольше 20 мин, чтобы избежать восстановления селенита до элементарного селена. Процесс восстановления можно проконтролировать путем сравнения результатов измерения восстановленного градуировочного раствора селената натрия и градуировочного раствора с такой же концентрацией, приготовленного непосредственно из селенита натрия.

Растворы охлаждают и доводят их объем водой до первоначального объема 15 см^3.

5.3.3 Подготовка атомно-абсорбционного или атомно-флуоресцентного спектрометра к измерению

Спектрометр и аппарат для получения гидридов (см. 5.1.14) подготавливают к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Примечание — Невозможно стандартизировать условия, приемы работы на спектрометре, в том числе необходимое количество раствора боргидрида натрия, поскольку применяемые в настоящее время приборы значительно отличаются друг от друга, а также могут сочетаться с различными способами образования гидридов и атомизации.

5.3.4 Градуировка атомно-абсорбционного или атомно-флуоресцентного спектрометра

Градуировочный раствор, подготовленный к измерению по 5.3.2.9 или по 5.3.2.14, переносят в аппарат для образования гидридов и добавляют соответствующее инструкции количество раствора боргидрида натрия, приготовленного по 5.3.2.3. Образовавшийся гидрид измеряемого элемента поступает в атомизатор спектрометра. Измерительная система прибора с использованием монохроматора выделяет из спектра аналитическую линию определяемого элемента: для мышьяка — 193,7 нм, для селена — 196.0 нм. Записывают значение полученного аналитического сигнала.

Нулевое значение аналитического сигнала спектрометра устанавливают, используя раствор № 1 (см. таблицу 1) для градуировки, в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

По результатам измерений градуировочных растворов строят градуировочные графики для мышьяка и селена. На оси абсцисс откладывают значения концентрации градуировочных растворов ионов мышьяка и селена (мкг/дм^3), на оси ординат — соответствующие этим концентрациям значения аналитического сигнала (высоту или площадь пика).

Градуировку прибора периодически проверяют, используя градуировочные растворы.

5.4 Отбор и подготовка проб

Отбор проб осуществляют *по ГОСТ 1817, ГОСТ 9815, ГОСТ 10742, ГОСТ 11223, ГОСТ 11304, ГОСТ 16094, ГОСТ 23083, ГОСТ 33814, ГОСТ Р 54332, ГОСТ Р 59248, ГОСТ Р 59252, ГОСТ Р 59253, ГОСТ Р 59254, ГОСТ Р 59257, ГОСТ Р ИСО 18283, ГОСТ ISO 13909-2, ГОСТ ISO 13909-3, ГОСТ Р ИСО 13909-5 и [4].*

Подготовку аналитической пробы проводят *по ГОСТ 10742, ГОСТ 11303, ГОСТ 23083, ГОСТ Р ИСО 18283, ГОСТ Р 54332, ГОСТ Р 59248,* ГОСТ Р ИСО 13909-6. 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 атмосферы лаборатории.

До начала определения измельченную воздушно-сухую пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин. Одновременно с навеской пробы для определения массовой доли общего мышьяка и селена 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 воздушно-сухой пробы брикетов, отходов добычи и обогащения углей, твердых остатков сжигания углей и материалов на их основе проводят высушиванием навески пробы в сушильном шкафу на воздухе при температуре от 105 °С до 110 °С до постоянной массы. Мас-

совую долю влаги в пробе рассчитывают по потере массы навески при ее высушивании и выражают в процентах по отношению к массе навески.

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

5.5 Проведение испытания

5.5.1 Приготовление анализируемых растворов

5.5.1.1 Тигель, подготовленный по 5.3.1, взвешивают на весах (см. 5.1.1) и записывают показание с точностью до 0,0001 г. Равномерно распределяют по дну тигля навеску топлива приблизительно 0,5 г, снова взвешивают и записывают показание с точностью до 0,0001 г.

К навеске топлива в тигель добавляют (0,800 ± 0,001) г смеси Эшка (см. 5.3.2.1), тщательно перемешивают металлическим шпателем, после чего содержимое тигля равномерно покрывают еще (0,200 ± 0,001) г смеси Эшка.

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

5.5.1.2 Тигли помещают в муфельную печь (см. 5.1.4) при комнатной температуре и равномерно нагревают печь до 800 °С в течение 2 ч. Выдерживают тигель при температуре (800 ± 10) °С еще 2 ч.

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

Затем тигли вынимают из печи и остужают. Если дальнейшая обработка тиглей происходит не сразу, а через несколько часов, их помещают в эксикатор (см. 5.1.12) для хранения.

5.5.1.3 Содержимое тигля переносят в стакан (см. 5.1.9) вместимостью 100 см^3. Смывают остатки смеси из тигля в стакан небольшим количеством воды (см. 5.2.1) (от 5 до 10 см^3).

Примечание — Если при переносе содержимого тигля в стакан обнаружены несгоревшие частицы топлива, опыт бракуют и при повторном определении увеличивают продолжительность прокаливания в муфельной печи, но не более чем до 8 ч.

Добавляют в тигель 10 см^3 соляной кислоты (см. 5.2.4), слегка нагревают на песчаной бане (см. 5.1.13), а затем переносят содержимое в тот же стакан. Обмывают тигель еще 5 см^3 воды, которую также переносят в стакан. Перемешивают содержимое стакана стеклянной палочкой для полного удаления диоксида углерода.

Внимание! Необходимо очень осторожно добавлять соляную кислоту, т. к. экзотермическая реакция смеси Эшка с соляной кислотой протекает с интенсивным выделением диоксида углерода.

Стакан охлаждают до комнатной температуры, раствор количественно переносят из стакана в мерную колбу вместимостью 50 см^3 (см. 5.1.6) и доводят водой до метки.

5.5.1.4 Одновременно готовят раствор холостого опыта, для чего в тигель помещают 1 г смеси Эшка без навески топлива и повторяют все операции в соответствии с 5.5.1.2 и 5.5.1.3.

Процедура подготовки и условия измерений должны быть одинаковыми для анализируемых растворов и раствора холостого опыта.

5.5.2 Подготовка анализируемых растворов к измерениям

Для определения концентрации ионов мышьяка и селена в анализируемых растворах и растворе холостого опыта (см. 5.5.1) необходимо предварительно подготовить эти растворы к проведению реакции гидрирования.

Способ подготовки анализируемых растворов и раствора холостого опыта к измерению концентрации ионов мышьяка аналогичен способу подготовки градуировочных растворов ионов мышьяка, изложенному в 5.3.2.9.

Способ подготовки анализируемых растворов и раствора холостого опыта к измерению концентрации ионов селена аналогичен способу подготовки градуировочных растворов ионов селена, изложенному в 5.3.2.14.

5.5.3 Определение ионов мышьяка и селена в растворах, подготовленных для измерения

Раствор, подготовленный к измерению по 5.5.2, переносят в аппарат для получения гидридов, после чего туда же добавляют раствор боргидрида натрия (см. 5.3.2.3).

Образовавшийся гидрид измеряемого элемента поступает в атомизатор спектрометра. Измерительная система прибора с использованием монохроматора выделяет из спектра аналитическую ли-

нию определяемого элемента: для мышьяка — 193,7 нм, для селена — 196,0 нм. Записывают полученное значение аналитического сигнала (высоту или площадь пика).

Аналогичную процедуру измерения повторяют для каждого анализируемого раствора и для раствора холостого опыта, полученных по 5.5.1.

Примечание — Альтернативой атомно-абсорбционной или атомно-флуоресцентной спектрометрии является метод атомно-эмиссионной спектрометрии с возбуждением спектра индуктивно связанной плазмой в сочетании с процессом образования гидридов.

Если результат измерения анализируемого раствора оказывается выше, чем для самого концентрированного градуировочного раствора, анализируемый раствор разбавляют раствором холостого опыта и измерение повторяют. Записывают фактор разбавления *F* (число, показывающее во сколько раз разбавлен раствор).

По градуировочным графикам определяют концентрации ионов мышьяка и селена в анализируемых растворах и в растворах холостого опыта, выраженные в микрограммах на кубический дециметр.

Массовую долю мышьяка и селена в аналитической пробе твердого топлива с учетом результата холостого опыта рассчитывают по 7.1.

6 Метод Б. Определение содержания общего мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией

6.1 Средства измерения и вспомогательное оборудование

6.1.1 Весы, соответствующие требованиям по 5.1.1.

6.1.2 Тигли кварцевые или фарфоровые по 5.1.2.

6.1.3 Печь муфельная по 5.1.4.

6.1.4 Цилиндры стеклянные или полипропиленовые по 5.1.5.

6.1.5 Колбы мерные по 5.1.6.

6.1.6 Пипетки с одной отметкой по 5.1.7.

6.1.7 Пипетки градуированные по 5.1.8.

6.1.8 Стаканы из полипропилена по 5.1.9.

6.1.9 Эксикаторы по 5.1.12.

6.1.10 Бани водяная и песчаная по 5.1.13.

6.1.11 Колба коническая Кн-1—1000 ТХС или Кн-2—1000 ТХС по ГОСТ 25336.

6.1.12 Колба мерная пластиковая вместимостью 25 $см^3$.

6.1.13 Спектрометр атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией в графитовой печи со спектральным диапазоном 190—900 нм, допускающий коррекцию фона по Зееману (далее — спектрометр), снабженный безэлектродной высокочастотной лампой для определения мышьяка.

Спектрометры должны эксплуатироваться в условиях, указанных в паспорте на конкретный прибор.

6.1.14 Тара полимерная по 5.1.10

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

При работе с приборами и оборудованием необходимо соблюдать требования безопасности, указанные в руководствах по эксплуатации этих приборов и оборудования и в методических рекомендациях [1].

6.2 Реактивы

6.2.1 Требования к воде для приготовления реактивов — по 5.2.1.

6.2.2 Кислота соляная (HCl) по 5.2.4.

6.2.3 Кислота азотная (HNO_3) по 5.2.5.

6.2.4 Стандартный раствор состава раствора ионов мышьяка концентрацией 100 мг/$дм^3$ по 5.2.14.

6.2.5 Раствор нитрата палладия массовой концентрации палладия 10 г/$дм^3$, имеющийся в продаже, например производства фирмы «Merck», каталожный номер — 107289.

При работе с реактивами необходимо соблюдать требования безопасности в соответствии с методическими рекомендациями [1].

6.3 Подготовка к проведению испытаний

6.3.1 Подготовка посуды

Подготовка посуды — по 5.3.1.

6.3.2 Приготовление реактивов

6.3.2.1 Приготовление смеси Эшка — по 5.3.2.1.

6.3.2.2 Раствор нитрата палладия с массовой концентрацией палладия 0,5 г/дм^3

В пластиковую мерную колбу вместимостью 25 (см. 6.1.12) помещают пипеткой (см. 6.1.7) 1,25 см^3 раствора нитрата палладия, приготовленного по 6.2.5, и доводят водой до метки. Срок хранения в закрытой таре (см. 6.1.14) в темном месте — 3 мес.

6.3.2.3 Раствор азотной кислоты объемной долей 0,3 %

В коническую колбу (см. 6.1.11) вместимостью 1000 см^3 помещают 300—400 см^3 воды, осторожно (при перемешивании) цилиндром (см. 6.1.4) приливают 3 см^3 концентрированной азотной кислоты (см. 6.2.3), доводят до метки водой и перемешивают. Срок хранения раствора в закрытой таре (см. 6.1.14) не ограничен.

6.3.2.4 Основной раствор с концентрацией ионов мышьяка 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 (см. 6.1.5) наливают 5—10 см^3 раствора азотной кислоты (см. 6.3.2.3), затем пипеткой (см. 6.1.6) добавляют 5,0 см^3 стандартного раствора ионов мышьяка концентрацией 100 мг/дм^3 (см. 6.2.4), доводят тем же раствором азотной кислоты до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения в закрытой таре (см. 6.1.14) в темном месте — 1 мес.

6.3.2.5 Рабочий раствор с концентрацией ионов мышьяка 1 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 (см. 6.1.5) наливают 5—10 см^3 раствора азотной кислоты (см. 6.3.2.3), пипеткой (см. 6.1.7) добавляют 5,0 см^3 основного раствора ионов мышьяка (см. 6.3.2.4), доводят тем же раствором азотной кислоты до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения в закрытой таре (см. 6.1.14) в темном месте — 1 неделя.

6.3.2.6 Градуировочные растворы ионов мышьяка

Градуировочные растворы ионов мышьяка готовят с использованием прокаленной смеси Эшка, для чего одновременно готовят четыре тигля (см. 6.1.2), в которые помещают по 1 г смеси Эшка (см. 6.3.2.1).

Тигли помещают в холодную муфельную печь (см. 6.1.3) и равномерно поднимают температуру печи до 800 °С в течение 2 ч. Выдерживают тигли при температуре (800 ± 10) °С еще 2 ч.

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

После прокаливания дают тиглям остыть. Если дальнейшую обработку тиглей проводят не сразу, а через несколько часов, их помещают в эксикатор (см. 6.1.9) для хранения.

Содержимое тигля переносят в стакан (см. 6.1.8) вместимостью 100 см^3. Смывают остатки смеси из тигля в стакан небольшим количеством воды (от 5 до 10 см^3).

Добавляют в тигель 10 см^3 соляной кислоты (см. 6.2.2), слегка нагревают на песчаной бане (см. 6.1.10), после чего переносят содержимое в тот же стакан. Обмывают тигель еще 5 см^3 воды, которую также переносят в стакан. Затем аккуратно в каждый стакан добавляют по 10 см^3 концентрированной соляной кислоты.

Внимание! *Необходимо очень осторожно добавлять соляную кислоту во избежание разбрызгивания, т. к. экзотермическая реакция смеси Эшка с соляной кислотой протекает с интенсивным выделением диоксида углерода.*

Стаканы помещают в предварительно нагретую до 90 °С водяную баню (см. 6.1.10) и выдерживают в ней до полного растворения смеси Эшка примерно 10—15 мин. Перемешивают содержимое стакана стеклянной палочкой для полного удаления диоксида углерода. Вынимают стаканы из водяной бани и охлаждают.

После охлаждения содержимое стаканов количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 см^3 (см. 6.1.5). Промывают стаканы несколько раз небольшими порциями воды, сливая промывные воды в мерные колбы.

Затем в мерные колбы пипетками (см. 6.1.7) добавляют аликвоты рабочего раствора ионов мышьяка (см. 6.3.2.5). Объемы аликвот указаны в таблице 2. Растворы в колбах доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 2 — Приготовление градуировочных растворов

Номер раствора	Объем аликвоты рабочего раствора ионов мышьяка концентрацией 1 мг/дм^3, см^3	Концентрация ионов мышьяка в градуировочном растворе, мкг/дм^3
1	0	0
2	0,5	10
3	1	20
4	2	40

Для увеличения количества точек на градуировочной кривой могут быть приготовлены дополнительные градуировочные растворы с другими концентрациями ионов мышьяка.

Градуировочные растворы готовят в день проведения анализа.

6.3.3 Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра к измерению

Атомно-абсорбционный спектрометр (см. 6.1.13) подготавливают к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

6.3.4 Градуировка атомно-абсорбционного спектрометра

В графитовую кювету спектрометра вводят раствор нитрата палладия (см. 6.3.2.2), затем градуировочный раствор № 1, приготовленный по 6.3.2.6, запускают измерительный цикл и регистрируют аналитический сигнал. Процедуру повторяют несколько раз. Используя программное обеспечение к спектрометру, рассчитывают среднеарифметическое значение аналитического сигнала для данного раствора. Регистрацию и обработку аналитического сигнала для градуировочных растворов № 2 — № 4 проводят аналогично.

По результатам измерений градуировочных растворов строят градуировочный график. На оси абсцисс откладывают значения концентрации ионов мышьяка в градуировочных растворах (мкг/дм^3), на оси ординат — соответствующие этим концентрациям значения аналитического сигнала (высоту или площадь пика).

Градуировку прибора периодически проверяют, используя градуировочные растворы.

6.4 Отбор и подготовка пробы

Отбор и подготовку пробы осуществляют в соответствии с 5.4.

6.5 Проведение испытания

6.5.1 Подготовка анализируемых растворов

Содержимое тигля, подготовленного по 5.5.1.1 и 5.5.1.2, переносят в стакан (см. 6.1.8) вместимостью 100 см^3. Смывают остатки смеси из тигля в стакан небольшим количеством воды (см. 5.2.1) (от 5 до 10 см^3).

Примечание — Если в тигле при переносе содержимого в стакан обнаружены несгоревшие частицы топлива, опыт бракуют и при повторном определении увеличивают продолжительность прокаливания в муфельной печи, но не более чем до 8 ч.

Добавляют в тигель 10 см^3 соляной кислоты (см. 6.2.2), слегка нагревают его на песчаной бане (см. 6.1.10), а затем переносят содержимое тигля в тот же пластиковый стакан. Обмывают тигель еще 5 см^3 воды, которую также переносят в стакан. Затем аккуратно добавляют в стакан 10 см^3 соляной кислоты.

***Внимание!** Необходимо очень осторожно добавлять соляную кислоту во избежание разбрызгивания, т. к. экзотермическая реакция смеси Эшка с соляной кислотой протекает с интенсивным выделением диоксида углерода.*

Помещают стакан в предварительно нагретую до 90 °С водяную баню (см. 6.1.10) и выдерживают в ней до полного растворения смеси Эшка примерно 10—15 мин. Перемешивают содержимое стакана стеклянной палочкой для полного удаления диоксида углерода. Вынимают стакан из водя-

ной бани и охлаждают его. Раствор из стакана количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ (см. 6.1.5) и доводят водой до метки.

Аналогичные процедуры проводят для каждого тигля с пробой твердого топлива, подготовленного по 5.5.1.1 и 5.5.1.2.

Примечание — При определении содержания мышьяка в топливе настоящим методом холостой опыт не проводят, т. к. при приготовлении градуировочных и анализируемых растворов используют равные количества одинаковых реактивов, включая прокаленную смесь Эшка.

6.5.2 Определение ионов мышьяка в анализируемых растворах

В графитовую кювету спектрометра вводят раствор нитрата палладия (см. 6.3.2.2), а затем раствор пробы, подготовленный по 6.5.1, проводят измерительный цикл и регистрируют значение аналитического сигнала. Процедуру измерения проводят несколько раз. Используя программное обеспечение к спектрометру, рассчитывают среднеарифметическое значение аналитического сигнала для данного раствора. По градуировочному графику определяют концентрацию ионов мышьяка в анализируемом растворе (мкг/дм³).

Если результат измерения анализируемого раствора оказывается выше, чем для самого концентрированного градуировочного раствора, анализируемый раствор разбавляют раствором № 1 по таблице 2, подготовленным по 6.3.2.6, и измерение повторяют. Записывают фактор разбавления F (число, показывающее во сколько раз разбавлен раствор).

Аналогичную процедуру измерения повторяют для каждого анализируемого раствора.

Массовую долю мышьяка в аналитической пробе твердого топлива рассчитывают в соответствии с 7.2.

7 Обработка результатов

7.1 Метод А

Массовую долю мышьяка As^a и селена Se^a в аналитической пробе твердого топлива, мкг/г, рассчитывают по формулам:

$$As^a = \frac{(\rho_1 - \rho_0)50}{1000m}F; \quad (1)$$

$$Se^a = \frac{(\eta_1 - \eta_0)50}{1000m}F; \quad (2)$$

где ρ_1 — массовая концентрация мышьяка в анализируемом растворе, определяемая по градуировочному графику, мкг/дм³;

ρ_0 — массовая концентрация мышьяка в растворе холостого опыта, определяемая по градуировочному графику, мкг/дм³;

η_1 — массовая концентрация селена в анализируемом растворе, определяемая по градуировочному графику, мкг/дм³;

η_0 — массовая концентрация селена в растворе холостого опыта, определяемая по градуировочному графику, мкг/дм³;

50 — объем подготовленной пробы, см³;

1000 — коэффициент согласования размерности единиц объема;

m — масса навески пробы, г;

F — фактор разбавления.

7.2 Метод Б

Массовую долю мышьяка в аналитической пробе твердого топлива As^a, мкг/г, рассчитывают по формуле

$$As^a = \frac{C_\rho 50F}{1000m}, \quad (3)$$

где C_ρ — массовая концентрация мышьяка в растворе пробы, определяемая по *градуировочному графику, мкг/дм³;*

50 — *объем подготовленной пробы, см^3;*
F — *фактор разбавления;*
1000 — *коэффициент согласования размерности единиц объема;*
m — *масса навески пробы, г.*

7.3 Результат анализа, представляющий собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, выраженный на аналитическое состояние топлива, записывают с точностью до 0,1 мкг/г.

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

8 Прецизионность

Прецизионность метода характеризуется повторяемостью *r* и воспроизводимостью *R* полученных результатов.

8.1 Предел повторяемости

Результаты 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 должны отличаться друг от друга более чем на значение, приведенное в таблице 3.

Если расхождение между результатами превышает предел повторяемости, указанный в таблице 3, поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002, подраздел 5.2.

8.2 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 — Максимально допускаемые расхождения между результатами определения массовой доли мышьяка и селена в твердом топливе

Диапазон содержания мышьяка и селена, мкг/г	Максимально допускаемое расхождение между результатами определения, мкг/г, рассчитанными	
	на аналитическое состояние топлива	на сухое состояние топлива
	Предел повторяемости *r*	Предел воспроизводимости *R*
До 1	0,1 мкг/г	0,2 мкг/г
1 и св.	10 % отн.	20 % отн.

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

a) дату отбора пробы;

b) описание, идентификацию и при необходимости состояние пробы;

c) ссылку на настоящий стандарт;

d) идентификацию применяемого метода; дополнения, отклонения или исключения из метода;

e) характеристики спектрометра, генератора гидридов, атомизатора и тип спектральной лампы, используемых при анализе;

f) результаты испытания, методы их расчета с указанием, к какому состоянию топлива они относятся, и единицы измерения;

g) информацию об особых условиях испытаний, таких как условия окружающей среды;

h) содержание аналитической влаги в пробе топлива, если результаты представлены на аналитическое состояние топлива;

i) значение неопределенности измерений для результата измерений, представленное в тех же единицах, что и измеряемая величина, или в относительном по отношению к измеряемой величине виде (например, в процентах);

j) дату испытания;

k) подпись лица, проводившего испытания;

l) идентификацию лиц(а), утвердивших(его) протокол.

10 Контроль точности результатов измерений

10.1 Общие положения

Контроль точности результатов измерений предусматривает следующие виды контроля:

- *контроль стабильности градуировочной характеристики в соответствии с 10.2;*
- *контроль погрешности результатов измерений в соответствии с 10.3;*
- *контроль стабильности результатов измерений в соответствии с 10.4.*

10.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

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

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

При невыполнении условия хотя бы для одного из результатов контроль повторяют. В случае повторного отрицательного результата устанавливают новую градуировочную характеристику.

10.3 Контроль погрешности результатов измерений

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

СО анализируют в точном соответствии с установленной процедурой по 5.3—5.5 для метода А и по 6.3—6.5 — для метода Б, а затем обрабатывают результаты измерений, проверяют их приемлемость и устанавливают окончательный результат измерений $\overline{X}_k$ (мкг/г) согласно разделу 7. Результаты контроля признают удовлетворительными при выполнении условий, выраженных следующими формулами:

$$|\overline{X}_k - C_o| \leq CD_{0,95}; \quad (4)$$

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

где $\overline{X}_k$ — результат измерений массовой доли мышьяка или селена в СО, мкг/г;

C_o — опорное (аттестованное) значение массовой доли мышьяка или селена в СО, мкг/г;

$CD_{0,95}$ — критическая разность для вероятности 0,95, мкг/г;

R и r — предел воспроизводимости и предел повторяемости, указанные в таблице 3.

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

При отсутствии подходящих 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.

10.4 Контроль стабильности результатов измерений

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

Контроль стабильности результатов измерений рекомендуется проводить с использованием контрольных карт в соответствии с [5], ГОСТ Р ИСО 5725-6 или ГОСТ 33654—2015 (приложение Д).

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений определяют по ГОСТ 33654—2015 (приложение Д) или регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

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

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 27313—2015	NEQ	ISO 1170:2013 «Уголь и кокс. Пересчет результатов анализа на различные состояния топлива»
ГОСТ 27589—2020 (ISO 687:2010)	MOD	ISO 687:2010 «Твердые минеральные топлива. Кокс. Определение влаги в аналитической пробе»
ГОСТ 33503—2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007)	MOD	ISO 11722:2013 «Твердые минеральные топлива. Каменный уголь. Определение влаги в аналитической пробе высушиванием в токе азота»; ISO 5068-2:2007 «Угли бурые и лигниты. Определение содержания влаги. Часть 2. Косвенный гравиметрический метод определения влаги в аналитической пробе»
ГОСТ Р ИСО 13909-6—2013	IDT	ISO 13909-6:2001 «Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 6. Кокс. Подготовка проб для испытаний»
ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987)	MOD	ISO 3696:1987 «Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний»

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:
- IDT — идентичные стандарты;
- MOD — модифицированные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

Приложение ДБ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Таблица ДБ.1

Структура настоящего стандарта	Структура международного стандарта ISO 11723:2016
1 Область применения (1)	1 Область применения
2 Нормативные ссылки (2)	2 Нормативные ссылки
3 Термины и определения (3)	3 Термины и определения
4 Сущность метода (4)	4 Сущность метода
4.1 Метод А. Определение содержания общего мышьяка и селена в виде гидридов методами атомно-абсорбционной или атомно-флуоресцентной спектрометрии (4)	5 Реактивы
4.2 Метод Б. Определение содержания общего мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (—)	6 Аппаратура
5 Метод А. Определение содержания общего мышьяка и селена в виде гидридов методами атомно-абсорбционной или атомно-флуоресцентной спектрометрии	7 Подготовка пробы для испытаний
5.1 Средства измерения, приборы и вспомогательное оборудование (6)	8 Проведение испытания
5.2 Реактивы (5)	8.1 Холостой опыт
5.3 Подготовка к проведению испытаний	8.2 Приготовление анализируемого раствора
5.3.1 Подготовка посуды (6)	8.3 Приготовление калибровочных растворов
5.3.2 Приготовление реактивов (5; 8.3; 8.4.2; 8.4.3)	8.4 Подготовка к измерениям
5.3.3 Подготовка атомно-абсорбционного или атомно-флуоресцентного спектрометра к измерению (9)	8.4.1 Общее
5.3.4 Градуировка атомно-абсорбционного или атомно-флуоресцентного спектрометра (9)	8.4.2 Мышьяк
5.4 Отбор и подготовка проб (7)	8.4.3 Селен
5.5 Проведение испытания	9 Измерения на атомно-абсорбционном или атомно-флуоресцентном спектрометре после генерации гидридов
5.5.1 Приготовление анализируемых растворов (8.1; 8.2)	10 Обработка результатов
5.5.2 Подготовка анализируемых растворов к измерениям (8.4)	11 Прецизионность
5.5.3 Определение ионов мышьяка и селена в растворах, подготовленных для измерения (9)	11.1 Повторяемость
6 Метод Б. Определение содержания общего мышьяка методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (—)	11.2 Воспроизводимость
6.1 Средства измерения и вспомогательное оборудование	12 Протокол испытаний

Окончание таблицы ДБ.1

Структура настоящего стандарта	Структура международного стандарта ISO 11723:2016
6.2 Реактивы	
6.3 Подготовка к проведению испытаний	
6.4 Отбор и подготовка пробы	
6.5 Проведение испытания	
7 Обработка результатов	
7.1 Метод А (10)	
7.2 Метод Б (—)	
8 Прецизионность (11)	
8.1 Предел повторяемости (11.1)	
8.2 Предел воспроизводимости (11.2)	
9 Протокол испытаний (12)	
10 Контроль точности результатов измерений (—)	
Приложение ДА Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте	
Приложение ДБ Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта	
Библиография	
Примечание — После заголовков разделов (подразделов, пунктов) настоящего стандарта приведены в скобках номера разделов (подразделов, пунктов) международного стандарта, аналогичные им по содержанию или вошедшие частично или полностью в данные структурные элементы.	

Библиография

[1] Методические рекомендации ПНД Ф 12.13.1—03 Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)

[2] ТУ 1-92-162—90 Натрия боргидрид технический

[3] ТУ 6-09-3432—76 Натрий селеновокислый 10-водный

[4] Методические указания по отбору проб и расчету компонентного состава золошлаковых отходов тепловых электростанций и котельных (приказ РАО «ЕЭС России» от 14 апреля 2008 г. Разработаны ОАО «ВТИ»)

[5] Рекомендация РМГ 76—2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

УДК 662.62:543.632.47:006.354 ОКС 75.160.10

Ключевые слова: твердое минеральное топливо, мышьяк, селен, определение содержания, метод

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 17.12.2020. Подписано в печать 26.01.2021. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,40.
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.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru