ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 59264— 2020

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Метод определения свободного оксида кальция в золе

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2021

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 15 декабря 2020 г. № 1318-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, 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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Метод определения свободного оксида кальция в золе

Solid mineral fuel. Method for the determination of free calcium oxide in the ash

Дата введения — 2021—04—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на остатки сжигания (золу, шлак, золошлаковые смеси) твердого минерального топлива (бурых и каменных углей, антрацита, горючих сланцев, торфа) и материалы на их основе (далее — продукты) и устанавливает метод определения в них свободного оксида кальция при его массовой доле свыше 0,3 %.

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 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 6613 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 17070 Угли. Термины и определения

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

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

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

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

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 ежемесяч-

Издание официальное

ного 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 [1].

4 Сущность метода

Метод основан на экстрагировании свободного оксида кальция из анализируемой пробы щелочным экстрагентом с предварительно измеренным pH и потенциометрическом титровании полученной суспензии пробы соляной кислотой до исходной величины pH экстрагента. По объему раствора соляной кислоты известной концентрации, пошедшей на титрование, определяют количество оксида кальция, перешедшего в щелочной раствор из анализируемой пробы.

5 Требования к средствам измерений и вспомогательным устройствам

5.1 Комплект для автоматического объемного потенциометрического кислотно-основного титрования в водных растворах.

5.1.1 Комплект должен отвечать следующим требованиям:

- обеспечивать возможность построения кривой титрования;
- предпочтительно, чтобы в комплекте была предусмотрена возможность титрования до заданной точки pH в автоматическом режиме;
- предпочтительна возможность подключения комплекта к компьютеру с соответствующим программным обеспечением для повышения детализации при просмотре кривых титрования, а также для сохранения и распечатывания на принтере кривых титрования.

5.1.2 Основной частью комплекта является прибор для измерения pH (далее — pH-метр), который должен иметь следующие технические характеристики:

- 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 ед. pH;
- пределы основной абсолютной погрешности при измерении pH в комплекте с pH-электродом — ±0,05 ед. pH.

5.1.3 Кроме pH-метра в комплект для титрования должны входить следующие составные части:

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

5.1.3.2 Мешалка магнитная.

5.1.3.3 Электрод стеклянный комбинированный для измерения pH раствора:

- диапазон pH — от 0 до 14 pH ед. pH;
- крутизна водородной характеристики в ее линейной части — минус 57,0 мВ/pH при 20 °С.

5.1.3.4 Насос перистальтический (далее — насос) с блоком питания для продвижения раствора титранта — соляной кислоты.

Примечание — Допускается применение другого типа насоса, например шприцевого.

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

5.1.3.6 Держатель электродной системы с комплектом зажимов.

5.1.3.7 Стаканы пластиковые для титранта с крышкой и гермовводом.

5.1.3.8 Брусочки металлические (якорь) в политетрафторэтиленовой оболочке для перемешивания растворов на магнитной мешалке.

Примечание — Для автоматического объемного потенциометрического кислотно-основного титрования используют прибор типа Титрион-Эксперт-001. Допускается применение других приборов с характеристиками не хуже указанных в 5.1 и с другим способом подачи титранта.

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

5.3 Стаканы химические В-2—150 ТХС по ГОСТ 25336.

Стаканы тарируют на точный объем 100 $см^3$. Для этого чистый сухой стакан ставят на весы (5.1.3.1) и наливают в него (100,0 ± 0,1) г воды (6.5). Делают отметку на стакане по нижнему мениску уровня налитой воды.

5.4 Шкаф сушильный с электронагревом, терморегулятором и регулируемой вентиляцией, обеспечивающий устойчивую температуру нагрева (105 ± 5) °С.

5.5 Мельница металлическая или ступка металлическая.

5.6 Ступка агатовая, яшмовая или корундовая.

5.7 Сито с проволочной тканой сеткой № 008 по ГОСТ 6613.

5.8 Колбы мерные 2—1000—2 или 2а—1000—2 по ГОСТ 1770.

5.9 Пипетки 2—2—50 по ГОСТ 29169.

5.10 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-24/10 по ГОСТ 25336.

6 Требования к реактивам

6.1 Кислота соляная (HCl) концентрированная, плотностью 1,15—1,19 г/$см^3$, по ГОСТ 3118.

6.2 Калий хлористый (KCl) по ГОСТ 4234.

6.3 Гидроксид натрия (NaOH) по ГОСТ 4328.

6.4 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.

6.5 Вода степени чистоты II по ГОСТ Р 52501.

Для приготовления растворов реактивов используют свежеперегнанную, охлажденную до комнатной температуры воду.

Примечание — Реактивы должны иметь квалификацию не ниже ч. д. а.

Допускается применение реактивов по другим нормативным документам и технической документации, в том числе импортных, технические характеристики которых не хуже указанных в настоящем разделе.

7 Отбор проб и приготовление аналитических проб

Пробы продуктов отбирают в соответствии с [1] и нормативными документами и технической документацией, действующей на предприятии.

Кусковой материал грубо измельчают в металлической мельнице или металлической ступке (5.5), сокращают квартованием до 20—25 г. Для приготовления аналитической пробы сокращенную пробу растирают в механической ступке или вручную в ступке (5.6) до прохождения через сетку № 008 (5.7) или до отсутствия крупинок при растирании между пальцами.

Измельченную пробу доводят до воздушно-сухого состояния, для чего ее раскладывают тонким слоем и выдерживают на воздухе при комнатной температуре в течение минимального времени, необходимого для достижения равновесия между влажностью пробы и влажностью окружающей атмосферы.

Перед взятием навески аналитическую пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин.

Подготовку аналитической пробы следует проводить максимально быстро и хранить ее в склянке с притертой пробкой.

8 Подготовка к анализу

8.1 Приготовление растворов реактивов

8.1.1 Раствор соляной кислоты (HCl) с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/дм^3

Раствор готовят одним из перечисленных ниже способов:

- из стандарт-титра соляной кислоты (фиксанала) по [2] в соответствии с указаниями в паспорте на фиксанал;
- концентрированной соляной кислоты (6.1) в соответствии со стандартными процедурами по 2.1 ГОСТ 25794.1—83.

Для приготовления растворов соляной кислоты используют мерные колбы вместимостью 1000 см^3 (5.8).

8.1.2 Раствор гидроксида натрия (NaOH) с молярной концентрацией эквивалента 0,005 моль/дм^3

8.1.2.1 4 г NaOH (6.3) растворяют в воде (6.5) в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 (5.8), раствор доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Устанавливают точную молярную концентрацию раствора гидроксида натрия по 2.2 ГОСТ 25794.1—83 перед каждой серией определений.

Срок хранения раствора — 1 мес.

8.1.2.2 В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 (5.8) наливают 50—100 см^3 воды (6.5). Пипеткой (5.9) отбирают 50 см^3 раствора, приготовленного по 8.1.2.1, и переносят в колбу, доводят раствор водой до метки и тщательно перемешивают. Молярную концентрацию эквивалента полученного раствора гидроксида натрия вычисляют делением точной концентрации раствора, полученного по 8.1.2.1, на фактор разбавления, равный 20.

Используют свежеприготовленный раствор.

8.1.3 Раствор хлористого калия (KCl) с молярной концентрацией эквивалента 3 моль/дм^3 для заполнения электрода (по 5.1.3.3)

224 г KCl (6.2) растворяют в 700—800 см^3 воды (6.5) в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 (5.8). Раствор доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

8.1.4 Растворы для градуировки pH-метра

Используют набор рабочих эталонов 2-го разряда шкалы pH (6.4) с номинальными значениями pH буферных растворов 4,01; 6,86; 9,18; 12,43 ед. pH. Из ампул со стандарт-титрами указанных эталонов готовят ряд градуировочных растворов в соответствии с указаниями в паспортах. Для приготовления растворов используют мерные колбы вместимостью 1000 см^3 (5.8).

8.2 Подготовка аналитической пробы

8.2.1 Из пробы, подготовленной согласно разделу 7, в стаканчики для взвешивания (5.10) одновременно отбирают навески для определения в пробе массовой доли свободного оксида кальция и навески для определения массовой доли аналитической влаги.

8.2.2 Массовую долю влаги, выраженную в процентах, определяют высушиванием 1 г навески пробы в сушильном шкафу (5.4) при температуре (105 ± 5) °С до постоянной массы. За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений влаги, если абсолютное расхождение между ними не превышает 0,2 %.

8.2.3 Рекомендуемая масса навески пробы для определения свободного оксида кальция в зависимости от его предполагаемой массовой доли в исследуемой пробе приведена в таблице 1.

Таблица 1 — Масса навески в зависимости от предполагаемой массовой доли свободного оксида кальция в исследуемой пробе

$CaO_{своб}$, %	Масса навески, г
До 4 включ.	3
Св. 4 до 7 включ.	2
Св. 7 до 12 включ.	1
Св. 12	0,5

Точную массу навески пробы, взятую для анализа, определяют по разности двух взвешиваний стаканчика до и после перенесения навески в стаканы для титрования (5.3).

8.2.4 Все взвешивания проводят с точностью до 0,1 мг.

8.3 Подготовка установки

8.3.1 Собирают установку для автоматического титрования (5.1) и подготавливают ее к работе в соответствии с инструкцией.

8.3.2 Электрод (5.1.3.3) подготавливают в соответствии с инструкцией к нему, устанавливают в держателе (5.1.3.6) и подсоединяют к pH-метру.

8.3.3 Градуируют pH-метр по буферным растворам для градуировки (8.1.4).

8.3.4 Заполняют стаканчик для титранта (5.1.3.7) раствором HCl с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/дм^3 (8.1.1) и подсоединяют с помощью силиконовых трубок (5.1.3.5) к системе подачи титранта в анализируемый раствор в соответствии с инструкцией к прибору.

9 Проведение анализа

9.1 В химический стакан (5.3) наливают 100 см^3 раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,005 моль/дм^3, приготовленный по 8.1.2.2, опускают якорь для перемешивания (5.1.3.8) и включают магнитную мешалку (5.1.3.2).

Скорость перемешивания должна быть постоянной и достаточной для эффективного перемешивания в течение всего испытания.

9.2 В раствор опускают электрод, подготовленный по 8.3.2, и после стабилизации показаний pH-метра записывают значение pH_1 раствора гидроксида натрия.

9.3 Поднимают электрод над стаканом и, не прекращая перемешивания, медленно, не допуская потерь, высыпают навеску пробы (8.2.3) в стакан с раствором.

9.4 Через 10 мин опускают электрод (5.1.3.3) в стакан с полученной суспензией.

9.5 После стабилизации показаний pH-метра записывают значение pH_2 суспензии в стакане.

Разница между pH_2 и pH_1 раствора NaOH должна быть положительной и составлять не менее 0,2 ед. pH

$$(pH_2 - pH_1) \geq 0{,}2.$$

Если эта разница менее 0,2 ед. pH, опыт бракуют и повторяют испытание с большей массой навески.

9.6 Включают режим титрования на pH-метре. Титрование проводят раствором соляной кислоты (8.1.1). Раствор подается в стаканчик с суспензией с помощью насоса (5.1.3.4).

9.7 Титрование проводят медленно, особенно вблизи конечной точки титрования, учитывая, что для стабилизации показаний pH-метра требуется некоторое время. Титрование заканчивают при достижении значения pH_1, измеренного в 9.2.

9.8 Фиксируют объем кислоты, израсходованный на титрование суспензии.

10 Обработка результатов

10.1 Массовую долю свободного оксида кальция в аналитической пробе $CaO^a_{своб}$, %, вычисляют по формуле

$$CaO^a_{своб} = \frac{V \cdot N \cdot 0{,}02804 \cdot 100}{m}, \quad (1)$$

где V — объем раствора HCl, израсходованный на титрование (9.8), см^3;

N — концентрация раствора HCl, моль /дм^3;

0,02804 — масса оксида кальция, соответствующая 1 см^3 раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/дм^3, г;

m — масса навески пробы, г.

10.2 Пересчет массовой доли свободного оксида кальция на сухую массу продукта $CaO^d_{своб}$, %, проводят по формуле

$$CaO^{d}_{своб} = \frac{CaO^{a}_{своб} \cdot 100}{100 - W^{a}}, \quad (2)$$

где W^a — массовая доля влаги в аналитической пробе продукта, определяемая по 8.2.2, %.

10.3 Определение массовой доли свободного оксида кальция проводят параллельно в двух навесках аналитической пробы. За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости *r*, приведенного в таблице 2.

10.4 Вычисление результатов анализа, а также пересчет результатов на сухую массу проводят до второго десятичного знака, окончательные результаты округляют до первого десятичного знака.

11 Прецизионность метода

Прецизионность метода характеризуется повторяемостью и воспроизводимостью полученных результатов.

11.1 Предел повторяемости

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

11.2 Предел воспроизводимости

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

Таблица 2 — Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения массовой доли свободного оксида кальция в продуктах при доверительной вероятности $P = 95$ %

Диапазон массовой доли свободного оксида кальция в продукте, %	Максимально допускаемое расхождение между результатами определения, %, рассчитанными	
	на аналитическое состояние продукта	на сухое состояние продукта
	Предел повторяемости, *r*	Предел воспроизводимости, *R*
От 0,3 до 5,0 включ.	0,3	0,5
Св. 5,0 до 10,0 включ.	0,4	0,8
Св. 10,0	0,5	1,0

12 Контроль качества результатов измерений

Контроль точности результатов анализа, характеризующий качество измерений, проводят в соответствии с указаниями ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Оперативный контроль осуществляют по [3].

Библиография

[1] 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»)

[2] ТУ 2642-001-33813273-97 Стандарт-титры (фиксаналы; нормадозы)

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

УДК 662.62:543.632:006.352 ОКС 75.160.10

Ключевые слова: твердое минеральное топливо, остатки сжигания, свободный оксид кальция, метод

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 17.12.2020. Подписано в печать 11.01.2021. Формат 60 × 84 $^{1}/_{8}$. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,18.
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 sbnfo.ru

gost.e-ecolog.ru