ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 59593— 2021

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Метод определения содержания кадмия

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
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 27 июля 2021 г. № 651-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

© Оформление. ФГБУ «РСТ», 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 содержания кадмия

Solid mineral fuel. Method for determinations of cadmium content

Дата введения — 2022—12—01
С правом досрочного применения

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на лигниты, торф, бурые и каменные угли, антрацит, кокс, брикеты, отходы добычи и обогащения углей, а также на твердые остатки сжигания углей и материалы на их основе (далее — топливо, твердое минеральное топливо) и устанавливает метод определения кадмия в твердом минеральном топливе при его массовой доле более 0,00002 % (0,2 мкг/г) путем разложения золы топлива смесью кислот и определения содержания кадмия в полученном растворе методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией кадмия в графитовой кювете.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9656 Реактивы. Кислота борная. Технические условия

ГОСТ 10484 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 11125 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

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

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

ГОСТ 11305 Торф и продукты его переработки. Методы определения влаги

ГОСТ 17070 Угли. Термины и определения

ГОСТ 17321 Уголь. Обогащение. Термины и определения

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

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

ГОСТ 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

Издание официальное

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

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

ГОСТ Р 54332 Торф. Методы отбора проб

ГОСТ Р 57011 Отходы добычи и обогащения углей. Классификация

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

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 Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 6. Кокс. Подготовка проб для испытаний

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

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте использованы термины по ГОСТ 17070, ГОСТ 17321 и ГОСТ Р 57011.

4 Сущность метода

Сущность метода заключается в озолении твердого минерального топлива при температуре (500 ± 10) °С, последующем растворении золы в смеси концентрированных азотной, соляной и фтороводородной кислот при нагревании в присутствии борной кислоты для связывания ионов фтора. Содержание кадмия в полученном растворе устанавливают при помощи атомно-абсорбционной спектрометрии методом добавок, используя аналитическую линию кадмия 228,8 нм.

5 Средства измерения, приборы и вспомогательное оборудование

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

5.2 Шкаф сушильный с электронагревом, терморегулятором и регулируемой вентиляцией, с максимальной температурой нагрева 350 °С, обеспечивающий устойчивость температуры нагрева в диапазоне 105 °С—110 °С.

5.3 Печь муфельная с максимальной температурой нагрева 900 °С, снабженная вентиляцией, обеспечивающей воздухообмен не менее одного объема камеры в минуту, терморегулятором с программируемым режимом нагрева, поддерживающим устойчивую температуру нагрева (500 ± 10) °С.

5.4 Спектрометр атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией в графитовой кювете, со спектральным диапазоном 190—900 нм, допускающий коррекцию фона по Зееману (далее — спектрометр), составными частями которого являются:

- лампа с полым катодом для определения кадмия;
- полипропиленовые микропробирки с защелкивающимися крышками для автосемплера, вместимостью 1 $см^3$;
- механические дозаторы одноканальные с наконечниками, диапазоном объема дозирования 5—50 мкл и 100—1000 мкл.

Предел допускаемого относительного среднеквадратичного отклонения выходного сигнала спектрометра при вводе контрольного раствора должен составлять не более 5 %.

Примечание — При выборе атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией следует обратить внимание на то, что чувствительность (предел обнаружения) спектрометра должна быть достаточной для определения концентраций кадмия в растворе, соответствующих настоящему стандарту.

5.5 Система разложения проб, предназначенная для пробирок вместимостью 50 $см^3$, с регулируемым обогревом, обеспечивающая устойчивую температуру нагрева 95 °С.

5.6 Пробирки для разложения проб с герметично завинчивающимися крышками из полипропилена или другого термически и химически стойкого полимера, вместимостью 50 $см^3$.

5.7 Чашки выпарительные фарфоровые номер 1 по ГОСТ 9147.

5.8 Цилиндры стеклянные 1-5-2, 1-10-2, 1—25—2, 1-50-2 по ГОСТ 1770 или из полипропилена, имеющие аналогичные параметры.

5.9 Колбы мерные 2-100-2, 2-1000-2 или 2а-100-2, 2а-1000-2 по ГОСТ 1770.

5.10 Пипетка с одной отметкой 2-2-5 по ГОСТ 29169.

5.11 Пипетки градуированные 2-1-2-5 по ГОСТ 29227.

5.12 Воронки В-25—38 ХС, В-36—50 ХС по ГОСТ 25336.

5.13 Эксикатор 1-140 или 1-190 по ГОСТ 25336 без осушающего вещества.

5.14 Промывалки из полипропилена или полиэтилена.

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

Приборы и оборудование необходимо эксплуатировать с соблюдением требований безопасности в условиях, указанных в паспорте или руководстве по эксплуатации, а также в соответствии с указаниями методических рекомендаций [1].

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

6 Реактивы

6.1 Кислота соляная плотностью 1,19 $г/см^3$ по ГОСТ 3118.

6.2 Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125.

6.3 Кислота фтористоводородная плотностью 1,15 $г/см^3$ по ГОСТ 10484.

Примечание — Для хранения фтористоводородной кислоты запрещается использовать стеклянную посуду.

6.4 Кислота борная по ГОСТ 9656.

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

6.6 Стандартный образец состава раствора ионов кадмия высокой чистоты концентрацией 1 $г/дм^3$.

6.7 Аргон газообразный сжатый высокой чистоты по [2].

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

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

7 Подготовка к проведению испытаний

7.1 Подготовка посуды

Перед использованием всю посуду тщательно моют, споласкивают сначала водопроводной водой, а затем 2—3 раза водой по 6.5.

Вымытые и пронумерованные фарфоровые чашки (5.7) прокаливают в муфельной печи (5.3) при температуре не менее 800 °С в течение 2—3 ч, остужают на воздухе 5—7 мин и помещают в эксикатор (5.13) для хранения.

7.2 Приготовление реактивов

Для приготовления растворов используют воду по 6.5.

7.2.1 Приготовление царской водки

Смешивают по объему одну часть азотной кислоты (6.2) и три части соляной кислоты (6.1). Раствор готовят непосредственно перед использованием в необходимом количестве.

7.2.2 Приготовление насыщенного раствора борной кислоты

60 г борной кислоты (6.4) растворяют в 1000 см^3 горячей воды, тщательно перемешивают и оставляют на трое суток. Затем раствор декантацией отделяют от осадка. Раствор хранят в герметично закрытой полимерной емкости при комнатной температуре.

7.2.3 Приготовление раствора азотной кислоты 0,3 % (по объему)

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 (5.9) наливают от 10 до 15 см^3 воды, с помощью пипетки (5.11) добавляют 3 см^3 азотной кислоты (6.2), доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

7.2.4 Приготовление основного стандартного раствора с концентрацией кадмия 0,05 мг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 (5.9) наливают от 10 до 15 см^3 раствора азотной кислоты (7.2.3), с помощью пипетки (5.10) добавляют 5 см^3 раствора ионов кадмия концентрацией 1 г/дм^3 (6.6), доводят раствором азотной кислоты до метки и тщательно перемешивают.

При использовании стандартного образца состава раствора ионов кадмия другой концентрации объем стандартного образца $V_{ГСО}$, см^3, необходимый для приготовления раствора кадмия концентрацией 0,05 мг/см^3, вычисляют по формуле

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

где C — заданная концентрация стандартного раствора кадмия, равная 0,05 мг/см^3;

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

$C_{ГСО}$ — концентрация ионов кадмия в ГСО согласно паспорту, мг/см^3.

Из колбы основной раствор переносят в полимерную емкость подходящей вместимости с плотно закрывающейся крышкой (5.15). Раствор пригоден в течение 3 мес.

7.2.5 Приготовление разбавленного стандартного раствора с концентрацией кадмия 0,005 мг/см^3

В микропробирку вместимостью 1 см^3 (5.4) при помощи дозатора (5.4) помещают 900 мкл раствора азотной кислоты (7.2.3), добавляют 100 мкл основного раствора кадмия (7.2.4), закрывают крышкой и тщательно перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед анализом.

7.2.6 Приготовления раствора для добавок с концентрацией кадмия 0,0001 мг/см^3

В микропробирку вместимостью 1 см^3 (5.4) при помощи дозатора (5.4) помещают 980 мкл раствора азотной кислоты (7.2.3), добавляют 20 мкл разбавленного раствора кадмия (7.2.5), закрывают крышкой и тщательно перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед анализом.

7.3 Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра к измерению

Спектрометр (5.4) подготавливают к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. При работе спектрометра в качестве инертной среды применяют аргон (6.7).

Пример выбора режима работы спектрометра приведен в приложении А.

8 Отбор и подготовка проб

Отбор проб осуществляют по ГОСТ 11304, ГОСТ 23083, ГОСТ 33814, ГОСТ ISO 13909-2, ГОСТ ISO 13909-3, ГОСТ Р 54332, ГОСТ Р 59248, ГОСТ Р 59252, ГОСТ Р 59253, ГОСТ Р 59254, ГОСТ Р 59257, ГОСТ Р ИСО 13909-5, ГОСТ Р ИСО 18283.

Подготовку аналитической пробы проводят по ГОСТ 11303, ГОСТ 23083, ГОСТ Р 59248, ГОСТ Р ИСО 13909-6, ГОСТ Р ИСО 18283 и [3].

Проба должна быть измельчена до прохождения через сито с размером стороны ячейки 212 мкм. Допускается использовать пробу, проходящую через сито с размером стороны ячейки 200 мкм. Измельченная проба должна находиться в воздушно-сухом состоянии, для чего ее раскладывают тонким слоем и выдерживают на воздухе при комнатной температуре в течение минимального времени, необходимого для достижения равновесия между влажностью пробы и влажностью окружающей атмосферы.

До начала определения измельченную воздушно-сухую пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин. Одновременно с навеской пробы для озоления отбирают навеску пробы для определения в ней содержания влаги. Определение массовой доли влаги в аналитической пробе угля, торфа, кокса проводят в соответствии с ГОСТ 11305, ГОСТ 27589, ГОСТ 33503.

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 (5.2) на воздухе при температуре от 105 °С до 110 °С до постоянной массы. Массовую 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 отходов добычи и обогащения углей, а также твердых остатков сжигания допускается проводить в соответствии с иными нормативными и/или техническими документами, действующими на предприятии.

9 Проведение испытания

9.1 Озоление пробы

До начала определения измельченную воздушно-сухую пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин. Подготовленную по 7.1 фарфоровую чашку взвешивают на весах (5.1) и записывают показания с точностью до 0,0001 г. Равномерно распределяют по дну чашки навеску топлива, взятую в количестве, рассчитанном с учетом зольности определенной пробы, и записывают показания с точностью до 0,0001 г.

Примечание — Для определения содержания кадмия масса золы должна составлять 0,2 г для одного измерения. В соответствии с количеством необходимых измерений минимальную массу навески твердого топлива рассчитывают индивидуально.

Чашку с навеской помещают в холодную муфельную печь (5.3), нагревают в течение часа до (500 ± 10) °С и выдерживают при данной температуре не менее 2 ч. Озоление продолжают до постоянства массы чашки с зольным остатком. Окончанием озоления считают расхождение результатов двух последовательных взвешиваний после контрольных прокаливаний менее чем на 0,0010 г. Общее время озоления не должно превышать 18 ч.

Чашку сначала охлаждают на воздухе, затем в эксикаторе (5.13) без осушающего вещества. Для хранения полученную золу переносят в герметичный контейнер.

9.2 Приготовление анализируемого раствора

В сухой полипропиленовой пробирке (5.6) вместимостью 50 см^3 на аналитических весах (5.1) взвешивают (0,200 ± 0,001) г золы, полученной по 9.1, и записывают массу с точностью до 0,0001 г. Отбирают не менее двух навесок золы каждой пробы топлива для проведения параллельных испытаний.

Примечание — Если условия не позволяют взвесить навеску непосредственно в пробирке, то (0,200 ± 0,001) г золы взвешивают в отдельной емкости, после чего переносят в пробирку. Точную массу взятой навески определяют по разнице между массой емкости с навеской и массой емкости после переноса навески в пробирку. Массу навески записывают с точностью до 0,0001 г.

При помощи цилиндров (5.8) приливают 3 $см^3$ царской водки (7.2.1) и 5 $см^3$ фтористоводородной кислоты (6.3), плотно закрывают пробирку завинчивающейся крышкой и аккуратно перемешивают.

Пробирки помещают в предварительно разогретую до 95 °С систему разложения проб (5.5) и выдерживают в течение 2 ч.

Пробирки вынимают и охлаждают на воздухе до комнатной температуры, не открывая крышки.

Затем мерным цилиндром приливают 40 $см^3$ насыщенного раствора борной кислоты (7.2.2), плотно закрывают крышку, перемешивают и помещают в систему разложения проб при той же температуре (95 °С) на 1 ч.

Пробирки вынимают и охлаждают на воздухе до комнатной температуры, не открывая крышки.

Охлажденный раствор навески золы количественно переносят в мерную колбу, вместимостью 100 $см^3$ (5.9), при помощи цилиндра приливают 10 $см^3$ насыщенного раствора борной кислоты и доводят водой (6.5) до метки. Полученный раствор используют для определения содержания кадмия в пробе.

9.3 Приготовление растворов для измерений

9.3.1 Раствор для измерений № 1

В микропробирку (5.4) помещают 1000 мкл анализируемого раствора, полученного по 9.2 (без добавления стандартного раствора).

9.3.2 Растворы для измерений № 2, № 3, № 4

В микропробирки (5.4) при помощи дозатора (5.4) помещают 990, 980, 960 мкл анализируемого раствора (9.2) и 10, 20, 40 мкл раствора для добавок с концентрацией кадмия 0,0001 мг/$см^3$ (7.2.6) соответственно, закрывают крышками и тщательно перемешивают. Увеличение концентрации кадмия в полученных растворах для измерения равно 1, 2 и 4 мкг/$дм^3$ соответственно.

Приготовление растворов для измерений представлено в таблице 1.

Таблица 1 — Приготовление анализируемых растворов

№ раствора	Объем раствора для добавок с концентрацией кадмия 0,0001 мг/$см^3$, мкл	Величина, на которую увеличивается концентрация кадмия в растворе для измерений после добавления стандартного раствора кадмия[1)], мкг/$дм^3$
1	0	0
2	10	1
3	20	2
4	40	4
[1)] Каждый раствор содержит суммарное количество кадмия, внесенного с аликвотой стандартного раствора и содержащегося в анализируемом растворе.		

Примечание — Уменьшение объема анализируемого раствора в каждой пробирке на 10, 20, 40 мкл, связанное с добавкой стандартного раствора кадмия, не вносит значимой ошибки в определение, и его можно не учитывать.

9.4 Определение кадмия в растворах для измерений

В графитовую кювету спектрометра (5.4) последовательно вводят растворы для измерений, приготовленные по 9.3, проводят измерительный цикл и регистрируют значения аналитических сигналов. Проводят не менее трех измерений сигнала для каждого раствора и, используя программное обеспечение к спектрометру, рассчитывают их среднеарифметическое значение. На основании полученных значений строят график в координатах: концентрация добавки кадмия в растворе (мкг/$дм^3$) (ось абсцисс) — измеренное значение аналитического сигнала (ось ординат). Получают уравнение прямой линии $y = ax + b$, рассчитанное методом наименьших квадратов; степень аппроксимации прямой должна быть не менее 0,98. Принимая значение функции аналитического сигнала для раствора

№ 1 (без добавки) равной нулю ($y = 0$), находят содержание кадмия ρ мкг/дм^3, в анализируемом растворе. Подробный порядок расчета приведен в приложении Б.

10 Обработка результатов

10.1 Зольность воздушно-сухой пробы твердого минерального топлива при 500 °С A^a_{500}, %, вычисляют по формуле

$$A^a_{500} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100, \quad (2)$$

где m_3 — масса чашки с золой, г;

m_1 — масса пустой чашки, г;

m_2 — масса чашки с навеской топлива, г.

10.2 Содержание кадмия в золе топлива Cd_A, мкг/г, вычисляют по формуле

$$Cd_A = \frac{\rho \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (3)$$

где ρ — концентрация кадмия в анализируемом растворе, рассчитанная по графику, мкг/дм^3;

V — объем мерной колбы с рабочим раствором (9.2), см^3;

1000 — коэффициент согласования размерности единиц объема;

m — масса золы (9.2), г.

Примечание — Массовая доля кадмия в золе топлива, выраженная в процентах, равна массовой доле кадмия в микрограммах на грамм, умноженной на 10^{-4}.

10.3 Содержание кадмия в воздушно-сухой пробе топлива Cd^a, мкг/г, вычисляют по формуле

$$Cd^d = \frac{Cd_A \cdot A^a_{500}}{100}. \quad (4)$$

Примечание — Чтобы массовую долю кадмия в сухом топливе выразить в процентах, надо массовую долю в микрограммах на грамм умножить на 10^{-4}.

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

Если абсолютное расхождение между результатами двух параллельных определений, полученных в условиях повторяемости, не превышает значения предела повторяемости, то за окончательный результат определения принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

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

10.4 Окончательное значение массовой доли кадмия в сухом топливе округляют до 0,01 мкг/г.

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, вычисленного по формуле

$$r = 0{,}16 \cdot \bar{x}, \quad (5)$$

где $\bar{x}$ — среднеарифметическое значение результатов определения кадмия, полученных в одной лаборатории, мкг/г.

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, вычисленного по формуле

$$R = 0{,}22 \cdot \bar{y}, \tag{6}$$

где $\bar{y}$ — среднеарифметическое значение результатов определения кадмия, полученных в разных лабораториях, мкг/г.

12 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

а) идентификацию анализируемой пробы;

б) ссылку на настоящий стандарт;

в) дату приготовления анализируемых растворов и проведения измерений на спектрометре;

г) результаты испытания, методы их расчета с указанием, к какому состоянию топлива они относятся;

д) зольность топлива при 500 °С, если результаты представлены на сухое состояние топлива;

е) характеристики спектрометра, графитовой кюветы, температурной программы и тип спектральной лампы, используемых при анализе.

13 Контроль точности результатов измерений

13.1 Общие положения

Контроль точности результатов измерений предусматривает следующие виды контроля:

- контроль погрешности результатов измерений по 13.2;
- контроль стабильности результатов измерений по 13.3.

13.2 Контроль погрешности результатов измерений

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

Стандартный образец для контроля анализируют в точном соответствии с процедурой, установленной в разделе 9, а затем обрабатывают результаты измерений, проверяют их приемлемость и устанавливают окончательный результат измерений Cd_K^d, мкг/г, согласно разделу 10. Результаты контроля признают удовлетворительными при выполнении условия

$$|Cd_K^d - C_0| \le CD_{0{,}95}, \tag{7}$$

где C_0 — опорное (аттестованное) значение массовой доли кадмия в образце для контроля, мкг/г;

$CD_{0.95}$ — критическая разность для вероятности 0,95, мкг/г, вычисляемая по формуле

$$CD_{0{,}95} = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}, \tag{8}$$

где R и r — предел воспроизводимости и предел повторяемости соответственно, определяемые по разделу 11, мкг/г.

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

При отсутствии стандартных образцов или их ограниченного количества в качестве средств контроля могут быть использованы рабочие пробы стабильного состава или стандартный образец предприятия (СОП).

13.3 Контроль стабильности результатов измерений

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

Контроль стабильности результатов измерений рекомендуется проводить с использованием контрольных карт в соответствии с [4], 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 А
(справочное)

Подбор режима работы атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией

А.1 Условия определения

Рекомендуемые условия определения кадмия (температурно-временны́е программы) при работе на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией в графитовой кювете на примере прибора МГА-1000 приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 — Рекомендуемая температурно-временна́я программа определения кадмия при работе на МГА-1000

Этап	Тип нагрева	Температура, °С	Длительность, с	Внутренний аргон
Сушка	1	120	45	Малый
Пиролиз	1	700	30	Малый
Оценка нуля	1	700	6	Выключен
Атомизация	2	1200	2	Выключен
Очистка	2	2500	2	Малый
Пауза	Выключен	—	60	Малый

А.2 Проведение отжига графитовой кюветы

Приступая к работе, следует провести отжиг графитовой кюветы, т. е. осуществить измерительный цикл при выбранных условиях определения элемента без ввода пробы. Это необходимо для того, чтобы убедиться в отсутствии загрязнения кюветы определяемым элементом и при наличии загрязнения устранить его.

При работе на МГА-1000 (5.3) процедуру отжига проводят до тех пор, пока значение регистрируемого интегрального аналитического сигнала абсорбции не опустится ниже 0,002. Если серией из 5—7 отжигов не удается добиться снижения аналитического сигнала до требуемого уровня, то необходимо заменить кювету.

Отжиг необходимо проводить также в следующих случаях:

- при использовании новой графитовой кюветы;
- если при проведении измерений имел место перерыв продолжительностью более 10—15 мин;
- при переходе от проб с высоким содержанием к пробам с более низким содержанием кадмия.

Приложение Б
(обязательное)

Подробный алгоритм расчета содержания кадмия в анализируемом растворе без добавки (ρ)

Пример рабочего графика для определения содержания кадмия (9.4) приведен на рисунке Б.1.

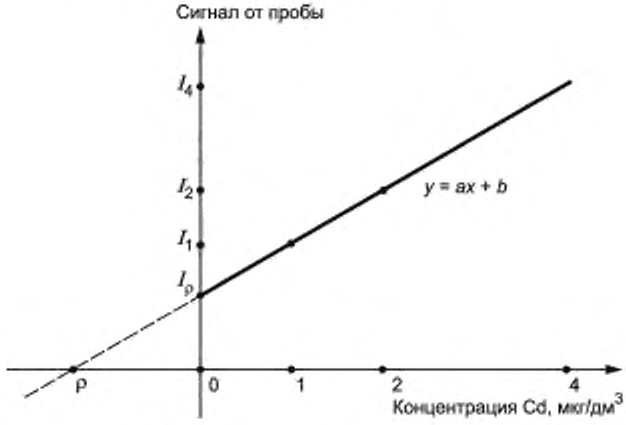

Рисунок Б.1 — Рабочий график для определения содержания кадмия

Расчет с помощью графика

Пользуясь уравнением прямой, построенной по полученным точкам (см. 9.4), и принимая значение аналитического сигнала от анализируемого раствора без добавки равным нулю, находят содержание кадмия в анализируемом растворе без добавки (ρ) в мкг/дм^3.

Уравнение линейной зависимости сигнала от концентрации кадмия в растворе имеет общий вид

$$y = ax + b, \qquad (Б.1)$$

где y — значение аналитического сигнала как функция концентрации растворов;

x — аргумент уравнения (значения концентраций растворов);

a — коэффициент при концентрации растворов, отражающий угол наклона прямой к оси абсцисс;

b — свободный член уравнения, равный отрезку на оси ординат в точке пересечения оси ординат с прямой.

Теоретически сигнал от раствора без атомов кадмия должен быть равен 0, т. е., если $x = 0$, то $y = 0$ при $b = 0$.

Если $b \neq 0$, значит в растворе без добавки стандартного раствора имеется кадмий, который содержался в пробе.

При $y = 0$, $x = \left|\frac{b}{a}\right|$, мкг/дм^3.

Величина $\left|\frac{b}{a}\right|$ равна искомой концентрации кадмия в анализируемом растворе, входящей в формулу (3).

Библиография

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

[2] ТУ 6-21-12-94 Аргон высокой чистоты. Технические условия

[3] Методические указания по отбору проб и расчету компонентного состава золошлаковых отходов тепловых электростанций и котельных (утверждены приказом РАО «ЕЭС России» от 14 апреля 2008 г.)

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

УДК 662.6:543.812:006.354 ОКС 75.160.10

Ключевые слова: топливо твердое минеральное, кадмий, метод испытания

Редактор *Н.А. Аргунова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 27.07.2021. Подписано в печать 29.07.2021. Формат 60×84¼. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л 1,86. Уч.-изд. л 1.76.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «РСТ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru