ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 70210— 2022

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Методы определения выхода гуминовых кислот

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2022

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 «Твердое минеральное топливо»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 июля 2022 г. № 602-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», 2022

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 2
4 Общие положения 3
5 Определение выхода общих гуминовых кислот 3
6 Определение выхода свободных гуминовых кислот 7
7 Обработка результатов 9
8 Прецизионность 9
9 Протокол испытаний 10
10 Контроль погрешности результатов измерений 10
Библиография 11

Введение

Выход гуминовых кислот — показатель, который определяют для общей химико-генетической оценки вещественного состава углей, для характеристики бурых углей, для оценки степени окисленности каменных углей и для оценки углей как сырья для производства углещелочных реагентов, гуминовых удобрений и препаратов.

По химической природе гуминовые кислоты представляют собой смесь веществ, обладающих свойствами кислот за счет присутствия в их структуре кислотных функциональных групп (карбоксильных групп $COOH^-$ и фенольных гидроксильных групп OH^-). Как типичные кислоты, гуминовые кислоты при взаимодействии с основаниями образуют соли — гуматы, из которых только гуматы калия, натрия и аммония растворимы в воде.

Гуминовые кислоты объединены в отдельную группу веществ на основании их общего свойства — способности растворяться в растворах щелочей и выпадать в осадок при подкислении этих растворов. В одной части функциональных групп гуминовых кислот углей водород не замещен на катион, т. е. находится в H^+-форме; такие гуминовые кислоты относят к свободным. В другой части функциональных групп водород замещен в основном на ионы кальция, магния, бария, алюминия (Me) с образованием нерастворимых солей — гуматов. Сумму свободных гуминовых кислот и гуматов называют общими гуминовыми кислотами. Метод определения гуминовых кислот основан на их способности к обмену катионами. При обработке углей растворами щелочей происходит замещение протона H^+ свободных функциональных групп на ионы Na^+ или K^+ и одновременно обмен катионов в гуматах на Na^+ или K^+. По мере образования гуматы калия и натрия переходят в раствор. Это медленный процесс, который протекает до состояния равновесия в системе:

$$ГумMe + mNa^+ \rightleftarrows ГумNa_m + Me^{+m}.$$

Для ускорения обмена катионов в качестве экстрагента используют щелочной раствор пирофосфата натрия ($Na_4P_2O_7$). В результате реакции обмена образуются нерастворимые в воде и щелочи пирофосфаты, и реакция становится необратимой.

Определение выхода гуминовых кислот методом щелочной экстракции относится к числу трудновоспроизводимых определений, результаты которого в значительной степени зависят от степени измельчения пробы, условий экстрагирования и осаждения (концентрации растворов, продолжительности обработки пробы щелочными растворами, температуры и продолжительности нагревания). Для достижения указанной в стандарте воспроизводимости результатов важно строго соблюдать процедуры и условия проведения испытаний, установленные настоящим стандартом.

Гармонизация настоящего метода с действующим международным стандартом ISO 5073:2021 «Угли бурые и лигниты. Определение содержания гуминовых кислот» нецелесообразна. Отличия в условиях определения, регламентированных в международном и национальном стандартах, настолько существенны, что это делает методы неальтернативными и не позволяет сравнивать результаты определений, полученные этими методами [1]. Гармонизация с международным стандартом привела бы к потере базы данных по гуминовым кислотам в бурых углях Российской Федерации, накопленной в течение многих лет.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Методы определения выхода гуминовых кислот

Solid mineral fuel. Methods for determination of the yield of humic acids

Дата введения — 2022—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на лигниты, угли бурые и окисленные каменные (далее — топливо) и устанавливает гравиметрические методы определения выхода общих гуминовых кислот и выхода свободных гуминовых кислот во всем диапазоне их значений.

Примечание — Допускается применение настоящего стандарта для определения выхода гуминовых кислот из неокисленных каменных углей.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.0.004 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 342 Реактивы. Натрий дифосфат 10-водный. Технические условия

ГОСТ 450 Кальций хлористый технический. Технические условия

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 3306 Сетки с квадратными ячейками из стальной рифленой проволоки. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4517—2016 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе

ГОСТ 5789 Реактивы. Толуол. Технические условия

ГОСТ 6613 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10969—91 (ИСО 975—85, ИСО 1017—85) Угли бурые и лигниты. Методы определения выхода толуольного экстракта и содержания в нем растворимых в ацетоне веществ (смолистые вещества)

Издание официальное

ГОСТ 11014—2001 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренные методы определения влаги

ГОСТ 12026 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 17070 Угли. Термины и определения

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

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

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

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

ГОСТ Р 52911—2020 Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги

ГОСТ Р 55661 (ИСО 1171:2010) Топливо твердое минеральное. Определение зольности

ГОСТ Р 58144 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 58973 Оценка соответствия. Правила к оформлению протоколов испытаний

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 18283 Уголь каменный и кокс. Ручной отбор проб

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

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 17070, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **свободные гуминовые кислоты:** Гуминовые кислоты, извлекаемые из топлива обработкой раствором гидроксида натрия при нагревании с последующим осаждением их минеральной кислотой.

3.2 **общие гуминовые кислоты:** Сумма свободных гуминовых кислот и солей гуминовых кислот (гуматов), извлекаемых из топлива последовательной обработкой щелочным раствором пирофосфата натрия при встряхивании и раствором гидроксида натрия при нагревании с последующим осаждением их минеральной кислотой.

4 Общие положения

4.1 Требования к условиям измерений

При проведении испытаний температура и влажность воздуха в лаборатории, атмосферное давление, напряжение и частота переменного тока в сети электропитания должны соответствовать условиям, указанным в инструкциях по эксплуатации используемого оборудования.

4.2 Требования безопасности

Помещения, в которых проводят подготовку проб и испытания, должны быть оборудованы помимо обычных коммуникаций (вода, электроэнергия, канализация) приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021, средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009, средствами индивидуальной защиты и оказания первой помощи согласно методическим рекомендациям [2] и соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.005.

При выполнении испытаний необходимо соблюдать следующие требования безопасности:

- использовать средства индивидуальной защиты (маски, респираторы, защитные очки, перчатки) при работе с вредными веществами (угольная пыль, кислоты, щелочи, органические растворители);
- приготовление реактивов и испытания проводить в вытяжном шкафу;
- при работе с легко воспламеняющимися реактивами соблюдать правила пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004. В настоящих методах используют толуол, который также является токсичным при вдыхании, попадании внутрь и на кожу;
- соблюдать правила электробезопасности при работе с электрооборудованием согласно ГОСТ 12.1.019;
- при проведении испытаний необходимо следовать указаниям руководств по эксплуатации конкретного оборудования, а также методическим рекомендациям [2].

4.3 Требования к квалификации операторов

Необходимо проводить обучение персонала правилам безопасной работы и периодический контроль знаний и соблюдения этих правил в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

К выполнению испытаний допускаются только лица, прошедшие вышеуказанное обучение, имеющие высшее или профессиональное образование, опыт работы в химической лаборатории, ознакомленные с правилами эксплуатации применяемого оборудования.

5 Определение выхода общих гуминовых кислот

5.1 Сущность метода

Сущность метода заключается в экстрагировании гуминовых кислот из аналитических проб углей последовательной обработкой их сначала щелочным раствором пирофосфата (дифосфата) натрия, а затем при нагревании раствором гидроксида натрия, осаждении гуминовых кислот из полученного раствора избытком минеральной кислоты, отделении осадка, высушивании его при (90 ± 5) °С, озолении при (600 ± 25) °С и вычислении выхода общих гуминовых кислот в процентах по разности масс сухих гуминовых кислот и золы гуминовых кислот.

Примечание — Если в исследуемых пробах топлива ожидается выход битумов более 3 %, то до извлечения гуминовых кислот битумы экстрагируют из проб толуолом в соответствии с ГОСТ 10969—91, раздел 1.

5.2 Оборудование и средства измерения

5.2.1 Экстракционный аппарат для выделения битумов по ГОСТ 10969—91. Экстракционный аппарат включает следующие составные части:

5.2.1.1 Колба коническая вместимостью 500 $см^3$ из стекла ТХС со шлифом 40/38 по ГОСТ 25336.

5.2.1.2 Холодильник типа ХСВ из стекла ХС со шлифом, соответствующим шлифу конической колбы (5.2.1.1), и минимальной длиной 400 мм по ГОСТ 25336.

5.2.1.3 Баня песчаная или другое устройство для нагревания.

5.2.1.4 Каркас сетчатый, в который помещают бумажную гильзу с пробой.

5.2.2 Шкаф сушильный с максимальной температурой нагрева 350 °С, с естественной или принудительной вентиляцией, обеспечивающий устойчивые температуры нагрева во всем диапазоне применяемых температур.

5.2.3 Колбы конические плоскодонные вместимостью 250, 500 и 1000 $см^3$ из стекла ТХС по ГОСТ 25336.

5.2.4 Цилиндры мерные стеклянные различной вместимости исполнения 1 (с носиком) по ГОСТ 1770 или из полипропилена, имеющие аналогичные параметры.

5.2.5 Центрифуга лабораторная, обеспечивающая минимальную скорость вращения $\omega = 210\ с^{-1}$, в комплекте с пробирками для центрифугирования (далее — пробирки) вместимостью не менее 100 $см^3$.

Примечание — Частота вращения центрифуги должна быть такой, чтобы обеспечить полное отделение осадков от растворов.

5.2.6 Аппарат для механического встряхивания (встряхиватель).

5.2.7 Печь муфельная с максимальной температурой нагрева не менее 900 °С, с естественной или принудительной вентиляцией, обеспечивающей воздухообмен 5—10 объемов камеры в минуту, оборудованная терморегулятором с программируемым режимом нагрева, обеспечивающим устойчивые температуры нагрева во всех диапазонах применяемых температур.

5.2.8 Весы класса точности I с ценой деления шкалы 0,0001 г по ГОСТ OIML R 76-1.

5.2.9 Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336 типа СВ подходящего размера для взятия навесок и типа СН с размерами, достаточными для размещения фильтра с осадком.

5.2.10 Стаканы высокие из стекла ТХС исполнения 1 (с носиком) вместимостью 250 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 25336.

5.2.11 Колба мерная с одной отметкой, класса точности 2, вместимостью 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770.

5.2.12 Пипетка с одной отметкой, класса точности 2, номинальной вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 29169.

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

5.2.14 Эксикатор по ГОСТ 25336.

5.2.15 Баня водяная любой конструкции.

5.2.16 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

5.2.17 Сита лабораторные, изготовленные из сеток с размерами стороны ячеек:

- 0,2 мм (№ 02) и 1 мм (№ 1) — по ГОСТ 6613;
- 5 мм (№ 5) и 10 мм (№ 10) — по ГОСТ 3306.

5.2.18 Металлический противень подходящего размера.

5.2.19 Средства измерений должны быть утвержденного типа и поверены в установленном порядке, испытательное оборудование должно быть аттестовано в установленном порядке.

Примечание — Допускается применение оборудования по другим нормативным документам и технической документации, в том числе импортного, если полученные с их использованием результаты соответствуют требованиям раздела 8.

5.3 Реактивы и материалы

5.3.1 Вода дистиллированная (далее — вода) по ГОСТ Р 58144.

5.3.2 Толуол плотностью 0,867 $г/см^3$, ч.д.а. по ГОСТ 5789.

5.3.3 Кальция хлорид высший или 1-й сорт по ГОСТ 450.

5.3.4 Кислота соляная (HCl) концентрированная х.ч. или ч.д.а. по ГОСТ 3118, плотностью 1,17 $г/см^3$.

5.3.5 Натрия гидроксид (NaOH) х.ч. или ч.д.а. по ГОСТ 4328.

5.3.6 Натрия дифосфат 10-водный ($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) ч.д.а. по ГОСТ 342.

5.3.7 Бумага фильтровальная ФС-I, ФС-III, ФМ-I по ГОСТ 12026 или фильтры белая лента, синяя лента [3].

Примечание — Допускается применение реактивов по другим нормативным документам и технической документации, в том числе импортных, если полученные с их использованием результаты соответствуют требованиям раздела 8.

5.4 Отбор проб

Отбор проб топлива осуществляют по ГОСТ 33814, ГОСТ ISO 13909-2, ГОСТ ISO 13909-3, ГОСТ Р 59248, ГОСТ Р 59252, ГОСТ Р 59253, ГОСТ Р 59254, ГОСТ Р ИСО 18283 или ГОСТ Р 59257.

5.5 Подготовка к испытанию

5.5.1 Подготовка проб

5.5.1.1 Если в исследуемой пробе топлива ожидаемый выход битумов превышает 3 %, то из отобранной пробы топлива сначала приготавливают лабораторную пробу по ГОСТ Р 59248, ГОСТ Р ИСО 18283 или ГОСТ ISO 13909-4 с размером частиц менее 1 мм таким образом, чтобы содержание класса менее 0,2 мм в лабораторной пробе не превышало 50 %. В противном случае пробу бракуют. Проверку правильности приготовления лабораторной пробы проводят с использованием сит с сетками № 02 и № 1 (5.2.17).

Подготовленную таким образом лабораторную пробу доводят до воздушно-сухого состояния, для чего ее распределяют ровным слоем и выдерживают на воздухе в течение минимального промежутка времени, необходимого для достижения приблизительного равновесия между влагой пробы и влажностью атмосферы в лаборатории.

После тщательного перемешивания из воздушно-сухой лабораторной пробы отбирают навеску массой 10—15 г, взвешенную с точностью до 0,001 г. Навеску помещают в экстракционный аппарат (5.2.1) и проводят экстракцию битумов толуолом, подготовленным по 5.5.2.3, в соответствии с ГОСТ 10969—91, подраздел 1.7.

Одновременно с навеской для экстракции битумов из воздушно-сухой лабораторной пробы отбирают отдельные навески для определения массовой доли влаги по ГОСТ Р 52911—2020, пункт 8.1.2 или 8.1.3, или по ГОСТ 11014—2001, подраздел 6.2, и зольности по ГОСТ Р 55661.

Топливо после экстракции битумов высушивают на воздухе, измельчают до размера частиц менее 0,2 мм (аналитическая проба) и доводят до воздушно-сухого состояния, как описано выше.

Из полученной таким образом воздушно-сухой аналитической пробы, предназначенной для определения выхода гуминовых кислот, отбирают отдельные навески для определения массовой доли влаги по ГОСТ 33503 или ГОСТ 11014—2001 и зольности по ГОСТ Р 55661.

Примечание — При определении выхода гуминовых кислот из пробы, подвергнутой экстракции толуолом, для вычисления выхода гуминовых кислот из исходного топлива учитывают выход толуольного экстракта, рассчитанный по ГОСТ 10969—91, подраздел 1.8.

5.5.1.2 Если в исследуемой пробе топлива ожидаемый выход битумов не превышает 3 %, допускается из исходной пробы сразу приготовить аналитическую пробу с размером частиц менее 0,2 мм, не проводя экстракцию битумов.

Аналитическую пробу топлива приготавливают по ГОСТ Р 59248, ГОСТ Р ИСО 18283 или ГОСТ ISO 13909-4 и доводят ее до воздушно-сухого состояния, как описано выше.

Перед взятием навесок для проведения испытания аналитическую пробу тщательно перемешивают в течение не менее 1 мин, желательно механическим способом. В течение короткого промежутка времени из той же аналитической пробы отбирают отдельные навески для определения массовой доли влаги по ГОСТ 33503 или ГОСТ 11014—2001, подраздел 6.3, и зольности по ГОСТ Р 55661.

5.5.2 Подготовка реактивов, посуды и других материалов

5.5.2.1 Из фильтровальной бумаги ФМ-I (5.3.7) изготавливают экстракционную гильзу диаметром 30 мм, длиной 90 мм и помещают ее в сетчатый каркас (5.2.1.4).

5.5.2.2 Хлорид кальция ($CaCl_2$) прокаленный с размером частиц от 5 до 10 мм

Хлорид кальция (5.3.3) помещают на металлический противень (5.2.18) и для удаления кристаллогидратной воды выдерживают в муфельной печи (5.2.7) при температуре (600 ± 10) °С в течение 2—3 ч. Затем хлорид кальция остужают, дробят вручную и просеивают, используя комплект сит № 5 и № 10 (5.2.17). Куски, оставшиеся на сетке № 5, пересыпают в закрывающуюся емкость и хранят в эксикаторе (5.2.14).

5.5.2.3 Толуол (5.3.2) высушивают хлоридом кальция, для чего помещают необходимое количество толуола в коническую колбу, опускают туда несколько кусочков хлорида кальция, подготовленного по 5.5.2.2. Колбу закрывают и оставляют до полного поглощения хлоридом кальция влаги толуола.

5.5.2.4 Гидроксид натрия (NaOH), 1 %-ный раствор

NaOH, 10 г (5.3.5), растворяют в 990 $см^3$ свежеприготовленной воды (5.3.1). Раствор хранят в банке из полипропилена с плотно закрывающейся крышкой.

5.5.2.5 Щелочной раствор дифосфата натрия (пирофосфата натрия)

$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$, 44,6 г (5.3.6), и NaOH, 4 г (5.3.5), растворяют в 1000 $см^3$ воды (5.3.1). Раствор хранят в банке из полипропилена с плотно закрывающейся крышкой.

5.5.2.6 Соляная кислота (HCl), 5 %-ный раствор

В термостойкий химический стакан вместимостью 1000 $см^3$ (5.2.10) наливают 600—700 $см^3$ воды (5.3.1) и помещают его в водяную баню с водопроводной водой. Небольшими порциями осторожно, при перемешивании, не допуская перегрева раствора, приливают в воду 128 $см^3$ HCl (5.3.4). Объем кислоты и воды отмеряют цилиндрами (5.2.4).

Когда раствор остынет, доливают воду до объема раствора 1000 $см^3$, перемешивают стеклянной палочкой и переливают в банку из полипропилена с плотно закрывающейся крышкой.

Примечание — Если плотность концентрированного раствора HCl отлична от 1,17 $г/см^3$, то объем такого раствора, необходимый для приготовления 1000 $см^3$ 5 %-ного раствора HCl, рассчитывают по формуле (1) ГОСТ 4517—2016, пункт 4.89.

5.5.2.7 Стаканчики для взвешивания (5.2.9) маркируют, сушат в сушильном шкафу при температуре (90 ± 5) °С, охлаждают и хранят в эксикаторе. Перед использованием стаканчики взвешивают с точностью до 0,0001 г.

5.5.2.8 Фильтры из фильтровальной бумаги ФС-I (или белая лента) (5.3.7), помещенные в стаканчики для взвешивания (5.2.9), сушат в сушильном шкафу (5.2.2) до постоянной массы при температуре (90 ± 5) °С. Хранят в эксикаторе (5.2.14). Перед использованием фильтры снова взвешивают с точностью до 0,0001 г.

5.5.2.9 Фарфоровые тигли (5.2.13) прокаливают в муфельной печи (5.2.7) при температуре (600 ± 25) °С в течение 1—2 ч, а затем охлаждают. Тигли хранят в эксикаторе и перед использованием взвешивают с точностью до 0,0001 г.

Все взвешивания проводят на весах по 5.2.8.

5.6 Проведение испытания

5.6.1 Экстракция гуминовых кислот

5.6.1.1 В стаканчик для взвешивания типа СВ, подготовленный по 5.5.2.7, отбирают навеску аналитической пробы топлива, подготовленной по 5.5.1.1 или 5.5.1.2, массой от 1 до 2 г. Массу навески выбирают в зависимости от ожидаемого выхода гуминовых кислот из топлива в пересчете на его сухое беззольное состояние. Стаканчик с навеской взвешивают с точностью до 0,0001 г.

5.6.1.2 Навеску топлива переносят в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ (колба А) (5.2.3). Пустой стаканчик снова взвешивают с той же точностью. Окончательную массу навески устанавливают по разности массы стаканчика до и после перенесения топлива в коническую колбу.

Примечание — Если размеры колбы и конструкция весов позволяют, допускается взвешивать навеску непосредственно в конической колбе А.

5.6.1.3 В колбу А с навеской топлива приливают из цилиндра 100 $см^3$ щелочного раствора дифосфата натрия (5.5.2.5), закрывают колбу пробкой и перемешивают ее содержимое в течение 1 ч на механическом встряхивателе (5.2.6).

5.6.1.4 Полученную суспензию переносят в пробирку из комплекта центрифуги (5.2.5) и центрифугируют в течение 15 мин при $\omega \geq 210\ с^{-1}$.

5.6.1.5 Раствор над осадком (фугат) декантируют в коническую колбу вместимостью 1000 $см^3$ (колба Б) (5.2.3).

5.6.1.6 В пробирку с осадком из цилиндра наливают 100 $см^3$ 1 %-ного раствора NaOH (5.5.2.4). Содержимое пробирки тщательно перемешивают и полученную суспензию вновь центрифугируют, соблюдая условия центрифугирования по 5.6.1.4. Фугат декантируют в колбу Б. Процедуру промывки осадка раствором NaOH повторяют еще раз, так же декантируя фугат в колбу Б.

Примечание — Допускается для центрифугирования суспензии по 5.6.1.4 использовать две пробирки. В этом случае суспензию распределяют равномерно между ними и после декантации фугатов для промывки осадков по 5.6.1.6 в каждую пробирку приливают 50 $см^3$ 1 %-ного раствора гидроксида натрия.

5.6.1.7 Осадок, полученный по 5.6.1.6, из пробирки количественно переносят в колбу А. Туда же приливают из цилиндра 100 $см^3$ 1 %-ного раствора NaOH (5.5.2.4), используя часть раствора для обмывания внутренних стенок пробирки (пробирок). Колбу А помещают в кипящую водяную баню (5.2.15) на 2 ч, накрыв колбу воронкой.

5.6.1.8 После охлаждения содержимое колбы А переносят в пробирку из комплекта центрифуги (5.2.5) и центрифугируют в течение 15 мин при $\omega \geq 210\ с^{-1}$. Раствор над осадком декантируют в колбу Б.

5.6.1.9 В пробирку с осадком приливают из цилиндра 100 см^3 1 %-ного раствора NaOH (5.5.2.4), используя часть раствора для обмывания внутренних стенок колбы А и перенося смывы в ту же пробирку. Содержимое пробирки тщательно перемешивают и полученную суспензию центрифугируют, соблюдая условия центрифугирования по 5.6.1.8. Фугат декантируют в колбу Б. Процедуру промывания осадка в пробирке раствором NaOH повторяют еще раз, декантируя фугат в колбу Б.

5.6.1.10 Содержимое колбы Б фильтруют через фильтр ФС-III (или белая лента) (5.3.7) в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 (5.2.11), доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Примечание — Экстракция гуминовых кислот должна быть закончена в течение 7 ч. Дальнейшие операции могут быть проведены в следующий рабочий день. Пробы при этом хранят в помещении лаборатории в условиях ее микроклимата.

5.6.2 Осаждение гуминовых кислот

5.6.2.1 Из мерной колбы отбирают пипеткой (5.2.12) 100 см^3 раствора, переносят в стакан вместимостью 250 см^3 (5.2.10) и приливают туда из цилиндра 60 см^3 раствора соляной кислоты (5.5.2.6). Раствор в стакане перемешивают и оставляют на 30—40 мин для осаждения гуминовых кислот.

5.6.2.2 Содержимое стакана, полученное по 5.6.2.1, фильтруют в коническую колбу вместимостью 500 см^3 (колба В) через взвешенный фильтр, подготовленный по 5.5.2.8. Осадок на фильтре промывают несколькими порциями воды (5.3.1), собирая промывные воды в ту же колбу В. Промывание проводят до начала пептизации гуминовых кислот, которую определяют по появлению слабой желтой окраски фильтрата.

5.6.2.3 К фильтрату в колбе В из цилиндра добавляют 5 см^3 раствора соляной кислоты (5.5.2.6) для дополнительного осаждения гуминовых кислот. Содержимое колбы перемешивают и фильтруют в коническую колбу Г через тот же фильтр с осадком, полученным по 5.6.2.2. Обмывают внутренние стенки колбы В несколькими порциями воды, перенося смывы на тот же фильтр.

5.6.2.4 Стаканчик для взвешивания типа СН подходящих размеров, подготовленный по 5.5.2.7, взвешивают с точностью до 0,0001 г и переносят в него фильтр с осадком, полученным по 5.6.2.3, избегая потерь осадка и разрыва фильтра. Открытый стаканчик и крышку помещают в сушильный шкаф (5.2.2), где выдерживают при температуре (90 ± 5) °С в течение 1 ч. Закрывают стаканчик крышкой, вынимают из сушильного шкафа, охлаждают сначала в течение 5 мин на воздухе, а затем в эксикаторе с осушителем и взвешивают с точностью до 0,0001 г.

Контрольные высушивания продолжительностью 30 мин с охлаждением и взвешиванием по описанной выше процедуре проводят до тех пор, пока разность масс при двух последовательных взвешиваниях будет не более 0,001 г. Вычитая из конечного (минимального) результата взвешивания массы стаканчика и фильтра, определяют массу сухих гуминовых кислот.

5.6.2.5 Фильтр с осадком осторожно переносят во взвешенный фарфоровый тигель, подготовленный по 5.5.2.9. Помещают тигель в муфельную печь, нагретую до температуры (600 ± 25) °С, сначала в зону низкой температуры у переднего края пода печи, потом медленно (с паузами в несколько минут) продвигают тигель в середину камеры. Убедившись, что воспламенения и уноса содержимого тигля не происходит, закрывают дверцу печи и выдерживают тигель в течение 1—2 ч при температуре (600 ± 25) °С.

5.6.2.6 Тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают сначала в течение 5 мин на воздухе, а затем в эксикаторе с осушителем и взвешивают с точностью до 0,0001 г. Контрольные прокаливания при той же температуре в течение 15 мин с охлаждением и взвешиванием тигля проводят до тех пор, пока разность масс при двух последовательных взвешиваниях станет не более 0,001 г. Учитывая массу тигля, определяют массу золы гуминовых кислот.

Все взвешивания проводят на весах по 5.2.8.

6 Определение выхода свободных гуминовых кислот

6.1 Сущность метода

Сущность метода заключается в экстрагировании гуминовых кислот из аналитических проб углей раствором гидроксида натрия при нагревании, осаждении гуминовых кислот из полученного раствора избытком минеральной кислоты, отделении осадка, высушивании его при (90 ± 5) °С, озолении при (600 ± 25) °С и вычислении выхода свободных гуминовых кислот в процентах по разности масс сухих гуминовых кислот и золы гуминовых кислот.

Примечание — Если в исследуемых пробах топлива ожидается выход битумов более 3 %, то до извлечения гуминовых кислот битумы экстрагируют из проб толуолом в соответствии с ГОСТ 10969—91, раздел 1.

6.2 Оборудование и средства измерения

6.2.1 Применяют оборудование по 5.2, за исключением аппарата для механического встряхивания (5.2.6) и мерной колбы (5.2.11).

6.2.1 Колба мерная с одной отметкой, класса точности 2, вместимостью 500 $см^3$ по ГОСТ 1770.

6.3 Реактивы и материалы

Применяют реактивы и материалы по 5.3, за исключением натрия дифосфата 10-водного (5.3.6).

6.4 Отбор проб

Отбор проб — по 5.4.

6.5 Подготовка к испытанию

Подготовка к испытанию — по 5.5, за исключением приготовления щелочного раствора дифосфата натрия (5.5.2.5).

6.6 Проведение испытания

6.6.1 Экстракция гуминовых кислот

6.6.1.1 В предварительно взвешенный стаканчик типа СВ, подготовленный по 5.5.2.7, отбирают навеску воздушно-сухой аналитической пробы, подготовленной по 5.5.1.1 или 5.5.1.2, массой от 2 до 4 г. Массу навески выбирают в зависимости от ожидаемого выхода свободных гуминовых кислот из топлива в пересчете на сухое беззольное состояние. Стаканчик с навеской взвешивают на весах по 5.2.8 с точностью до 0,0001 г.

6.6.1.2 Навеску топлива переносят в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ (5.2.3) (колба А), стаканчик снова взвешивают. Окончательную массу навески пробы устанавливают по разности массы стаканчика до и после перенесения топлива в коническую колбу.

Примечание — Если размеры колбы и конструкция весов позволяют, допускается взвешивать навеску непосредственно в конической колбе А.

6.6.1.3 В колбу А с навеской топлива приливают из цилиндра 100 $см^3$ 1 %-ного раствора гидроксида натрия (5.5.2.4). Колбу помещают в кипящую водяную баню (5.2.15), где выдерживают в течение 2 ч. Во избежание значительного упаривания раствора колбу накрывают воронкой.

6.6.1.4 После охлаждения полученную суспензию переносят в пробирку из комплекта центрифуги (5.2.5) и центрифугируют в течение 15 мин при $\omega \geq 210$ $с^{-1}$.

6.6.1.5 Раствор, находящийся в пробирке над осадком, декантируют в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$ (5.2.3) (колба Б).

6.6.1.6 В пробирку с осадком наливают из цилиндра (5.2.4) 100 $см^3$ раствора NaOH (5.5.2.4), при этом несколькими порциями раствора из цилиндра обмывают внутренние стенки колбы А, перенося смывы в пробирку для центрифугирования. Содержимое пробирки тщательно перемешивают, центрифугируют в течение 15 мин при $\omega \geq 210$ $с^{-1}$ и декантируют фугат в колбу Б. Процедуру промывания осадка в пробирке для центрифугирования повторяют еще раз, перенося фугат в колбу Б.

Примечание — Допускается для центрифугирования суспензии по 6.6.1.4 использовать две пробирки. В этом случае суспензию распределяют равномерно между ними. Для промывки осадков по 6.6.1.6 в каждую пробирку приливают 50 $см^3$ 1 %-ного раствора NaOH, включая смывы колбы А.

6.6.1.7 Содержимое колбы Б фильтруют через фильтр ФС-III (или белая лента) (5.3.7) в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ (6.2.2). Внутренние стенки колбы Б обмывают несколькими порциями воды, перенося смывы на тот же фильтр. Раствор в мерной колбе доводят до метки водой (5.3.1) и тщательно перемешивают.

6.6.2 Осаждение гуминовых кислот

6.6.2.1 Из мерной колбы пипеткой (5.2.12) отбирают 100 $см^3$ раствора, полученного по 6.6.1.7, и переносят в стакан вместимостью 250 $см^3$ (5.2.10). Приливают в стакан 60 $см^3$ раствора соляной кислоты (5.5.2.6). Содержимое стакана перемешивают и оставляют на 30—40 мин для осаждения гуминовых кислот.

6.6.2.2 Далее фильтрование, высушивание и озоление осадка, полученного по 6.6.2.1, проводят аналогично операциям, описанным в 5.6.2.2—5.6.2.6.

7 Обработка результатов

7.1 При проведении анализа из пробы, подготовленной по 5.5.1.1 (после экстракции битумов толуолом), выход общих гуминовых кислот $(HA)_t^{daf}$ и выход свободных гуминовых кислот $(HA)_f^{daf}$, %, на сухое беззольное состояние исходного топлива вычисляют по формуле

$$(HA)_t^{daf}\,[(HA)_f^{daf}] = \frac{(m_1 - m_2)\cdot V}{V_1 \cdot m}\cdot(100 - B^{daf}), \quad (1)$$

где m_1 — масса сухих гуминовых кислот, полученная по 5.6.2.4, г;

m_2 — масса золы гуминовых кислот, полученная по 5.6.2.6, г;

V — общий объем щелочного раствора в мерной колбе (5.6.2.1 или 6.6.1.7), см^3;

V_1 — объем аликвоты щелочного раствора, взятой для осаждения гуминовых кислот (5.6.2.2 или 6.6.2.1), см^3;

m — сухая беззольная и безбитумная масса навески, взятой для определения выхода гуминовых кислот, г, вычисленная по формуле

$$m = m_3\frac{100 - (W_1^a + A_1^a)}{100}, \quad (2)$$

где m_3 — масса навески аналитической пробы, подготовленной по 5.5.1.1, взятая для определения выхода гуминовых кислот, г;

W_1^a — массовая доля влаги в аналитической пробе, подготовленной по 5.5.1.1, %;

A_1^a — зольность аналитической пробы, подготовленной по 5.5.1.1, %;

B^{daf} — выход толуольного экстракта из сухой беззольной исходной пробы, определяемый в соответствии с ГОСТ 10969—91, раздел 1, %.

7.2 При проведении анализа из пробы, подготовленной по 5.5.1.2 (без экстракции битумов толуолом), выход общих гуминовых кислот $(HA)_t^{daf}$ и выход свободных гуминовых кислот $(HA)_f^{daf}$, %, на сухое беззольное состояние исходного топлива вычисляют по формуле

$$(HA)_t^{daf}\,[(HA)_f^{daf}] = \frac{(m_1 - m_2)\cdot V}{V_1 \cdot m}\cdot 100, \quad (3)$$

где m_1, m_2, V, V_1 — см. пояснения к формуле (1);

m — сухая беззольная масса навески, взятой для определения выхода гуминовых кислот, г, вычисленная по формуле

$$m = m_4\frac{100 - (W^a + A^a)}{100}, \quad (4)$$

где m_4 — масса навески аналитической пробы, подготовленной по 5.5.1.2, взятая для определения выхода гуминовых кислот, г;

W^a — массовая доля влаги в аналитической пробе, подготовленной по 5.5.1.2, %;

A^a — зольность аналитической пробы, подготовленной по 5.5.1.2, %.

Пересчет выхода общих и свободных гуминовых кислот на другие состояния топлива проводят в соответствии с ГОСТ 27313. Окончательные результаты определения выхода гуминовых кислот округляют до 0,1%.

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 аппара-

туры на представительных навесках, отобранных от одной и той же аналитической пробы, не должны отличаться друг от друга более чем на значение предела повторяемости *r*, приведенное в таблице 1.

Если расхождение между параллельными результатами превышает предел повторяемости, указанный в таблице 1, поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002, подразделом 5.2.

8.2 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 1.

Таблица 1 — Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения выхода гуминовых кислот при доверительной вероятности *P* = 95 %

Выход гуминовых кислот, %	Максимально допустимое расхождение между результатами определения, % отн., рассчитанными	
	на аналитическое состояние топлива	на сухое состояние топлива
	Предел повторяемости *r*	Предел воспроизводимости *R*
До 20 % включ.	10 от меньшего результата	20 от меньшего результата
Св. 20 %	5 от меньшего результата	10 от меньшего результата

9 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен быть оформлен в соответствии с ГОСТ Р 58973 и включать следующую информацию:

- номер протокола и сведения об организации, проводившей испытание;
- дату отбора и идентификацию пробы;
- дату испытания;
- ссылку на настоящий стандарт;
- результаты испытания с указанием, к какому состоянию топлива они относятся;
- любые особенности, замеченные во время испытания, и отклонения, которые могли повлиять на результаты испытания;
- подпись лица, ответственного за составление протокола.

10 Контроль погрешности результатов измерений

Контроль погрешности измерений, как правило, проводят с использованием стандартных образцов (СО) состава объектов, которые анализируют по той же методике, что и испытуемые пробы.

Изготовление подходящих СО для определения выхода гуминовых кислот из углей сильно затруднено из-за нестабильности материала образцов, особенно если речь идет о бурых углях, и сильной зависимости этого показателя от условий проведения испытаний. По этой же причине для контроля нецелесообразно использовать стандартные образцы предприятия (СОП) или внутрилабораторные контрольные образцы.

Оперативный контроль погрешности измерений при определении выхода гуминовых кислот рекомендуется проводить методом добавок или методом варьирования навесок по 5.7 или 5.9 [4] соответственно.

В качестве добавок рекомендуется использовать гуминовые кислоты, выделенные из топлива, близкого по своим характеристикам к анализируемым пробам.

Библиография

[1] Авгушевич И. В., Сидорук Е.И., Броновец Т.М. Стандартные методы испытания углей. Классификации углей. 2-е изд. М.: Реклама мастер, 2019. 576 **с.**

[2] ПНД Ф 12.13.1—03 Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения) (утверждены ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» 4 сентября 2003 г.)

[3] ТУ 6-09-1678-95 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты). Технические условия

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

УДК 665.7.032.54:006.354 ОКС 73.040

Ключевые слова: топливо твердое минеральное, гуминовые кислоты, гуматы, выход общих гуминовых кислот, выход свободных гуминовых кислот, выход толуольного экстракта

Редактор *Т.Н. Магала*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 13.07.2022. Подписано в печать 22.07.2022. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,68.

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