МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32977— 2022

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Определение микроэлементов в золе атомно-абсорбционным методом

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2022

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

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

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 июля 2022 г. № 61)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 августа 2022 г. № 751-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32977—2022 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 декабря 2022 г. с правом досрочного применения

5 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений стандарта ASTM D3683—2011 «Стандартный метод определения микроэлементов в золе угля и кокса атомно-абсорбционным методом» («Standard test method for trace elements in coal and coke ash by atomic absorption», NEQ)

6 ВЗАМЕН ГОСТ 32977—2014

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Оформление. ФГБУ «РСТ», 2022

В Российской Федерации 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, определения и обозначения 2
4 Сущность метода 2
5 Реактивы 3
6 Средства измерения, аппаратура и вспомогательное оборудование 4
7 Подготовка к испытаниям 5
7.1 Приготовление градуировочных растворов 5
7.2 Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра к работе 5
7.3 Градуировка спектрометра 5
7.4 Подготовка посуды 5
8 Приготовление пробы топлива 6
9 Приготовление золы 6
10 Проведение испытания 6
10.1 Приготовление анализируемого раствора 6
10.2 Определение микроэлементов в растворе 7
11 Обработка результатов 7
11.1 Зольность пробы 7
11.2 Содержание микроэлементов 7
12 Прецизионность 8
12.1 Предел повторяемости 8
12.2 Предел воспроизводимости 8
13 Протокол испытаний 9
14 Контроль точности результатов измерений 9
14.1 Общие положения 9
14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики 9
14.3 Контроль погрешности результатов измерений 9
14.4 Контроль стабильности результатов измерений 10

Введение

В органической и минеральной частях углей содержатся микроэлементы. Актуальность изучения ценных и токсичных микроэлементов в твердых топливах определяется тем, что в многотоннажных процессах топливного и технологического использования углей происходит распределение микроэлементов в продукты переработки углей и окружающую среду.

Для детального и оперативного определения состава и содержания микроэлементов в углях и продуктах их переработки требуются количественные, инструментальные, высокопроизводительные аналитические методы. Одним из таких методов, получивших распространение в углехимической аналитической практике, является пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия.

В настоящем стандарте регламентирован атомно-абсорбционный метод одновременного определения восьми микроэлементов в золе твердого топлива: бериллия, хрома, меди, марганца, никеля, свинца, ванадия и цинка.

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Определение микроэлементов в золе атомно-абсорбционным методом

Solid mineral fuel. Determination of trace elements in ash by atomic absorption method

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

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на каменные и бурые угли, лигниты, антрациты, горючие сланцы, кокс, торф, топливные брикеты, продукты обогащения, переработки и сжигания твердого минерального топлива (далее — твердое топливо) и устанавливает определение таких микроэлементов, как бериллий, хром, марганец, медь, никель, ванадий, свинец и цинк, в золе твердого топлива методом атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в пламени.

При озолении твердого топлива в лабораторной электропечи при температуре 500 °С указанные микроэлементы количественно переходят в золу, поэтому содержание микроэлементов, найденное в золе, можно пересчитать на исходное топливо.

При промышленном сжигании твердых топлив часть микроэлементов попадает в окружающую среду с дымовыми газами, поэтому найденное в золе твердых остатков сжигания и золе уноса содержание микроэлементов не всегда соответствует содержанию их в исходном топливе.

Примечание — Под микроэлементами понимают элементы, массовая доля которых в сухом твердом топливе составляет менее 0,1 % (1000 ppm[1)]). Синонимы термина «микроэлементы» — «малые элементы», «следовые элементы».

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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

ГОСТ 6563 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6613 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 6709[2)] Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9656 Реактивы. Кислота борная. Технические условия

ГОСТ 10742[3)] Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний

ГОСТ 11125 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

[1)] Единица измерения концентрации ppm — «parts per million» (частей на миллион). 1 ppm = 1 г/т = 1 мг/кг = = 1 мкг/г = 10^{-4} %.

[2)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 58144—2018.

[3)] В Российской Федерации действует также ГОСТ Р 59248—2020 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний».

Издание официальное

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

ГОСТ 11305 Торф и продукты его переработки. Методы определения влаги

ГОСТ 14261 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 17070 Угли. Термины и определения

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

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

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

ГОСТ 27313 Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа на различные состояния топлива

ГОСТ 27589 (ISO 687:2010) Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе

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

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

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

ГОСТ 33654—2022 Угли бурые, каменные и антрацит. Общие требования к методам анализа

ГОСТ ISO 1171[1)] Топливо твердое минеральное. Определение зольности

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 ИСО 5725-6[2)] 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 и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения и обозначения

В настоящем стандарте применены термины и определения по ГОСТ 17070, а обозначения показателей качества и индексы к ним — по ГОСТ 27313.

4 Сущность метода

Сущность метода заключается в озолении пробы твердого топлива при температуре (500 ± 10) °С, количественном извлечении микроэлементов в раствор путем разложения полученной золы смесью концентрированных соляной, азотной и фтористоводородной кислот при нагревании на водяной бане в присутствии борной кислоты и последующем определении содержания микроэлементов в этом растворе методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

В таблице 1 приведены условия определения микроэлементов атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени: длины волн аналитических линий элементов и состав газовой смеси для создания пламени.

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 55661—2013 (ИСО 1171:2010).

[2)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

Таблица 1 — Условия определения микроэлементов атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени

Элемент	Длина волны, нм	Состав газовой смеси для поджига: окислитель — горючий газ
Бериллий (Be)	234,9	N_2O — C_2H_2
Хром (Cr)	357,9	N_2O — C_2H_2
Медь (Cu)	324,8	Воздух — C_2H_2
Марганец (Mn)	279,5	Воздух — C_2H_2
Никель (Ni)	232,0	Воздух — C_2H_2
Свинец (Pb)	283,3	Воздух — C_2H_2
Ванадий (V)	318,0	N_2O — C_2H_2
Цинк (Zn)	213,9	Воздух — C_2H_2

5 Реактивы

5.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

5.2 Кислота соляная (HCl) ос. ч. по ГОСТ 14261.

5.3 Кислота азотная (HNO_3) ос. ч. по ГОСТ 11125.

5.4 Кислота фтористоводородная (HF) ос. ч. по нормативным документам[1)] государств, принявших настоящий стандарт

Примечание — Для хранения фтористоводородной кислоты и работы с ней и ее растворами следует использовать только посуду из полиэтилена или полипропилена.

5.5 Царская водка, свежеприготовленный раствор: смешивают один объем азотной кислоты (5.3) и три объема соляной кислоты (5.2). Раствор не подлежит хранению.

5.6 Кислота борная (H_3BO_3) по ГОСТ 9656.

5.7 Кислота борная, насыщенный раствор: растворяют 60 г борной кислоты (5.6) в 1 $дм^3$ горячей воды (5.1), охлаждают и дают отстояться в течение трех суток. Раствор над осадком декантируют в чистую, сухую, герметично закрывающуюся тару (6.6).

5.8 Стандартные образцы состава раствора ионов определяемых микроэлементов (ГСО), предназначенные для градуировки атомно-абсорбционных спектрометров, метрологической аттестации и контроля погрешности измерений.

5.9 Основные стандартные растворы с концентрацией определяемых микроэлементов 100 $мкг/см^3$, приготовленные путем разбавления ГСО (5.8).

Для приготовления основных стандартных растворов микроэлементов используют стеклянные мерные колбы (6.10) и пипетки (6.11) подходящей вместимости. В мерную колбу наливают 10—15 $см^3$ воды (5.1), с помощью пипетки подходящей вместимости добавляют рассчитанный объем $V_{ГСО}$ раствора ГСО (5.8), доводят содержимое до метки водой и тщательно перемешивают. Переносят основной раствор из колбы в полимерную тару подходящей вместимости с плотно закрывающейся крышкой (6.6).

Объем раствора ГСО $V_{ГСО}$, $см^3$, необходимый для приготовления основного стандартного раствора с концентрацией определяемого элемента 100 $мкг/см^3$, вычисляют по формуле

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

где C — заданная концентрация стандартного раствора определяемого микроэлемента, равная 100 $мкг/см^3$;

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

$C_{ГСО}$ — концентрация ионов определяемого микроэлемента в ГСО согласно паспорту, $мкг/см^3$.

При отсутствии ГСО основные стандартные растворы определяемых микроэлементов готовят из точных навесок особо чистых (степень чистоты от 99,9 % до 99,999 %) металлов, оксидов или солей металлов. Взвешивают навески на весах (6.7) с точностью до 0,1 мг.

[1)] В Российской Федерации действуют ТУ 2612-028-69886968—2014 «Фтористоводородная кислота ОСЧ 27».

Примечание — Для приготовления основных стандартных растворов микроэлементов из навесок реактивов не рекомендуется применять сульфаты и серную кислоту, т. к. они неблагоприятно влияют на пламя, а некоторые сульфаты плохо растворяются в воде.

5.10 При работе с реактивами необходимо соблюдать требования безопасности в соответствии с нормативными документами государств[1)], принявших настоящий стандарт.

Примечание — Допускается применять реактивы по другим нормативным документам и технической документации, в том числе импортных, если полученные с их использованием результаты соответствуют требованиям раздела 12.

6 Средства измерения, аппаратура и вспомогательное оборудование

6.1 Спектрометр атомно-абсорбционный

Применяют прибор любой модели с двулучевой оптической системой и дейтериевой лампой для коррекции фонового поглощения или с другой подобной системой учета неселективного поглощения.

Работу на спектрометре и обработку аналитических данных проводят с помощью соответствующего программного обеспечения.

Тип прибора должен быть сертифицирован и зарегистрирован в Государственных реестрах средств измерений Российской Федерации и стран СНГ и допущен к применению в этих государствах.

6.2 Печь муфельная с электронагревом и терморегулятором, обеспечивающим постоянную температуру в интервале от 400 °С до 1000 °С, с естественной или принудительной вентиляцией. Вентиляция должна обеспечивать смену воздуха со скоростью от двух до четырех объемов рабочей камеры печи в 1 мин.

Печь предназначена для озоления проб и должна соответствовать требованиям ГОСТ ISO 1171.

6.3 Тигли платиновые вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 6563.

6.4 Тигли кварцевые вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 19908.

6.5 Банки пластиковые, изготовленные из полиэтилена высокой прочности или политетрафторэтилена, вместимостью 125 $см^3$. Банки должны герметично закрываться завинчивающимися крышками и выдерживать температуру 130 °С и давление, которое развивается при разложении пробы.

Допускается использовать банки другого типа, устойчивые к воздействию температуры и давления, развивающегося при разложении пробы.

6.6 Емкость полимерная для хранения растворов, герметично закрывающаяся завинчивающимися крышками.

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

6.8 Баня водяная.

6.9 Сито лабораторное по ГОСТ 6613[2)] из проволочной сетки со стороной ячейки в свету 0,2 мм.

6.10 Колбы мерные с одной отметкой:

- подходящей вместимости с пришлифованной или пластмассовой пробкой 2-го класса точности по ГОСТ 1770 и
- из полипропилена, вместимостью 100 $см^3$.

6.11 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности различной вместимости по ГОСТ 29169.

6.12 Пипетки градуированные вместимостью 5 $см^3$ 2-го класса точности по ГОСТ 29227.

6.13 Эксикатор по ГОСТ 25336 без осушающего вещества.

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

6.15 Все приборы и оборудование, перечисленные в разделе 6, должны эксплуатироваться с соблюдением требований безопасности и в условиях, указанных в паспортах к ним или руководствах по эксплуатации, а также в соответствии с указаниями нормативных документов[1)] государств, принявших настоящий стандарт.

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

[1)] В Российской Федерации действуют ПНД Ф 12.13.1–03 «Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)».

[2)] Допускается использовать сито из сетки со стороной ячейки 212 мкм по ГОСТ Р 51568—99 (ИСО 3310-1—90) «Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия».

7 Подготовка к испытаниям

7.1 Приготовление градуировочных растворов

Для каждого определяемого микроэлемента готовят серию из трех — пяти градуировочных растворов в диапазоне концентраций микроэлемента от 0,01 до 10 мкг/см^3. В качестве исходного стандартного раствора для приготовления градуировочных растворов используют основной стандартный раствор концентрацией 100 мкг/см^3 (5.9) или разбавленный основной стандартный раствор с концентрацией 1 мкг/см^3. Объем исходного стандартного раствора микроэлемента $V_{исх}$, см^3, необходимый для приготовления градуировочного раствора требуемой концентрации, вычисляют по формуле

$$V_{исх} = \frac{C_{гр} \cdot V_{гр}}{C_{исх}}, \quad (2)$$

где $C_{гр}$ — заданная концентрация градуировочного раствора определяемого микроэлемента, мкг/см^3;

$V_{гр}$ — вместимость мерной колбы, используемой для приготовления градуировочного раствора, равная 100 см^3;

$C_{исх}$ — концентрация определяемого микроэлемента в исходном стандартном растворе, мкг/см^3.

В мерную пластиковую колбу вместимостью 100 см^3 (6.10) наливают 10—15 см^3 воды (5.1), 3 см^3 царской водки (5.5), 5 см^3 фтористоводородной кислоты (5.4), 50 см^3 насыщенного раствора борной кислоты (5.7) и рассчитанный объем исходного стандартного раствора определяемого микроэлемента. Раствор в пластиковой колбе доливают до метки водой и перемешивают. Для хранения растворы переносят в пластиковые емкости (6.6).

Раствор нулевой точки градуировки готовят так же, как другие градуировочные растворы, но без добавления стандартного раствора микроэлемента.

Диапазон концентраций градуировочных растворов должен перекрывать ожидаемые концентрации определяемых микроэлементов в анализируемых растворах (10.1). Градуировочные растворы должны содержать те же реактивы в тех же количествах, что и анализируемые растворы. Это позволяет свести к минимуму погрешность измерений, связанную с влиянием матрицы.

7.2 Подготовка атомно-абсорбционного спектрометра к работе

Атомно-абсорбционный спектрометр (6.1) готовят к работе и эксплуатируют в условиях, соответствующих указаниям инструкции на конкретный прибор.

Для определения содержания микроэлемента в топливе атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени выбирают длину волны и состав газовой смеси в соответствии с таблицей 1 в зависимости от определяемого микроэлемента.

7.3 Градуировка спектрометра

Градуировку спектрометра с построением градуировочного графика проводят для каждого определяемого микроэлемента. Измерения всех растворов проводят в одинаковых условиях при включенном дейтериевом корректоре фона.

Градуировку проводят с применением градуировочных растворов, приготовленных по 7.1.

В атомизатор атомно-абсорбционного спектрометра, подготовленного по 7.2, вводят градуировочный раствор. Измерение каждого раствора проводят три раза и вычисляют среднеарифметическое значение аналитического сигнала.

Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации элемента (мкг/см^3), а по оси ординат — среднеарифметические значения аналитического сигнала.

7.4 Подготовка посуды

Перед использованием всю посуду тщательно моют, ополаскивают сначала водопроводной водой, а затем два-три раза водой по 5.1.

Вымытые и пронумерованные тигли (6.3, 6.4) прокаливают в муфельной печи (6.2) при температуре не ниже 500 °С в течение 2—3 ч, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают на весах (6.7) с точностью до 0,1 мг. Чистые и прокаленные тигли между испытаниями хранят в эксикаторе (6.13).

8 Приготовление пробы топлива

Для испытания используют аналитическую пробу топлива, измельченную до прохождения через сито с размером стороны ячейки 0,2 мм (6.9), приготовленную по ГОСТ 10742, ГОСТ 11303, ГОСТ 23083 или ГОСТ ISO 13909-4. Отбор и подготовку проб продуктов обогащения, переработки и сжигания твердого топлива допускается проводить в соответствии с другими нормативными и/или техническими документами, действующими на предприятии.

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 топлива и атмосферой лаборатории.

Перед взятием навески воздушно-сухую аналитическую пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин предпочтительно механическим способом.

Одновременно со взятием навески для анализа отбирают навески для определения содержания аналитической влаги по ГОСТ 11305, ГОСТ 27589 или ГОСТ 33503.

Определение влаги воздушно-сухой аналитической пробы продуктов обогащения, переработки и сжигания твердого минерального топлива проводят высушиванием навески пробы в сушильном шкафу (6.14) на воздухе при температуре от 105 °С до 110 °С до постоянной массы. Массовую долю влаги в пробе вычисляют по потере массы навески при ее высушивании и выражают в процентах по отношению к массе навески.

9 Приготовление золы

Приготовление золы для определения микроэлементов совмещают с определением зольности топлива при температуре (500 ± 10) °С. Масса золы, необходимая для приготовления одного анализируемого раствора, составляет приблизительно 0,2 г. Исходя из этого, а также из зольности анализируемого топлива, вычисляют массу пробы твердого топлива, необходимую для приготовления двух-трех анализируемых растворов.

Рассчитанное количество аналитической пробы твердого топлива, приготовленной в соответствии с разделом 8, помещают в предварительно взвешенный платиновый или кварцевый тигель, подготовленный по 7.4, и взвешивают тигель с пробой с точностью до 0,1 мг. Распределяют навеску топлива в тигле ровным слоем толщиной не более 0,15 г на 1 $см^2$. При необходимости для озоления используют несколько навесок одной пробы.

Помещают тигли с навесками в холодную муфельную печь (6.2), которую постепенно нагревают с такой скоростью, чтобы через 1 ч температура печи достигла 300 °С, а через 2 ч — (500 ± 10) °С. Продолжают озоление, выдерживая тигли при температуре (500 ± 10) °С еще 2 ч.

Удаляют тигли с зольными остатками из муфельной печи, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе (6.13) и взвешивают. Проводят контрольные прокаливания продолжительностью 30 мин каждое с последующим охлаждением и взвешиванием тиглей до тех пор, пока разность результатов двух последовательных взвешиваний не станет не более 1 мг. Все взвешивания проводят на весах (6.7) с точностью до 0,1 мг. Для расчета зольности используют результат последнего взвешивания.

Полученную золу тщательно растирают до однородного состояния, объединяя при этом золу одной пробы, полученную при озолении в разных тиглях. Для хранения золу переносят в герметичный контейнер и помещают в эксикатор (6.13).

10 Проведение испытания

10.1 Приготовление анализируемого раствора

Навеску золы, полученной в соответствии с разделом 9, массой около 0,2 г, взвешенную с точностью до 0,1 мг, помещают в пластиковую банку (6.5) вместимостью 125 $см^3$. Добавляют 3 $см^3$ царской водки (5.5), 5 $см^3$ фтористоводородной кислоты (5.4) и плотно закрывают банку завинчивающейся крышкой.

Примечание — Следует осторожно приливать кислоты к золе во избежание возможной бурной реакции с неразложившимися карбонатами.

Помещают банку на 2 ч в кипящую водяную баню (6.8). Затем охлаждают банку до комнатной температуры и осторожно отвинчивают крышку. Приливают в банку 50 $см^3$ насыщенного раствора борной

кислоты (5.7). Борная кислота связывает избыток фтора, образуя комплексные соединения с фторидами. Кроме того, борная кислота улучшает качество пламени и создает пламенный буфер, способствуя устранению мешающих влияний при пламенном атомно-абсорбционном анализе.

Повторно завинчивают крышку и нагревают банку в кипящей водяной бане в течение 1 ч. Если при этом зола растворяется не полностью, то продолжают анализ в присутствии осадка.

Охлаждают содержимое банки, количественно переносят в мерную пластиковую колбу вместимостью 100 см^3 (6.10), доводят до метки водой (5.1) и перемешивают.

Для каждой пробы готовят не менее двух анализируемых растворов для проведения параллельных определений.

Раствор холостого опыта, содержащий те же реактивы в тех же количествах, что и анализируемый раствор, готовят аналогичным образом, но без навески золы.

Растворы проб и холостого опыта при необходимости хранят в полиэтиленовых емкостях (6.6).

10.2 Определение микроэлементов в растворе

Атомно-абсорбционный спектрометр (6.1) готовят к работе и проводят корректировку фона для каждого элемента. Измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации конкретного атомно-абсорбционного спектрометра. Определение бериллия, хрома и ванадия проводят в пламени закись азота/ацетилен, а определение меди, марганца, никеля, свинца и цинка — в пламени воздух/ацетилен в соответствии с таблицей 1.

Для каждого анализируемого раствора и раствора холостого опыта проводят измерения в соответствии с процедурой по 7.3.

Измерение каждого раствора проводят не менее трех раз. Исходя из среднеарифметического значения аналитического сигнала по градуировочному графику (см. 7.3) определяют концентрацию элемента в растворе (мкг/см^3).

В процессе измерения абсорбции анализируемых растворов осуществляют контроль стабильности градуировочной характеристики (см. 14.2).

11 Обработка результатов

11.1 Зольность пробы

Зольность аналитической пробы топлива при температуре (500 ± 10) °С A^a_{500}, %, вычисляют по формуле

$$A^a_{500} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100, \qquad (3)$$

где m_3 — масса тигля с золой, г;

m_1 — масса пустого тигля, г;

m_2 — масса тигля с навеской топлива, г.

При озолении пробы в нескольких тиглях зольность топлива при температуре (500 ± 10) °С вычисляют для каждого тигля, а за окончательный результат принимают среднее арифметическое значение полученных зольностей.

11.2 Содержание микроэлементов

Массовую долю микроэлемента в золе твердого топлива $Э_A$, мкг/г (ppm), вычисляют по формуле

$$Э_A = \frac{(C_1 - C_0)V}{m}, \qquad (4)$$

где C_1 — концентрация микроэлемента в анализируемом растворе, определяемая по градуировочному графику, мкг/см^3;

C_0 — концентрация микроэлемента в растворе холостого опыта, определяемая по градуировочному графику, мкг/см^3;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

m — масса навески золы, взятой для анализа, г.

Массовую долю микроэлемента в воздушно-сухой аналитической пробе твердого топлива $Э^a$, мкг/г (ppm), вычисляют по формуле

$$Э^a = \frac{Э_A \cdot A^a_{500}}{100}. \quad (5)$$

Пересчет результатов на другие состояния топлива, отличные от воздушно-сухого, проводят по ГОСТ 27313.

12 Прецизионность

Прецизионность метода характеризуется пределами повторяемости и воспроизводимости получаемых результатов.

12.1 Предел повторяемости

Результаты двух параллельных определений, проведенных за короткий промежуток времени в одной лаборатории одним и тем же исполнителем с использованием одного и того же оборудования на представительных навесках, отобранных от одной и той же аналитической пробы твердого топлива, не должны отличаться друг от друга более чем на величину предела повторяемости, приведенную в таблице 2.

Таблица 2 — Предел повторяемости результатов определения содержания микроэлементов в твердом топливе при доверительной вероятности P = 95 %

Элемент	Диапазон концентраций элементов в топливе, мкг/г (г/т, ppm)	Максимально допускаемое расхождение результатов определения, рассчитанных на воздушно-сухое состояние топлива (предел повторяемости r), мкг/г (г/т, ppm)
Be	0,5—5	0,2
Cr	5—50	3
Cu	5—50	2
Mn	10—300	3
Ni	<5	1
Ni	5—30	3
Pb	10—100	2
V	10—100	5
Zn	<50	3
Zn	50—100	8

12.2 Предел воспроизводимости

Результаты, каждый из которых представляет собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, проведенных в двух разных лабораториях на дубликатах одной и той же аналитической пробы, не должны отличаться друг от друга более чем на величину предела воспроизводимости, приведенную в таблице 3.

Таблица 3 — Предел воспроизводимости результатов определения содержания микроэлементов в твердом топливе при доверительной вероятности P = 95 %

Элемент	Диапазон концентраций элементов в топливе, мкг/г (г/т, ppm)	Максимально допускаемое расхождение результатов определения, рассчитанных на сухое состояние топлива (предел воспроизводимости R), мкг/г (г/т, ppm)
Be	0,5—5	0,5
Cr	5—50	5
Cu	5—50	3
Mn	<50	6
Mn	50—500	20
Ni	<5	3
Ni	5—30	9

Окончание таблицы 3

Элемент	Диапазон концентраций элементов в топливе, мкг/г (г/т, ppm)	Максимально допускаемое расхождение результатов определения, рассчитанных на сухое состояние топлива (предел воспроизводимости *R*), мкг/г (г/т, ppm)
Pb	10—100	9
V	10—50	9
V	50—100	20
Zn	<50	4
Zn	50—100	17

13 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

а) дату отбора пробы;

б) описание, идентификацию и, при необходимости, состояние пробы;

в) обозначение настоящего стандарта;

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

д) характеристики спектрометра, атомизатора и тип спектральной лампы, используемых при анализе;

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

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

и) содержание аналитической влаги в пробе топлива, если результаты представлены на воздушно-сухое состояние топлива;

к) дату и место испытания;

л) подпись лица, проводившего испытания;

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

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Общие положения

Контроль точности результатов измерений предусматривает следующие виды контроля:

- контроль стабильности градуировочной характеристики в соответствии с 14.2;
- контроль погрешности результатов измерений в соответствии с 14.3;
- контроль стабильности результатов измерений в соответствии с 14.4.

14.2 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят с использованием градуировочных растворов определяемых элементов. Для контроля выбирают градуировочные растворы с концентрациями определяемых микроэлементов, находящимися в середине диапазонов концентраций градуировочных графиков. Контрольное измерение абсорбции микроэлемента в градуировочном растворе проводят перед началом измерений абсорбции данного элемента в анализируемых растворах и растворах холостого опыта, а также после проведения каждых 15—20 измерений.

Градуировку признают стабильной, если результат контрольного измерения отличается от истинного содержания микроэлемента в выбранном градуировочном растворе не более чем на 5 % (отн.).

При невыполнении условия контрольное измерение повторяют. В случае повторного отрицательного результата устанавливают новую градуировочную характеристику. Если не удается достичь положительного результата, устанавливают и устраняют причину несоответствия, после чего градуируют прибор заново, используя свежеприготовленные градуировочные растворы.

14.3 Контроль погрешности результатов измерений

Контроль погрешности результатов измерений проводят с использованием стандартных образцов (СО) состава объектов, на которые распространяется настоящий стандарт. Желательно, чтобы матрица и состав СО максимально соответствовали составу анализируемых проб.

СО анализируют в точном соответствии с установленной процедурой (см. раздел 10), а затем обрабатывают результаты измерений, проверяют их приемлемость и устанавливают окончательный результат измерений $\overline{Э}_к$, мкг/г, согласно разделу 11. Результаты контроля признают удовлетворительными при выполнении условий, выраженных следующими формулами:

$$|\overline{Э}_к - Э_о| \le CD_{0,95}, \quad (6)$$

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}, \quad (7)$$

где $Э_о$ — опорное (аттестованное) значение массовой доли микроэлемента в СО, мкг/г;

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

R и r — предел воспроизводимости и предел повторяемости, указанные в таблицах 2 и 3.

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

При отсутствии подходящих СО или их ограниченного количества в качестве средств контроля могут быть использованы рабочие пробы стабильного состава или стандартный образец предприятия (СОП). Оперативный контроль рекомендуется проводить методом варьирования навесок по ГОСТ 33654.

14.4 Контроль стабильности результатов измерений

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

Контроль стабильности результатов измерений рекомендуется проводить с использованием контрольных карт в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-6 или ГОСТ 33654—2022 (приложение Д).

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

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений устанавливают по ГОСТ 33654—2022 (приложение Д) и регламентируют в руководстве по качеству лаборатории.

УДК 662.6:543.812:006.354 МКС 75.160.10

Ключевые слова: твердое минеральное топливо, определение микроэлементов в золе, атомно-абсорбционный метод

Редактор *Е.В. Якубова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 15.08.2022. Подписано в печать 22.08.2022. 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