ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54239— 2024

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Выбор методов определения микроэлементов. Рекомендации и требования

(ISO 23380:2022, NEQ)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2024

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 31 мая 2024 г. № 691-ст

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений международного стандарта ИСО 23380:2022 «Уголь. Выбор методов определения микроэлементов. Рекомендации и требования» (ISO 23380:2022 «Coal — Selection of methods for the determination of trace elements — Guidance and requirements», NEQ)

5 ВЗАМЕН ГОСТ Р 54239—2018 (ИСО 23380:2013)

*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 «Институт стандартизации», 2024

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 сокращения 3
4 Сущность методов 4
5 Приготовление пробы 5
5.1 Приготовление пробы твердого минерального топлива для определения микроэлементов 5
5.2 Приготовление пробы золы для определения микроэлементов 6
6 Обзор методов определения микроэлементов 6
6.1 Мышьяк и селен 6
6.2 Бор 7
6.3 Сурьма, бериллий, кадмий, хром, кобальт, медь, свинец, марганец, молибден, никель, таллий, ванадий, цинк, торий и уран 7
6.4 Хлор 8
6.5 Фтор 8
6.6 Ртуть 8
6.7 Радионуклиды 9
7 Обработка и представление результатов 9
8 Требования к чувствительности методов определения микроэлементов 9
9 Прецизионность 10
10 Протокол испытаний 10
Приложение А (справочное) Альтернативные способы приготовления растворов при разложении углей 11
Приложение Б (справочное) Общие требования к оборудованию и реактивам, применяемым при определении микроэлементов 12
Библиография 13

Введение

Комплексное использование твердых горючих ископаемых, разработка экологически чистых и экономически выгодных процессов утилизации отходов добычи и переработки топлив и решение задач, связанных с охраной окружающей среды, сделали необходимым создание методов количественного определения микроэлементов, содержащихся в твердых топливах.

В настоящее время широкое распространение получили инструментальные методы определения микроэлементов, многие из которых стандартизованы и гармонизированы с требованиями международных стандартов. Данные стандартные методы доступны, основаны на надежных и хорошо воспроизводимых процедурах, с их помощью можно получить точные результаты определения микроэлементов.

Целью настоящего стандарта является оказание помощи в выборе методов, подходящих для определения содержания микроэлементов в твердых горючих ископаемых.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Выбор методов определения микроэлементов. Рекомендации и требования

Solid mineral fuel. Selection of methods for the determination of trace elements. Guidance and requirements

Дата введения — 2025—05—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на каменные и бурые угли, лигниты, антрациты, кокс и горючие сланцы (далее — твердое минеральное топливо, топливо) и устанавливает общие рекомендации по выбору методов определения микроэлементов в твердом минеральном топливе. К микроэлементам, важным с точки зрения защиты окружающей среды, относят сурьму, мышьяк, бериллий, бор, кадмий, хлор, хром, кобальт, медь, фтор, свинец, марганец, ртуть, молибден, никель, селен, таллий, ванадий и цинк, а также радиоактивные микроэлементы торий и уран.

В настоящем стандарте не приведено описание процедур определения отдельных микроэлементов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.010 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения

ГОСТ 8.315 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

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 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9326 (ИСО 587—97) Топливо твердое минеральное. Методы определения хлора

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

ГОСТ 13867 Продукты химические. Обозначение чистоты

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

Издание официальное

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

ГОСТ 28974 Угли бурые, каменные и антрациты. Методы определения бериллия, бора, марганца, бария, хрома, никеля, кобальта, свинца, галлия, ванадия, меди, цинка, молибдена, иттрия и лантана

ГОСТ 29087 (ИСО 352—81) Топливо твердое минеральное. Метод определения хлора сжиганием при высокой температуре

ГОСТ 32977 Топливо твердое минеральное. Определение микроэлементов в золе атомно-абсорбционным методом

ГОСТ 32980 (ISO 15237:2003) Топливо твердое минеральное. Определение содержания общей ртути

ГОСТ 32982 (ISO 11724:2004) Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора

ГОСТ 33502 Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего хлора сжиганием в калориметрической бомбе с последующим определением в растворе с помощью ион-селективного электрода

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

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

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

ГОСТ Р 54237 Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

ГОСТ Р 54242 (ИСО 11723:2016) Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего мышьяка и селена

ГОСТ Р 58144 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ Р 58973 Оценка соответствия. Правила к оформлению протоколов испытаний

ГОСТ Р 59013 Топливо твердое минеральное. Определение содержания хлора

ГОСТ Р 59014 Угли бурые, каменные и антрацит. Определение содержания фтора

ГОСТ Р 59015 Топливо твердое минеральное. Метод определения содержания мышьяка

ГОСТ Р 59176 Топливо твердое минеральное. Определение содержания ртути на основе прямого сжигания

ГОСТ Р 59177 Топливо твердое минеральное. Определение содержания общей ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии в «холодном паре»

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

ГОСТ Р 59257 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и брикеты. Метод приготовления сборных проб

ГОСТ Р 59592 Топливо твердое минеральное. Методы определения химического состава золы

ГОСТ Р 59593 Топливо твердое минеральное. Метод определения содержания кадмия

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

ГОСТ Р ИСО 5725-2 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-3 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-5 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-6 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 18283—2010 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, определения и сокращения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 17070.

В настоящем стандарте применены обозначения показателей и индексов к ним по ГОСТ 27313.

Примечание — В соответствии с ГОСТ 27313 термины, приведенные в настоящем стандарте, применимы ко всем видам топлива, перечисленным в разделе 1.

В таблице 1 приведены полные наименования инструментальных методов, применяемых для определения микроэлементов в твердых минеральных топливах, и их сокращения (аббревиатуры) на русском и английском языках.

Таблица 1 — Полные и сокращенные наименования методов анализа

Аббревиатура		Наименование метода	
на английском языке	на русском языке	на английском языке	на русском языке
AAS	ААС	Atomic absorption spectrometry	Атомно-абсорбционная спектрометрия
AFS	АФС	Atomic fluorescence spectrometry	Атомно-флуоресцентная спектрометрия
CV-AAS	ААС-ХП	Cold-vapour atomic absorption spectrometry	Атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией методом холодного пара
GF-AAS	ААС-ГП (ААС-ЭТА)	Graphite-furnace atomic absorption spectrometry	Атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией в графитовой печи (с электротермической атомизацией)
HG-AAS	ААС-ГГ	Hydride generation atomic absorption spectrometry	Атомно-абсорбционная спектрометрия с гидридной генерацией
AFS-AAS	АФС-ГГ	Atomic fluorescence spectrometry atomic absorption spectrometry	Атомно-флуоресцентная спектрометрия с гидридной генерацией
IC	ИХ	Ion chromatography	Ионная хроматография
ICP-AES	ИСП-АЭС	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry	Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ICP-OES	ИСП-ОЭС	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry	Оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ICP-MS	ИСП-МС	Inductively coupled plasma mass spectrometry	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
INAA	ИНАА	Instrumental neutron activation analysis	Инструментальный нейтронно-активационный анализ

Окончание таблицы 1

Аббревиатура		Наименование метода	
на английском языке	на русском языке	на английском языке	на русском языке
ISE	ИСЭ	Ion selective electrode	Ион-селективный электрод
XRF	РФА	X-ray fluorescence spectrometry	Рентгено-флуоресцентная спектрометрия

4 Сущность методов

Сущность методов определения микроэлементов в твердых минеральных топливах заключается либо в измерении их количественного содержания в исходном топливе инструментальными методами (ИНАА, РФА), либо в разложении пробы топлива путем озоления (а также иными способами температурного воздействия, исключающими потерю определяемых микроэлементов), либо перевода в раствор с последующим определением содержания микроэлементов в продуктах разложения подходящими химическими, физико-химическими или инструментальными методами.

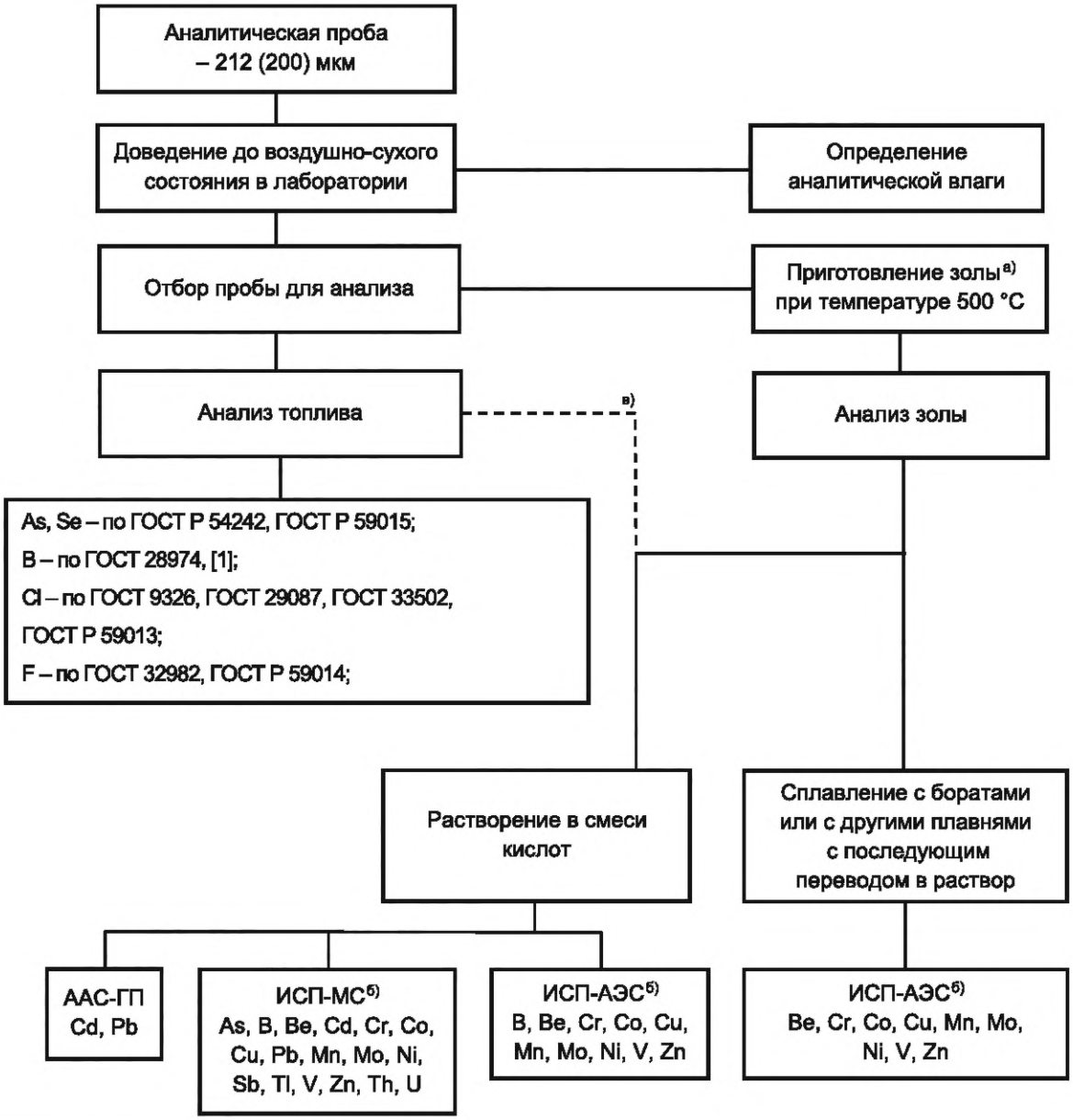
Выбор метода определения микроэлементов или способа разложения пробы зависит от формы нахождения микроэлементов в топливе, их свойств и ожидаемого содержания в пробе.

При определении микроэлементов, не образующих летучих соединений при температуре 500 °С (например, бериллий, хром, кобальт, медь, марганец, никель), анализ, как правило, проводят из золы топлива. Пробы топлива озоляют при температуре (500 ± 10) °С, после чего переводят микроэлементы в раствор путем обработки золы смесью кислот или сплавления золы со смесью боратов или других плавней и растворения плава в кислотах.

При определении микроэлементов, соединения которых могут улетучиваться в условиях озоления (например, бор, хлор, фтор, ртуть и селен), анализ проводят без озоления топлива. Разложение навески твердого минерального топлива проводят спеканием со смесью Эшка, сжиганием в калориметрической бомбе, обработкой смесью концентрированных кислот или путем пирогидролиза.

На рисунке 1 приведена схема испытания твердых минеральных топлив при определении микроэлементов.

Примечание — Краткий обзор способов разложения проб твердого минерального топлива с целью определения в них содержания микроэлементов приведен в приложении А.



а) Если для анализа используют золу пробы, полученную в лабораторных условиях стандартными методами, значение такой зольности пробы используют для дальнейшего пересчета результатов на топливо.

б) Раствор, получаемый путем растворения сплава с боратом или другим плавнем, может быть также использован для определения указанных элементов методом ИСП-МС или другими методами, если при этом обеспечена необходимая чувствительность.

в) Обозначенный на схеме пунктирной линией способ получения анализируемого раствора путем обработки топлива смесью кислот является альтернативным растворению в смеси кислот предварительно озоленной пробы. Как правило, его используют для определения элементов методом ИСП-МС.

Рисунок 1 — Схема испытания твердых минеральных топлив при определении микроэлементов

5 Приготовление пробы

5.1 Приготовление пробы твердого минерального топлива для определения микроэлементов

Проба топлива для определения микроэлементов представляет собой аналитическую пробу, измельченную до крупности частиц менее 212 мкм, приготовленную по ГОСТ 23083, ГОСТ Р 59248, ГОСТ Р 59257, ГОСТ Р ИСО 18283 или ГОСТ Р ИСО 13909-5.

Допускается использовать аналитическую пробу, измельченную до крупности частиц менее 200 мкм. Для отдельных видов испытаний в стандартах указаны особые требования по крупности пробы для дальнейшего анализа.

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 окружающего воздуха.

При взятии навески топлива для определения микроэлементов в течение короткого промежутка времени из той же пробы отбирают навески для определения содержания аналитической влаги по ГОСТ 33503, ГОСТ 11014 или ГОСТ 27589 (для кокса) для пересчета результатов на другие состояния топлива, отличные от воздушно-сухого.

5.2 Приготовление пробы золы для определения микроэлементов

Приготовление золы для определения микроэлементов проводят при температуре (500 ± 10) °С. Навеску твердого минерального топлива, приготовленного в соответствии с 5.1, помещают в предварительно взвешенный фарфоровый, платиновый или кварцевый тигель, или лотки из огнеупорной керамики, подготовленные в соответствии с приложением А, 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, 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 их сначала на воздухе, а затем в эксикаторе без осушителя. После охлаждения до комнатной температуры взвешивают тигли. Проводят контрольные прокаливания продолжительностью 30 мин каждое с последующим охлаждением и взвешиванием тиглей до тех пор, пока разность результатов двух последовательных взвешиваний станет не более 1 мг. Все взвешивания проводят на весах с точностью до 0,1 мг. Для расчета зольности используют результат последнего взвешивания. Полученное значение зольности используют для пересчета результатов определения микроэлементов в золе на исходное твердое минеральное топливо по формуле (2).

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 Обзор методов определения микроэлементов

6.1 Мышьяк и селен

Мышьяк и селен определяют в виде их водородных соединений методом атомно-абсорбционной или атомно-флуоресцентной спектрометрии с генерацией гидридов (ААС-ГГ, АФС-ГГ). Навеску топлива спекают со смесью Эшка при температуре 800 °С, а затем обрабатывают соляной кислотой. Метод определения мышьяка и селена в твердых минеральных топливах установлен в ГОСТ Р 54242. Определение мышьяка также проводят с использованием безэлектродной высокочастотной лампы без применения гидридной приставки.

В ГОСТ Р 59015 установлен физико-химический метод определения мышьяка в твердом минеральном топливе, предусматривающий разложение навески топлива спеканием со смесью Эшка. Отделяют мышьяк от мешающих примесей отгонкой в виде трихлорида, который поглощают концентрированной азотной кислотой для окисления мышьяка до As (V). После упаривания азотной кислоты остаток обрабатывают при нагревании раствором серной кислоты. В сернокислом растворе As (V) образует с молибдатом аммония в присутствии сульфата гидразина окрашенное комплексное соединение — мышьяковомолибденовую синь. Содержание мышьяка в топливе определяют спектрофотометрическим методом по интенсивности окраски раствора с использованием градуировочного графика.

В золе топлива селен отсутствует, т. к. теряется в значительной степени или полностью при температуре ниже 500 °С. Мышьяк можно определить в золе твердого минерального топлива, полученной в лаборатории при температуре не выше 500 °С (см. [2]). Для определения мышьяка в золе топлива рекомендована методика, включающая сплавление золы со смесью метабората/тетрабората лития или путем разложения смесью кислот (азотной, соляной и фтористоводородной). Определяют мышьяк в

растворе в виде водородного соединения методом ААС-ГГ или АФС-ГГ. Мышьяк и селен также можно определять методом ИСП-МС, если есть возможность устранить интерференцию, вызванную хлоридом аргона.

6.2 Бор

Бор относится к летучим элементам, поэтому озоление топлива с целью разложения пробы и получения анализируемого раствора при определении бора не применяют.

По ГОСТ 28974 для определения бора пользуются эмиссионным спектральным количественным методом. Для этого пробу топлива подвергают термической обработке с последующим смешением остатка с буферной смесью, представляющей собой смесь графитового порошка, элементарной серы, оксида кремния или углекислого натрия в определенном соотношении.

Метод определения бора также установлен в [1]. Для определения бора пробу топлива спекают со смесью Эшка при температуре 800 °С, а затем растворяют в соляной кислоте. Процедура приготовления анализируемого раствора аналогична стандартной методике определения мышьяка и селена по ГОСТ Р 54242.

Бор в растворе определяют методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) (см. [1]) или методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

6.3 Сурьма, бериллий, кадмий, хром, кобальт, медь, свинец, марганец, молибден, никель, таллий, ванадий, цинк, торий и уран

Данные элементы можно определять разными спектрометрическими методами. Сурьму, бериллий, кадмий, хром, кобальт, медь, свинец, марганец, молибден, никель, ванадий и цинк в угле и коксе определяют по [2]. Рекомендуемый ход анализа описан ниже.

Озоляют пробу топлива при максимальной температуре (500 ± 10) °С для удаления углеродсодержащего материала. Приготовленную для анализа золу сплавляют со смесью метабората и тетрабората лития (см. [3]) или разлагают смесью кислот (соляной, азотной и фтористоводородной). В полученный таким образом раствор добавляют борную кислоту для образования комплексных соединений фтора.

Концентрации микроэлементов в растворе определяют спектрометрическими методами. Традиционно использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). В настоящее время его в большинстве случаев заменили на метод ИСП-АЭС, подходящий для определения большинства представленных элементов, кроме сурьмы, кадмия, свинца, таллия, тория и урана, встречающихся в углях в очень низких концентрациях, и метод ИСП-МС, позволяющий определять элементы в следовых количествах.

Марганец также определяют одним из двух методов определения химического состава золы: методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) по ГОСТ Р 54237 или спектрофотометрическим методом по ГОСТ Р 59592. В ГОСТ Р 54237 дополнительно указана возможность использования других методов разложения золы пробы при условии достижения полноты извлечения определяемых элементов. Для этого необходимо проверить выбранный метод разложения с использованием стандартного образца (СО) и сравнить полученные результаты с аттестованными значениями содержаний определяемых элементов в СО.

Примечания

1 Некоторые из этих микроэлементов можно определить методом РФА, однако чувствительности данного метода недостаточно для точного определения бериллия, кадмия, таллия, тория и урана.

2 Торий и уран также могут быть определены описанным методом, но при растворении золы в смеси кислот следует учитывать, что эти элементы могут образовывать нерастворимые фтористые соединения. Для предотвращения такого образования следует соблюдать некоторые меры предосторожности. Торий и уран следует определять в течение первых 2 ч после приготовления раствора золы в смеси кислот или раствор следует частично упарить для удаления фтористоводородной кислоты.

3 Мышьяк допускается определять по [2].

Бериллий, марганец, хром, никель, кобальт, свинец, ванадий, медь, цинк и молибден определяют так же, как и бор по ГОСТ 28974.

Бериллий, хром, медь, марганец, никель, свинец, ванадий и цинк определяют также методом атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в пламени по ГОСТ 32977. Процедуры подготов-

ки пробы и приготовления анализируемого раствора аналогичны процедурам по [4], за исключением возможности сплавления полученной золы со смесью метабората и тетрабората лития.

Метод определения кадмия приведен в ГОСТ Р 59593. Для его определения пробу твердого минерального топлива подвергают мягкому озолению при температуре (500 ± 10) °С. Полученную золу растворяют в смеси концентрированных азотной, соляной и фтороводородной кислот при нагревании в присутствии борной кислоты для связывания ионов фтора. Содержание кадмия в полученном растворе устанавливают методом добавок при помощи атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией.

Примечание — Кадмий и свинец также определяют методом ААС-ГП.

6.4 Хлор

Методы определения хлора установлены в ГОСТ 9326, ГОСТ 29087[1)], ГОСТ Р 59013 и ГОСТ 33502, включающими разные способы разложения пробы топлива и разные методы определения хлора в полученных растворах.

По ГОСТ 9326 для определения хлора пробу топлива спекают со смесью Эшка с последующим растворением спека в азотной кислоте или сжигают в калориметрической бомбе в присутствии поглотительного раствора. В полученных растворах определяют хлор химическими методами (меркуриметрическое титрование, титрование по Фольгарду, потенциометрическое титрование с использованием хлорид-селективного электрода).

По ГОСТ Р 59013 спек, полученный путем сжигания навески топлива со смесью Эшка, обрабатывают раствором азотной кислоты и осаждают известным количеством раствора азотнокислого серебра определенной концентрации, взятого в избытке. Количество непрореагировавшего с хлором избытка азотнокислого серебра определяют методом обратного титрования по Фольгарду.

Метод по ГОСТ 33502 заключается в разложении пробы сжиганием в калориметрической бомбе и определении хлора в растворе с использованием хлорид-селективного электрода (ИСЭ) (метод стандартных добавок). Для переведения хлора в раствор можно также применить разложение навески топлива путем пирогидролиза. Процедура аналогична приведенной в ГОСТ 32982. В поглотительном растворе хлор определяют методом ионной хроматографии (ИХ) или с использованием хлорид-селективного электрода (ИСЭ).

Определение содержания хлора по ГОСТ 29087 заключается в сжигании пробы топлива в потоке кислорода в трубчатой печи при температуре от 1250 °С до 1350 °С, дальнейшем поглощении кислых газов и объемном определении содержания хлора титрованием.

Удобным и точным методом прямого определения хлора в топливе является метод РФА.

Примечание — Хлор, как правило, относят не к микроэлементам, а к элементам, присутствующим в угле в малом количестве, и выражают его содержание в процентах (см. таблицу 2).

6.5 Фтор

Фтор определяют одним из двух стандартных методов. Метод по ГОСТ 32982 заключается в пирогидролитическом разложении навески пробы и определении в растворе ионов фтора с использованием фторид-селективного электрода (ИСЭ) или ионной хроматографии (ИХ).

Метод по ГОСТ Р 59014[1)] заключается в сжигании навески топлива в калориметрической бомбе и последующем определении в растворе фторид-ионов с использованием фторид-селективного электрода (ИСЭ); метод используют только для топлива с зольностью менее 30 %.

6.6 Ртуть

Ртуть в твердом минеральном топливе определяют по ГОСТ Р 59176, ГОСТ Р 59177 и ГОСТ 32980.

ГОСТ Р 59176 основан на термическом разложении пробы топлива, сопровождающемся атомизацией ртути, переносе атомарной ртути в аналитическую кювету анализатора потоком воздуха и измерении атомного поглощения ртути с коррекцией неселективного поглощения на основе эффекта Зеемана.

ГОСТ Р 59177 устанавливает определение массовой доли общей ртути с использованием метода беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии в «холодном паре» растворов, полученных путем кислотной экстракции или влажного окисления твердых проб топлива.

[1)] Стандарт не распространяется на кокс.

По ГОСТ 32980 навеску топлива сжигают в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода, при этом ртуть абсорбируется разбавленным раствором азотной кислоты, добавляемой в бомбу перед сжиганием. В полученном из смыва бомбы растворе после его фильтрования ртуть восстанавливают хлоридом олова и определяют методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией методом холодного пара (ААС-ХП).

Известно также несколько альтернативных методов определения ртути. Для разложения топлива можно обработать пробу кислотами в автоклаве, помещенном в микроволновую печь, или в закрытом сосуде на водяной бане, или кипятить в смеси азотной и серной кислот с обратным холодильником (см. [4]).

Действуют инструментальные методы анализа, по которым топливо сжигают, а ртуть поглощают в коллекторе с проволокой из золота. Затем коллектор нагревают и ртуть испаряется. Концентрацию ртути определяют прямым анализом пламени (см. [5]).

6.7 Радионуклиды

В углях, как в природном сырье, содержатся радионуклиды. Их радиоактивность может быть измерена гамма-спектрометрами с высокой разрешающей способностью (см. [6]).

7 Обработка и представление результатов

Массовую долю микроэлемента в сухом топливе $Э^d$, мг/кг, вычисляют по формуле

$$Э^d = Э^a \frac{100}{100 - W^a}, \quad (1)$$

где $Э^a$ — массовая доля микроэлемента Э в воздушно-сухой пробе топлива, мг/кг;

W^a — массовая доля влаги в воздушно-сухой пробе топлива (влаги аналитической пробы), %.

Если определение микроэлемента проводят из предварительно озоленной пробы топлива, массовую долю микроэлемента в воздушно-сухом топливе, мг/кг, вычисляют по формуле

$$Э^a = Э_A \frac{A^a_{500}}{100}, \quad (2)$$

где $Э_A$ — массовая доля микроэлемента Э в золе, мг/кг золы;

A^a_{500} — зольность воздушно-сухой пробы при температуре озоления 500 °С, %.

Результаты испытаний округляют в соответствии с требованиями применяемого стандарта. Микроэлементы в протоколе приводят в виде символов в алфавитном порядке.

8 Требования к чувствительности методов определения микроэлементов

При выборе метода определения микроэлементов следует обратить внимание на то, что чувствительность и предел обнаружения метода должны быть достаточными для определения концентраций этих элементов в твердых минеральных топливах, а прецизионность метода должна удовлетворять требованиям, указанным в стандартах на методы определения микроэлементов. Типичные диапазоны концентраций микроэлементов в товарных углях и требуемые пределы обнаружения спектральных методов анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Диапазоны концентраций микроэлементов в товарных углях и требуемые нижние пределы обнаружения

Элемент	Диапазон концентраций[a)]	Требуемый нижний предел обнаружения, мг/кг
As	От 0,5 до 25,0 мг/кг	0,1 мг/кг
B	От 5 до 400 мг/кг	5 мг/кг
Be	От 0,1 до 20 мг/кг	0,1 мг/кг
Cd	От 0,05 до 0,090 мг/кг	0,01 мг/кг

Окончание таблицы 2

Элемент	Диапазон концентраций[a)]	Требуемый нижний предел обнаружения, мг/кг
Cl	От 0,01 % абс. до 0,2 % абс.	0,01 % абс.
Co	От 0,5 до 30 мг/кг	1 мг/кг
Cr	От 0,5 до 60 мг/кг	1 мг/кг
Cu	От 0,5 до 50 мг/кг	1 мг/кг
F	От 20 до 500 мг/кг	50 мг/кг
Hg	От 0,01 до 4,0 мг/кг	0,01 мг/кг
Mn	От 5 до 300 мг/кг	1 мг/кг
Mo	От 0,1 до 10 мг/кг	1 мг/кг
Ni	От 0,5 до 50 мг/кг	1 мг/кг
Pb	От 2 до 80 мг/кг	1 мг/кг
Sb	От 0,1 до 10 мг/кг	0,1 мг/кг
Se	От 0,2 до 10 мг/кг	0,1 мг/кг
Th	От 0,5 до 10 мг/кг	0,1 мг/кг
Tl	От 0,1 до 10 мг/кг	0,1 мг/кг
U	От 0,5 до 10 мг/кг	0,1 мг/кг
V	От 2 до 100 мг/кг	1 мг/кг
Zn	От 5 до 300 мг/кг	1 мг/кг

[a)] Данные по Свэйну (см. [7]).

Правильность результатов измерений, полученных методами, выбранными для определения микроэлементов, оценивают предпочтительно путем использования СО утвержденного типа, а также сравнением с результатами, полученными с помощью референтных методик (см. Б.7) в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1 — ГОСТ Р ИСО 5725-6 и ГОСТ 33654.

СО топлива широко распространены и применяются для контроля возможных потерь определяемого элемента в ходе испытания, а также при проведении отдельных процедур. СО золы топлива используют для контроля в тех методах, в которых озоление пробы является составной частью методики определения.

Анализ СО следует проводить одновременно с каждой партией проб, и результат этого анализа, а также аттестованное значение содержания определяемого элемента, указанное в документации на СО, необходимо приводить в протоколе испытаний.

9 Прецизионность

Прецизионность результатов измерений приведена в стандартах на методы определения микроэлементов.

10 Протокол испытаний

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

а) полную идентификацию анализируемой пробы;

б) обозначение выбранного метода анализа;

в) концентрацию каждого микроэлемента в пробе топлива, выраженную в миллиграммах на килограмм;

г) состояние топлива, для которого выражен результат;

д) массовую долю влаги воздушно-сухой пробы, если результаты выражены на воздушно-сухое состояние топлива.

Приложение А
(справочное)

Альтернативные способы приготовления растворов при разложении углей

Известны различные способы разложения угля или золы угля для приготовления растворов, используемых при определении микроэлементов различными аналитическими методами, такими как ИСП-АЭС и ИСП-МС.

Большинство способов заключается в сплавлении золы с плавнями или в обработке ее смесью кислот, в состав которой входит фтористоводородная кислота. Другая группа способов заключается в разложении топлива смесью кислот, включающей фтористоводородную кислоту, а также в обработке перекисью водорода с целью окисления органической массы топлива (см. [8]). Единственный способ переведения угля в раствор, не требующий применения фтористоводородной кислоты, заключается в разложении угля при высокой температуре и давлении в автоклаве с использованием микроволновой печи (см. [9]).

Необходимость применения при разложении угля фтористоводородной кислоты в настоящее время находится в стадии рассмотрения. Предметом обсуждения является вопрос о том, все ли определяемые элементы могут быть извлечены из минеральной массы угля в отсутствие фтористоводородной кислоты.

Не достигнуто согласие по вопросу о преимуществах и недостатках методов, основанных на разложении непосредственно угля и на предварительном озолении пробы и разложении полученной золы.

Способ разложения угля смесью кислот с целью получения растворов, в которых измеряют содержание микроэлементов, имеет некоторые преимущества, например удается избежать потерь летучих элементов. Основной недостаток этого способа — отсутствие уверенности в том, что при разложении угля смесью кислот и перекисью водорода все определяемые элементы переходят из органической массы угля в раствор. С другой стороны, озоление угля может приводить к загрязнению пробы, а также к потере некоторых микроэлементов. К загрязнению пробы может приводить любая процедура в процессе определения микроэлементов, но риск загрязнения может быть снижен. Также могут быть приняты меры, предотвращающие потери некоторых микроэлементов при озолении. Такие элементы, как B, Hg, Se и галогены при озолении улетучиваются. Потери других микроэлементов во время озоления угля при температуре ниже или равной 500 °С не происходят.

Согласно настоящему стандарту, каждый химик-аналитик самостоятельно решает, какой метод необходимо применить, проверяя его путем анализа соответствующих СО (угля или золы угля). Рекомендуется при выборе метода заранее оценить, соответствует ли выбранная методика требованиям к точности определения данного элемента, а его ожидаемая концентрация пределам обнаружения метода, обеспечивает ли методика измерения микроэлемента обнаружение таких его концентраций, которые соответствуют требованиям к ПДК этого элемента в экологических нормативах, нормативах охраны труда и т. д. Так, например, если определяемые элементы не извлекаются из СО угля или, наоборот, улетучиваются при озолении СО угля, такой метод для определения этих элементов не подходит.

Приложение Б
(справочное)

Общие требования к оборудованию и реактивам, применяемым при определении микроэлементов

Настоящее приложение объединяет требования к оборудованию и реактивам, изложенные в стандартах на методы определения микроэлементов, перечисленные в разделе 6, а также требования по технике лабораторных работ при определении микроэлементов.

Б.1 При определении микроэлементов необходимо принимать меры, позволяющие исключить возможность потери некоторого количества элемента и внесения загрязнений в пробу для анализа из лабораторной посуды, атмосферы, реактивов и оборудования.

Б.2 В стандартах на методы определения микроэлементов описания конкретных моделей или типов приборов не приводят, ограничиваясь, как правило, только наименованием и общими требованиями, предъявляемыми к измерительной аппаратуре, используемой для данного метода.

Подготовку приборов к работе и оптимизацию условий измерения проводят в соответствии с инструкцией изготовителя по эксплуатации прибора. Готовность прибора к работе проверяют испытанием СО или аттестованных смесей (см. Б.7). Для этих целей допускается использовать собственные СО предприятия или лаборатории.

Б.3 Для проведения анализа используют лабораторную посуду из стекла по ГОСТ 25336 и ГОСТ 1770, посуду из прозрачного кварцевого стекла по ГОСТ 19908, фарфора по ГОСТ 9147 и платины по ГОСТ 6563, а также из полимерных материалов.

Посуду из стекла, не бывшую в употреблении, моют моющими средствами, рекомендуемыми руководством по технике лабораторных работ, после чего тщательно промывают проточной водой и ополаскивают дистиллированной водой (см. Б.4).

Посуду из фарфора, керамики или кварца, используемую для озоления проб, предварительно прокаливают до постоянной массы при температуре озоления, а после охлаждения хранят в эксикаторе.

Изделия из платины кипятят в водном растворе соляной кислоты (1:1) или в разбавленном растворе азотной кислоты (5:95), промывают проточной водой и ополаскивают дистиллированной водой (см. Б.4).

Для хранения дистиллированной воды (см. Б.4) и растворов, а также для кислотного разложения зол применяют пластиковые сосуды из полиэтилена высокого давления, полипропилена или тефлона, герметично закрывающиеся завинчивающимися крышками. Перед использованием сосуды наполняют раствором азотной кислоты (1:9) и выдерживают не менее 48 ч, а затем промывают проточной водой и ополаскивают дистиллированной водой (см. Б.4). Сосуды, предназначенные для кислотного разложения зол, должны выдерживать температуру 130 °С и давление, развивающееся в процессе разложения пробы, в течение нескольких часов. Перед каждым использованием сосуды проверяют на отсутствие трещин путем умеренного сдавливания.

Б.4 При определении микроэлементов в твердом минеральном топливе используют воду для лабораторного анализа 1-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501 или дистиллированную воду по ГОСТ 58144 подвергают двойной перегонке в аппаратуре из кварцевого стекла или деионизируют. Воду хранят в герметично закрытой емкости из полиэтилена высокого давления или полипропилена (см. Б.3).

Б.5 При проведении анализа следует использовать химические реактивы, степень чистоты которых не ниже ч. д. а. по ГОСТ 13867.

Б.6 Для приготовления градуировочных растворов применяют химические реактивы (оксиды и соли определяемых элементов) высокой степени чистоты — не менее 99,99 % масс.

Для градуировки спектрометров градуировочные растворы могут быть приготовлены также из государственных стандартных образцов (ГСО) состава водных растворов элементов, аттестованных в соответствии с требованиями ГОСТ 8.315, путем соответствующего разбавления. Наряду с ГСО состава растворов индивидуальных элементов допускается использовать многокомпонентные ГСО. Необходимо оценивать стабильность градуировочных характеристик и проводить регулярные повторные градуировки приборов, следуя рекомендациям стандартов на методы определения микроэлементов, а также руководствам по эксплуатации применяемых приборов.

Б.7 Для контроля правильности результатов определения микроэлементов в топливах предпочтительно используют СО утвержденного типа, аттестованные в соответствии с требованиями ГОСТ 8.315, или сравнивают полученные результаты с результатами измерений, проведенных с использованием референтных методик, соответствующих требованиям ГОСТ 8.010. При отсутствии в Государственном реестре необходимых ГСО утвержденного типа допускается использовать аттестованные смеси (АС), содержание определяемого компонента в которых установлено на основе использования референтных методик. ГСО и АС должны быть близкими по составу и содержанию элементов к анализируемым пробам.

Библиография

[1] AS 1038.10.3, Уголь и кокс. Анализ и испытания. Определение микроэлементов. Уголь и кокс. Определение содержания бора методом ИСП-АЭС (Coal and coke. Analysis and testing. Determination of trace elements. Coal and coke. Determination of boron content. ICP-AES method)

[2] АСТМ Д6357, Стандартные методы определения следовых элементов в угле, коксе и остатках от сжигания угля с помощью атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрического анализа с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в графитовой печи (Test methods for determination of trace elements in coal, coke, & combustion residues from coal utilization processes by inductively coupled plasma atomic emission, inductively coupled plasma mass, & graphite furnace atomic absorption spectrometry)

[3] AS 1038.14.1, Уголь и кокс. Анализ и испытания. Зола углей высокого ранга и зола кокса. Макро- и микроэлементы. Метод с использованием сплавления с боратом и пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (Coal and coke. Analysis and testing. Higher rank coal ash and coke ash. Major and minor elements. Borate fusion/flame atomic absorption spectrometric method)

[4] АСТМ Д6414, Стандартный метод определения общей ртути в угле и остатках от сжигания угля с использованием экстракции кислотой или мокрого окисления и атомно-абсорбционного анализа с атомизацией холодным паром (Standard test methods for total mercury in coal and coal combustion residues by acid extraction or wet oxidation/cold vapor atomic absorption)

[5] АСТМ Д6722, Стандартный метод определения общей ртути в угле и остатках от сжигания угля путем прямого анализа пламени (Standard test method for total mercury in coal and coal combustion residues by direct combustion analysis)

[6] Fardy J.J., McOrist G.D., Farrar Y.J. The analysis of coals and fly ash for trace elements and natural radioactivity, Proceedings Australian Coal Science Conference, Churchill, 3 to 5 December 1984, pp. 159—16

[7] Swaine D.J., Trace Elements in Coal. Butterworths, London, 1990

[8] CEN/TS 15297, Твердые биотоплива. Определение микроэлементов (Solid biofuels. Determination of minor elements)

[9] Wang J., Nakazato T., Sakanishi K., Yamada O., Tao H., Saito I. Microwave digestion with HNO_3/H_2O_2 mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS, Analytica Chimica Acta, 514, 2004, pp. 115—124

УДК 662.6:543.812:006.354 ОКС 75.160.10

Ключевые слова: твердое минеральное топливо, выбор методов определения микроэлементов, рекомендации и требования

Редактор *Е.В. Якубова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 04.06.2024. Подписано в печать 14.06.2024. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,63.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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