ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 55879— 2024

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Определение химического состава золы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии

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. № 689-ст

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений следующих стандартов:

- АСТМ Д4326—21 «Стандартный метод определения макро- и микроэлементов в золе углей и коксов методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии» (ASTM D4326—21 «Standard test method for major and minor elements in coal and coke ash by X-ray fluorescence», NEQ);
- ИСО 13605:2018 «Топливо твердое минеральное. Макро- и микроэлементы в золе угля и золе кокса. Метод волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии» (ISO 13605:2018 «Solid mineral fuels — Major and minor elements in coal ash and coke ash — Wavelength dispersive x-ray fluorescence spectrometric method», NEQ)

5 ВЗАМЕН ГОСТ Р 55879—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 Сущность метода 2
4 Общие положения 3
4.1 Требования к условиям измерений 3
4.2 Требования безопасности 3
4.3 Требования к квалификации операторов 3
5 Средства измерения, испытательное и вспомогательное оборудование 3
6 Реактивы и материалы 4
7 Отбор и подготовка проб твердого минерального топлива 5
8 Озоление пробы 6
9 Приготовление препарата для анализа 6
9.1 Приготовление смеси для плавления 6
9.2 Плавление смеси золы и плавней 7
9.3 Приготовление плавленого (стекловидного) диска 7
9.4 Приготовление таблетки из плавленого диска 7
9.5 Приготовление таблетки из золы со связующим веществом методом прессования 8
9.6 Общие требования к приготовлению препарата 8
10 Подготовка к испытаниям 8
10.1 Подготовка рентгенофлуоресцентного спектрометра 8
10.2 Градуировка рентгенофлуоресцентного спектрометра 8
10.3 Подготовка препаратов из стандартных образцов 8
11 Проведение измерений и обработка результатов измерений 9
12 Прецизионность 9
12.1 Общие положения 9
12.2 Систематическая погрешность метода 9
13 Протокол испытаний 9
Приложение А (справочное) Прецизионность метода 10
Библиография 11

Введение

Определение химического состава золы необходимо для полной характеристики качества топлив.

Химический состав золы является важным фактором, определяющим выбор технологии сжигания топлив, свойства получающихся шлаков и зольных уносов, способы их удаления и утилизации.

Зола, полученная стандартным методом в лаборатории, отличается по составу от минеральной массы исходного топлива и от твердых остатков сжигания топлив в промышленных условиях. Однако, зная состав золы исходного топлива и общее направление изменений, происходящих в минеральной массе топлив при сжигании, можно получить представление о составе твердых остатков сжигания.

При разработке настоящего стандарта учтены рекомендации АСТМ Д4326—21 и ИСО 13605:2018, а также практика отечественных лабораторий при использовании методов определения химического состава золы топлив.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Определение химического состава золы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Solid mineral fuel. Determination of chemical composition of ash by x-ray fluorescence

Дата введения — 2025—05—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на бурые и каменные угли, лигниты, антрациты, горючие сланцы, кокс, торф, топливные брикеты, отходы добычи и обогащения углей, а также на твердые остатки сжигания углей и материалы на их основе, включая золу уноса (далее — твердое минеральное топливо, топливо), и устанавливает рентгенофлуоресцентный метод определения химического состава золы твердого минерального топлива.

Под химическим составом золы твердого минерального топлива понимают содержание в золе основных 11 элементов в пересчете на оксиды: кремния, алюминия, железа, кальция, магния, титана, фосфора, марганца, калия, натрия и серы.

В настоящем стандарте в составе золы дополнительно определяют два микроэлемента в пересчете на оксиды — барий и стронций.

При определении химического состава золы арбитражными являются методы химического анализа, установленные в ГОСТ Р 59592.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3652 Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

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

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

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

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

Издание официальное

ГОСТ 11305 Торф и продукты его переработки. Методы определения влаги

ГОСТ 11306 Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности

ГОСТ 13867 Продукты химические. Обозначение чистоты

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

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

ГОСТ Р 8.568 Государственная система обеспечения единства измерений. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения

ГОСТ Р 8.691 (Руководство ИСО 31:2000) Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Содержание паспортов и этикеток

ГОСТ Р 8.871 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы предприятий и отраслей. Общие требования

ГОСТ Р 51568 (ИСО 3310-1—90) Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия

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

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

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 59592—2021 Топливо твердое минеральное. Методы определения химического состава золы

ГОСТ Р ИСО 13909-1 Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 1. Общее введение

ГОСТ Р ИСО 13909-5 Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 5. Кокс. Отбор проб из движущихся потоков

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 Сущность метода

3.1 Метод основан на анализе характеристического спектра вторичного флуоресцентного излучения атомов элементов пробы золы, который возникает под действием первичного рентгеновского излучения.

Возбуждение атомов элементов пробы, выделение из всего потока излучения атомов пробы спектральных линий, принадлежащих каждому из определяемых элементов, и измерение их интенсивности происходит с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра. Интенсивность характеристической

флуоресценции определяемых элементов пересчитывают в единицы концентраций по градуировочным уравнениям, с использованием программного обеспечения спектрометра.

3.2 Озоляют анализируемую пробу твердого минерального топлива, затем из полученной золы готовят препарат в виде таблетки.

3.3 Помещают препарат в рентгенофлуоресцентный спектрометр. Обрабатывают измеренную спектрометром интенсивность характеристической флуоресценции определяемых элементов с использованием программного обеспечения по предварительно выполненным градуировкам и устанавливают массовую долю основных и дополнительных элементов химического состава золы.

3.4 Используют при определении всех основных элементов и стронция наиболее интенсивные спектральные линии серии K_α, а для определения бария — спектральную линию K-серии (K_α) или L-серии (L_α), в зависимости от модели используемого рентгенофлуоресцентного спектрометра.

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 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 (водопровод, электросети, канализация), приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021, средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009, средствами индивидуальной защиты и оказания первой помощи согласно [1] 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);
- соблюдать требования безопасности при работе с реактивами необходимо в соответствии с [1];
- проводить приготовление реактивов, озоление проб и приготовление препаратов для измерений в вытяжном шкафу;
- соблюдать правила пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004;
- соблюдать правила электробезопасности при работе с электрооборудованием согласно ГОСТ 12.1.019;
- при проведении испытаний необходимо следовать указаниям руководств по эксплуатации конкретного оборудования, в том числе рентгенофлуоресцентного спектрометра, а также [1];
- руководствоваться рекомендациями [2] при обращении с баллонами, наполненными сжатым газом (см. 6.4).

4.3 Требования к квалификации операторов

Необходимо проводить обучение персонала правилам безопасной работы, периодическую проверку усвоения приобретенных знаний, а также проверку соблюдения этих правил персоналом.

Выполнение испытаний должны проводить инженер-химик, техник или лаборант, имеющие высшее или специальное образование, опыт работы в химической лаборатории, изучившие техническую документацию на применяемое оборудование.

5 Средства измерения, испытательное и вспомогательное оборудование

5.1 Спектрометр рентгенофлуоресцентный, позволяющий измерять интенсивность характеристической флуоресценции определяемых элементов, обеспечивающий требуемую чувствительность для каждого определяемого элемента в соответствии с целями определения.

Для анализа могут быть использованы волнодисперсионные или энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры, снабженные вакуумной камерой или системой продувки измерительной камеры газом, указанным в инструкции к прибору.

5.2 Печь муфельная или другое устройство с рабочей температурой не ниже 1200 °С для сплавления золы с флюсом.

5.3 Тигли для плавления золы:

- из золото-платинового сплава Пл3л по ГОСТ 6563;
- графита (например, МПГ-6 или МПГ-7).

Допускается использовать другие химически и термически стойкие материалы, способные выдерживать указанные условия без потери и загрязнения пробы.

5.4 Форма для отливки плавленых дисков:

- из золото-платинового сплава Пл3л по ГОСТ 6563;
- графита (например, МПГ-6 или МПГ-7).

Допускается использовать формы для отливки плавленых дисков из иных материалов при условии, что материал формы будет термически и механически устойчив, не загрязнит пробу на уровне, влияющем на результаты анализа, и обеспечит легкое удаление диска из формы.

5.5 Пресс для изготовления таблеток, обеспечивающий необходимое давление для создания прочной и однородной таблетки.

5.6 Пресс-форма для прессования таблеток из порошка, позволяющая создавать гладкую, прочную таблетку, геометрически соответствующую параметрам прибора, или формы из комплекта рентгенофлуоресцентного спектрометра.

5.7 Печь муфельная для озоления проб с электронагревом, терморегулятором и достаточной вентиляцией в соответствии с требованиями ГОСТ Р 55661. Печь должна обеспечивать подъем температуры до (815 ± 10) °С с установленной скоростью и поддержание этой температуры при прокаливании зольного остатка до постоянной массы.

5.8 Тигли, лодочки или лотки для сжигания навески топлива из прозрачного кварцевого стекла по ГОСТ 19908, фарфора по ГОСТ 9147 или платины по ГОСТ 6563.

5.9 Шкаф сушильный с электронагревом и терморегулятором, обеспечивающий устойчивую температуру нагрева в интервале от 105 °С до 110 °С с естественной или принудительной вентиляцией, обеспечивающей кратность обмена воздуха до пяти объемов камеры сушильного шкафа в час.

5.10 Весы неавтоматического действия класса точности I (специального) по ГОСТ OIML R 76-1 с действительной ценой деления 0,1 мг.

5.11 Оборудование лабораторное для измельчения проб топлива, в т. ч. механический дисковый истиратель, механический истиратель планетарного или вибрационного типа с агатовыми, циркониевыми или другими рабочими органами, или ступки с пестиком, изготовленные из агата, муллита или карбида вольфрама.

Допускается использовать для измельчающих поверхностей другие материалы, не загрязняющие пробу на уровне, который может повлиять на результаты анализа.

5.12 Сита лабораторные из металлической проволочной сетки по ГОСТ Р 51568 с номинальным размером ячеек 212 (200) мкм и 71 (63) мкм.

5.13 Оборудование для гомогенизации образцов (например, магнитная мешалка), позволяющее создавать однородную смесь из пробы и связующего вещества.

5.14 Эксикатор по ГОСТ 25336 для хранения тиглей с золой и прессованных таблеток.

5.15 Щипцы тигельные, имеющие наконечники из платины или изготовленные из нержавеющей стали или титана.

5.16 Стаканчики для взвешивания стеклянные с крышками (бюксы) низкие по ГОСТ 25336 для определения влаги.

5.17 Секундомер или таймер, позволяющий показывать интервал времени с точностью до 1 мин.

Средства измерений должны быть утвержденного типа и поверены в установленном порядке [3], испытательное оборудование должно быть аттестовано в соответствии с ГОСТ Р 8.568.

6 Реактивы и материалы

При проведении испытаний следует использовать химические реактивы квалификации не ниже ч. д. а. (обозначение степени чистоты по ГОСТ 13867) и воду 2-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501.

6.1 Оксид лантана или оксид бария, степень чистоты не менее 99,99 %, применяют в качестве тяжелых поглотителей (добавки к плавням).

Не допускается использовать в качестве поглотителя оксид бария при определении оксида бария в составе золы.

6.2 Флюсы для плавления золы (плавни) — бораты лития или их смеси: тетраборат лития безводный ($Li_2B_4O_7$), метаборат лития ($LiBO_2$).

Примечания

1 Смесь реактивов (флюс) для плавления золы можно приготовить путем смешения компонентов по методике, принятой в лаборатории.

2 Смесь реактивов (флюс) для плавления золы не должна содержать анализируемых элементов в количестве более нижнего предела обнаружения используемого рентгенофлуоресцентного спектрометра, а также элементов, вызывающих спектральные помехи при анализе.

6.3 Полистирол эмульсионный, поливиниловый спирт, целлюлоза, крахмал, борная кислота или другое связующее вещество, рекомендованное в эксплуатационной документации на используемый рентгенофлуоресцентный спектрометр, для получения однородной, прочной и гладкой таблетки.

Примечание — Связующие вещества не должны содержать определяемых элементов в количестве более нижнего предела обнаружения используемого рентгенофлуоресцентного спектрометра, а также элементов, вызывающих спектральные помехи при анализе.

6.4 Газы квалификации не ниже ч. д. а. (см. ГОСТ 13867), необходимые для работы рентгенофлуоресцентного анализатора, в соответствии с эксплуатационной документацией на конкретный тип рентгенофлуоресцентного анализатора.

6.5 Кислота лимонная по ГОСТ 3652.

6.6 Кислота соляная по ГОСТ 3118.

6.7 Стандартные образцы (СО), утвержденные в установленном порядке, в качестве аттестованных характеристик которых указан химический состав золы твердых минеральных топлив или силикатных горных пород.

В качестве СО применяют ГСО, МСО, СО КООМЕТ, имеющие действующие паспорта по ГОСТ Р 8.691. Допускается использовать стандартные образцы предприятия (СОП) и отраслевые стандартные образцы (ОСО), имеющие сопроводительные документы в соответствии с ГОСТ Р 8.871.

Примечание — Допускается применять реактивы, в т. ч. числе импортные, технические характеристики которых не хуже указанных в разделе 6.

7 Отбор и подготовка проб твердого минерального топлива

Отбор проб твердого минерального топлива и приготовление аналитических проб осуществляют в соответствии с ГОСТ 11303, ГОСТ 23083, ГОСТ 33814, ГОСТ Р 59248, ГОСТ Р ИСО 13909-1, ГОСТ Р ИСО 13909-5 или ГОСТ Р ИСО 18283. Аналитическую пробу следует измельчить до прохождения ее через сито (см. 5.12) с размером отверстий 212 мкм (допускается использовать пробу, проходящую через сито с размером отверстий 200 мкм) и довести до воздушно-сухого состояния, для чего ее раскладывают тонким слоем и выдерживают на воздухе при комнатной температуре в течение минимального времени, необходимого для достижения равновесия между влажностью топлива и атмосферой лаборатории.

Допускается проводить отбор и подготовку проб отходов добычи и обогащения углей, а также твердых остатков сжигания и материалов на их основе по [4] или в соответствии с иными документами, действующими на предприятии. Аналитическую пробу также следует измельчить до размера менее 212 (200) мкм и довести до воздушно-сухого состояния.

До начала испытаний измельченную воздушно-сухую пробу топлива тщательно перемешивают не менее 1 мин, предпочтительно механическим способом. Массу навесок, подготовленных для озоления, записывают с точностью до 0,1 мг (см. 5.10). Одновременно с навеской пробы для озоления отбирают в бюксы (см. 5.16) навеску пробы для определения в ней содержания влаги аналитической пробы по ГОСТ 11014, ГОСТ 11305, ГОСТ 27589 или ГОСТ 33503 и зольности по ГОСТ 11306 или ГОСТ Р 55661.

Определение содержания влаги в пробах отходов добычи и обогащения углей, в твердых остатках сжигания углей, а также в материалах на их основе, включая золу уноса, проводят высушиванием навески пробы массой 1 г в сушильном шкафу (см. 5.9) в воздушной среде при температуре от 105 °С до 110 °С до постоянной массы.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений влаги, если абсолютное расхождение между ними не превышает 0,2 %.

Массовую долю влаги в пробе рассчитывают по потере массы навески при ее высушивании и выражают в процентах по отношению к массе навески.

Допускается проводить подготовку проб отходов добычи и обогащения углей, а также твердых остатков сжигания углей и материалов на их основе, включая золу уноса, в соответствии с иными документами, действующими на предприятии.

8 Озоление пробы

Золу получают из представительной, тщательно перемешанной аналитической пробы топлива, приготовленной в соответствии с разделом 7. Необходимое количество пробы помещают ровным слоем в предварительно прокаленный тигель из фарфора, кварца или платины (см. 5.8). Толщина слоя топлива не должна превышать 6 мм.

Помещают тигель с навеской топлива в муфельную печь (см. 5.7) при комнатной температуре. Равномерно в течение 60 мин нагревают муфельную печь до температуры 500 °С. Выдерживают навески при этой температуре в течение 30 мин. Навески бурых углей и лигнитов выдерживают при 500 °С в течение 60 мин. Продолжают нагрев муфельной печи до (815 ± 10) °С. Прокаливают золу при температуре (815 ± 10) °С в течение 60 мин, вынимают из муфельной печи, охлаждают в эксикаторе (см. 5.14) до комнатной температуры, взвешивают и записывают массу с точностью до 0,1 мг, после чего снова помещают в муфельную печь. Контрольные прокаливания проводят в течение 30—60 мин с последующим взвешиванием. Повторяют процедуру до достижения постоянной массы. Прокаливание считают оконченным, а массу пробы постоянной, если потеря массы золы между двумя контрольными прокаливаниями не превышает 1 мг.

Примечание — Если при контрольном прокаливании масса золы увеличивается вследствие перехода закисных форм железа в окисные, прокаливание прекращают и за окончательный его результат принимают наименьшую массу золы.

После достижения постоянной массы охлаждают золу в эксикаторе и растирают (см. 5.11) до прохождения через сито с размером отверстий 71 (63) мкм (см. 5.12). Повторно прокаливают золу при температуре (815 ± 10) °С в течение 1 ч, охлаждают и отбирают навески для анализа в течение короткого промежутка времени. Время замеряют секундомером или таймером (см. 5.17).

Взвешивают тигли с пробой до и после озоления для определения потери массы. Данную величину используют для пересчета результатов анализа на исходное состояние пробы по ГОСТ Р 59592—2021 (пункт 4.11).

Подготовленную пробу золы перед взятием навесок тщательно перемешивают.

Если необходимо хранить золу в течение некоторого времени, то сухую золу помещают в эксикатор (см. 5.14). Если золу хранят вне эксикатора, существует вероятность поглощения золой влаги и CO_2. В этом случае перед отбором навески для анализа золу вновь прокаливают при температуре (815 ± 10) °С до постоянной массы.

9 Приготовление препарата для анализа

Существует несколько возможных видов препаратов, подготовленных для определения химического состава золы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии: плавленый (стекловидный) диск, таблетка из плавленого диска и прессованная таблетка, каждый из которых является самостоятельным элементом и выбирается в зависимости от задачи анализа.

9.1 Приготовление смеси для плавления

9.1.1 Навеску золы, полученную по разделу 8, помещают в тигель для плавления (см. 5.3), добавляют плавни (см. 6.2) в следующем соотношении: на 1 г золы от 2 до 10 г плавня. Разбавляют смесь тяжелым поглотителем (см. 6.1) в количестве, равном навеске пробы, и тщательно перемешивают. Поверх смеси дополнительно насыпают небольшую порцию плавня таким образом, чтобы с ее помощью перенести прилипшие частицы золы со стенок тигля в общую смесь.

Примечание — Расчет количества пробы и плавня проводят исходя из необходимости получения диска или таблетки, толщина и размер которой удовлетворяют конкретному прибору.

9.1.2 Плавни (см. 6.2) гигроскопичны и неустойчивы при нагревании, вследствие чего теряют массу при плавлении. Это может привести к погрешности результатов анализа. Возможны три альтернативных способа определения потери массы плавней при плавлении.

Первый способ. Плавни (см. 6.2) целиком извлекают из банки, в которой их хранят, переносят в емкость для плавления, расплавляют, охлаждают, снова измельчают и хранят в эксикаторе.

Второй способ. Из каждой банки с плавнями (см. 6.2) отбирают навеску и определяют потери массы при плавлении каждой навески. Эту величину учитывают при приготовлении препаратов для анализа с плавнем из данной банки.

Третий способ. При приготовлении препаратов для анализа смесь, состоящую из навесок золы, плавня и тяжелого поглотителя (см. 6.1), если его применяют, взвешивают до и после плавления. Потерю массы при плавлении рассчитывают для каждой смеси индивидуально и также учитывают.

Применение тяжелых поглотителей (см. 6.1) позволяет готовить препараты необходимой толщины. Использование тяжелых поглотителей позволяет изменять разбавление смеси в целях уменьшения матричного эффекта. Однако тяжелые поглотители мешают определению некоторых микроэлементов и не рекомендуются при работе на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре.

9.2 Плавление смеси золы и плавней

Помещают тигель со смесью золы и плавня в муфельную печь (см. 5.2) или в другое нагревательное оборудование, предназначенное для плавления проб, и выдерживают при температуре 1000 °С—1200 °С не менее 1 ч до получения однородного расплава. Затем извлекают тигель из печи с помощью щипцов (см. 5.15) и осторожно вращают для обеспечения однородности расплава и удаления пузырьков воздуха.

9.3 Приготовление плавленого (стекловидного) диска

Диски можно приготовить методом литья или закалки под давлением плунжера. Оба метода позволяют получить стекловидные диски надлежащего качества. Если используют литье, смесь золы и плавня расплавляют в тигле, а затем переливают в отдельную форму; если используют тигель соответствующей формы, можно провести плавление и дать остыть стекловидной массе в том же тигле.

В первом методе рабочей стороной диска является сторона, не контактировавшая с дном формы. Для легкого извлечения диска дно формы регулярно полируют.

Во втором методе глубина формы для отливки должна плавно увеличиваться к центру. Рабочей поверхностью диска в этом случае является поверхность, которая контактировала с плунжером.

Скорость охлаждения препарата в виде диска, с одной стороны, должна быть достаточно большой, чтобы предотвратить кристаллизацию, а с другой — она не должна вызывать внутри препарата локальных напряжений, которые могут привести к разрушению диска. Дефектные диски (содержащие трещины, сколы на облучаемой поверхности, газовые пузырьки, зоны кристаллизации) при необходимости повторно расплавляют и готовят из них новые диски, что не влечет за собой потери прецизионности результатов анализа.

Примечание — Во избежание загрязнения пробы, которое может привести к ухудшению прецизионности результатов испытаний, после каждого использования тигля его очищают. Для этого применяют:

- раствор лимонной кислоты (см. 6.5) с массовой долей 20 %;
- раствор соляной кислоты (см. 6.6) с объемной долей 10 %—50 %;
- расплавление в тигле некоторого количества плавня (см. 6.2) и очищение внутренней поверхности тигля расплавленной массой с помощью вращательных движений тигля, после чего расплав удаляют.

9.4 Приготовление таблетки из плавленого диска

Диск, приготовленный по 9.3, измельчают в тонкий порошок. Чем меньше и однороднее будет размер частиц пробы, тем более однородной будет спрессованная из порошка таблетка, что является важным условием для рентгенофлуоресцентного анализа. Полученный порошок засыпают в пресс-форму (см. 5.6) и прессуют с использованием пресса (см. 5.5) под давлением, позволяющим получить ровную и гладкую таблетку с помощью или без помощи связующего вещества (см. 6.3).

9.5 Приготовление таблетки из золы со связующим веществом методом прессования

9.5.1 Приготовление таблетки с подложкой из связующего вещества

Этот метод, как правило, используют при невозможности приготовления таблетки только из смеси золы со связующим веществом из-за недостаточной массы поступившей пробы, соизмеримой с массой навески, необходимой для данного анализа.

На дно пресс-формы (см. 5.6) насыпают золу, подготовленную по разделу 8, тонким, ровным слоем. Сверху насыпают связующее вещество (см. 6.3). Массу золы и связующего вещества подбирают экспериментально в зависимости от особенностей прибора.

Устанавливают пресс-форму в пресс (см. 5.5) и прессуют под нагрузкой с усилием и выдержкой, подобранными экспериментально и неизменными для всех проб данного материала. Затем извлекают таблетку из пресс-формы.

9.5.2 Приготовление таблетки из смеси золы со связующим веществом

Навеску золы, подготовленную по разделу 8, перемешивают вместе со связующим веществом см. (6.3) при помощи оборудования для гомогенизации образцов (см. 5.13). Точную массу пробы и связующего вещества определяют взвешиванием. Массу золы и связующего вещества, а также время перемешивания подбирают экспериментально.

Высыпают смесь в пресс-форму (см. 5.6) и прессуют с помощью пресса (см. 5.5) под нагрузкой с усилием и выдержкой, подобранными экспериментально и неизменными для всех проб данного материала. Затем извлекают таблетку из пресс-формы.

9.6 Общие требования к приготовлению препарата

Качество полученных результатов испытаний в значительной степени зависит как от качества подготовки препаратов, так и от качества измерений на спектрометре.

Независимо от способа приготовления препарата для анализа, называемого также излучателем, он должен удовлетворять следующим требованиям:

- воспроизводить соотношение содержаний определяемых элементов в анализируемой пробе;
- быть однородным;
- иметь толщину, большую чем глубина выхода характеристического излучения определяемых элементов;
- иметь бездефектную рабочую поверхность.

Рабочая поверхность излучателя должна быть плоской, однородной, гладкой и чистой. С ухудшением перечисленных свойств поверхности точность измерений ухудшается. Излучатели, приготовленные для работы, до измерений хранят в эксикаторе.

10 Подготовка к испытаниям

10.1 Подготовка рентгенофлуоресцентного спектрометра

Рентгенофлуоресцентный спектрометр (см. 5.1) готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

10.2 Градуировка рентгенофлуоресцентного спектрометра

Градуировку рентгенофлуоресцентного спектрометра выполняют с помощью препаратов, приготовленных из стандартных образцов состава золы или силикатных горных пород (см. 6.7).

Стандартные образцы должны быть близкими по составу к анализируемым пробам. При этом диапазон содержаний элементов в используемом комплекте стандартных образцов должен целиком перекрывать предполагаемую область концентраций элемента в анализируемых пробах.

Допускается готовить препараты из смеси различных стандартных образцов.

Примечание — Допускается проводить градуировку рентгенофлуоресцентного спектрометра как по концентрациям самих элементов, так и в пересчете на их оксиды, в зависимости от возможностей прибора.

10.3 Подготовка препаратов из стандартных образцов

Способы приготовления препаратов из стандартных образцов (см. 6.7) и из исследуемых проб должны быть одинаковыми (соотношение масс пробы и плавня, методика приготовления диска, степень измельчения, распределение по размерам частиц, способ прессования таблеток и др.).

Даже при небольших изменениях процедуры необходимо заново готовить препараты для анализа всех стандартных образцов с учетом этих изменений.

Периодически в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации на спектрометр необходимо проводить новую градуировку прибора. Новую градуировку проводят также после длительного перерыва в работе, после ремонта оборудования или отдельных его частей, способных повлиять на результаты измерений, или при использовании новой партии хотя бы одного из реактивов, применяемых для приготовления препаратов.

11 Проведение измерений и обработка результатов измерений

11.1 Помещают препарат (излучатель) в камеру прибора для облучения. При этом следует избегать прикосновений к поверхности препарата и любых других его загрязнений. Облучают препарат и регистрируют спектр, как указано в инструкции по эксплуатации прибора.

11.2 После градуировки прибора проводят анализ препарата, приготовленного из стандартного образца, как образца неизвестного состава. Результаты признают удовлетворительными, если результат анализа препарата из стандартного образца соответствует значению, указанному в паспорте на этот препарат в пределах допустимой ошибки определения. При неудовлетворительном результате устанавливают причину несоответствия, связанную с работой прибора или другого лабораторного оборудования (весов, температурного режима муфельной печи и т. п.), и после устранения сбоя в работе оборудования повторяют калибровку и испытания до получения удовлетворительных результатов.

11.3 Из каждой пробы золы готовят не менее двух препаратов для анализа. Измерение интенсивности излучения каждого препарата повторяют дважды, при этом для повторного измерения препарат помещают в прибор заново. При работе в стационарном помещении лаборатории допускается проводить одно измерение, если прецизионность получаемых результатов соответствует требованиям настоящего стандарта.

11.4 Результатом анализа является массовая доля определяемого оксида элемента в процентах.

Результат анализа может быть рассчитан с помощью характеристик, полученных опытным путем, или с использованием уравнений линейной регрессии.

Современные рентгенофлуоресцентные спектрометры оснащены программным обеспечением для обработки результатов измерений, учета матричных эффектов, внесения поправок на мертвое время и взаимное влияние элементов. Периодически необходимо проверять правильность работы прибора по стандартным образцам, имеющим состав, близкий составу анализируемых проб.

12 Прецизионность

12.1 Общие положения

Рентгенофлуоресцентные спектрометры обладают различной чувствительностью и точностью, поэтому каждая лаборатория должна самостоятельно проводить работу по определению метрологических характеристик методики измерения, исходя из технических возможностей используемой аппаратуры.

Данные по прецизионности результатов, полученные в каждой лаборатории, должны быть не хуже представленных в приложении А (таблица А.1).

12.2 Систематическая погрешность метода

Рентгенофлуоресцентный анализ является косвенным методом, т. е. методом, требующим градуировки. Точность этого метода зависит от точности определения массовой доли оксидов элементов в стандартных образцах, используемых для градуировки прибора, и от степени соответствия условий определения требованиям настоящего стандарта. Никакие другие факторы не приводят к возникновению систематической погрешности при проведении определений настоящим методом.

13 Протокол испытаний

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

а) идентификацию пробы;

б) обозначение настоящего стандарта;

в) наименование лаборатории, проводившей испытания, и дату проведения испытаний;

г) результаты испытаний с указанием, к какому состоянию топлива они относятся;

д) тип и параметры спектрометра;

е) любые особенности, замеченные во время испытаний, которые могли повлиять на результат.

Приложение А
(справочное)

Прецизионность метода

Прецизионность настоящего метода определения оксидов макро- и микроэлементов в золах твердого минерального топлива была рассчитана по результатам межлабораторных испытаний. Для этих испытаний были использованы золы твердых минеральных топлив, в которых массовые доли определяемых оксидов элементов находились в диапазонах, указанных в таблице А.1.

Таблица А.1 — Диапазоны концентраций и ориентировочные пределы повторяемости и воспроизводимости результатов определения оксидов макро- и микроэлементов в золах твердого минерального топлива

Оксид элемента	Массовая доля, %, в расчете на сухую золу		
	Диапазон концентраций	Предел повторяемости r	Предел воспроизводимости R
Al_2O_3	13—28	0,26	1,6
BaO	0,02—0,60	0,01	0,286 (y) – 0,003
CaO	0,05—26,5	0,015 (x) + 0,030	0,088 (y) + 0,126
Fe_2O_3	0,6—21,0	0,017 (x) + 0,020	0,073 (y) + 0,302
K_2O	0,35—2,71	0,014 (x) + 0,008	0,049 (y) + 0,044
MgO	0,10—4,74	0,015 (x) + 0,015	0,25
MnO_2	0,004—0,210	0,01	0,307 (y)
Mn_3O_4	0,004—0,180	0,01	0,307 (y)
Na_2O	0,03—4,38	0,029 (x) + 0,022	0,121 (y) + 0,211
P_2O_5	0,07—1,84	0,023 (x) + 0,004	0,084 (y) + 0,032
SiO_2	27,9—69,9	0,47	2,46
SO_3	0,06—14,8	0,017 (x) + 0,077	0,121 (y) + 0,271
SrO	0,01—0,38	0,024 (x) + 0,005	0,141 (y) + 0,013
TiO_2	0,58—3,80	0,022 (x) + 0,001	0,066 (y) – 0,001

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие обозначения:

x — среднее арифметическое значение результатов параллельных определений, проведенных в течение короткого промежутка времени в одной лаборатории одним и тем же исполнителем с использованием одной и той же аппаратуры на представительных навесках, отобранных от одной и той же аналитической пробы;

y — среднее арифметическое значение результатов испытаний, проведенных в разных лабораториях разными исполнителями на представительных пробах, отобранных случайным образом от одной и той же аналитической пробы.

А.1 Предел повторяемости

Расхождение между абсолютными результатами двух параллельных определений, проведенных в одной лаборатории одним и тем же исполнителем с использованием одной и той же аппаратуры на навесках, отобранных случайным образом от одной и той же порции гомогенного материала, не должно превышать предела повторяемости, установленного опытным путем в лаборатории для каждого оксида элемента и используемого прибора, с вероятностью 95 %.

А.2 Предел воспроизводимости

Расхождение между средними результатами испытаний, полученными в разных лабораториях разными исполнителями на представительных пробах, отобранных случайным образом от одной и той же порции гомогенного материала, не должно превышать предела воспроизводимости, установленного опытным путем для каждого оксида элемента в результате межлабораторных испытаний, с вероятностью 95 %.

Библиография

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

[2] Приказ Ростехнадзора от 15 декабря 2020 г. № 536 «Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением»

[3] Приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 31 июля 2020 г. № 2510 «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»

[4] Методические указания по отбору проб и расчету компонентного состава золошлаковых отходов тепловых электростанций и котельных (приказ РАО «ЕЭС России» от 14 апреля 2008 г., разработаны ОАО «ВТИ»)

УДК 662.6:543.812:006.354 ОКС 75.160.10

Ключевые слова: твердое минеральное топливо, определение химического состава золы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 04.06.2024. Подписано в печать 11.06.2024. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,58.

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

gost.e-ecolog.ru