ГОСТ 9517—94
(ИСО 5073—85)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫХОДА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Издание официальное

БЗ 9—93/614

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ,
МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН МТК 179 "Уголь и продукты его переработки", институтом горючих ископаемых (ИГИ)

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 6—94 от 21 октября 1994 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Белстандарт
Республика Грузия	Грузстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Настоящий стандарт содержит полный аутентичный текст ИСО 5073—85 "Угли бурые и лигниты. Определение выхода гуминовых кислот" и дополнительные требования, отражающие потребности экономики страны

4 Постановлением Комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 28.12.95 № 650 межгосударственный стандарт ГОСТ 9517—94 (ИСО 5073—85) введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1997 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 9517—76

© ИПК Издательство стандартов, 1996

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Назначение и область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Определение общего выхода гуминовых кислот 2
4 Определение выхода свободных гуминовых кислот 5
5 Обработка результатов 5
6 Точность метода 6
7 Протокол испытания 7
Приложение 8

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ

Методы определения выхода гуминовых кислот

Solid fuel.
Methods for determination of humic acids yeild

Дата введения 1997—01—01

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт распространяется на бурые, окисленные каменные угли и лигниты (далее — топливо) и устанавливает методы определения общего выхода гуминовых кислот и свободных гуминовых кислот.

Выход гуминовых кислот изменяется в зависимости от вида угля и его петрографического состава.

Настоящий стандарт применяется для научной характеристики углей, а также в связи с их использованием, например, для брикетирования и в сельском хозяйстве.

Дополнительные требования, отражающие потребности экономики страны, выделены курсивом.

Термины и пояснения к ним приведены в приложении.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 342—77 Натрий фосфорно-кислый пиро. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 5789—78 Толуол. Технические условия

ГОСТ 10742—71 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний

Издание официальное

ГОСТ 10969—91 Угли бурые и лигниты. Методы определения выхода толуольного экстракта и содержания в нем растворимых в ацетоне веществ

ГОСТ 11022—90 Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности

ГОСТ 23932—90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 27314—91 Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги

3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ВЫХОДА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

3.1 Сущность метода

Сущность метода заключается в обработке аналитической пробы топлива щелочным раствором пирофосфата натрия, последующей экстракции пробы раствором гидроксида натрия, осаждении гуминовых кислот избытком минеральной кислоты и определении массы полученного осадка.

Примечание — Термин "битум" соответствует понятию "толуольный экстракт" по ГОСТ 10969.

3.2 Реактивы

Для анализа используют реактивы квалификации ч.д.а., дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

3.2.1 Толуол по ГОСТ 5789, плотностью 0,867 г/см^3, температура кипения от 110 до 111°С. В этом диапазоне должно перегоняться не менее 95% толуола.

Перед применением толуол высушивают хлористым кальцием.

Предостережение. Толуол легко воспламеняется, токсичен при вдыхании, попадании внутрь и на кожу.

3.2.2 Гидроксид натрия по ГОСТ 4328, 1%-ный раствор.

Растворяют 10 г гидроксида натрия в воде и доводят до 1000 см^3.

3.2.3 Пирофосфат натрия по ГОСТ 342 ($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$), щелочной раствор: 44,6 г кристаллического декагидрата пирофосфорнокислого натрия и 4 г гидроксида натрия растворяют в 1000 см^3 воды.

3.2.4 Кислота соляная по ГОСТ 3118, 5%-ный раствор (по объему).

3.3 Аппаратура

Используют стандартную лабораторную посуду и оборудование по ГОСТ 23932, ГОСТ 25336, а также указанные в 3.3.1—3.3.7.

3.3.1 Экстракционный аппарат для выделения битумов по ГОСТ 10969.

3.3.2 Шкаф сушильный, обеспечивающий устойчивую температуру нагрева (90±5)°С, или инфракрасная лампа.

3.3.3 Центрифуга лабораторная, обеспечивающая минимальную скорость вращения 210 $с^{-1}$, с пробирками вместимостью не менее 100 $см^3$.

Примечание — Частота вращения центрифуги должна быть такой, чтобы обеспечить полное выделение осадков или коллоидов из соответствующих растворов

3.3.4 Аппарат для механического встряхивания (встряхиватель).

3.3.5 Баня водяная.

3.3.6 Печь муфельная, обеспечивающая устойчивую температуру нагрева (600±25)°С.

3.3.7 Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,2 мг.

3.4 Пробы

Отбор и подготовка проб — по ГОСТ 10742. Измельчают 10—15 г лабораторной пробы до размера зерен менее 1 мм *в соответствии с требованиями к ситовому составу пробы по ГОСТ 10969.* Измельченную пробу экстрагируют толуолом по ГОСТ 10969. Уголь после экстракции высушивают на воздухе и доизмельчают до размера зерен менее 0,2 мм. В угле определяют аналитическую влагу по ГОСТ 27314 дистилляционным методом и зольность по ГОСТ 11022.

Примечание — При выходе растворимых в толуоле битумов менее 3% в расчете на сухое топливо последние из пробы можно не удалять.

3.5 Проведение анализа

3.5.1 Экстракция гуминовых кислот.

Взвешивают навеску пробы (3.4) массой 1,0 г в пересчете на сухую беззольную массу. Если выход гуминовых кислот ожидают менее 20%, массу навески увеличивают в два раза. Навеску помещают в коническую колбу А вместимостью 250 $см^3$, приливают 100 $см^3$ щелочного раствора пирофосфата натрия (3.2.3) и перемешивают в течение 1 ч с помощью механического встряхивателя (3.3.4).

Суспензию центрифугируют в течение 15 мин при 210 $с^{-1}$ (3.3.3). Раствор декантируют, собирая в коническую колбу В вместимостью 1000 $см^3$. Нерастворившийся остаток промывают два раза 100 $см^3$ раствора гидроксида натрия (3.2.2). Центрифугируют суспензию после каждого промывания, собирая промывной раствор в колбу В.

Промытый остаток переносят в колбу А, добавляют 100 $см^3$ рас-

твора гидроксида натрия (3.2.2) и нагревают в течение 2 ч на кипящей водяной бане (3.3.5). После охлаждения до комнатной температуры содержимое колбы А центрифугируют в течение 15 мин при 210 $с^{-1}$ (3.3.3). Раствор декантируют и собирают в колбу В. Нерастворившийся остаток промывают дважды по 100 $см^3$ раствора гидроксида натрия (3.2.2). Центрифугируют суспензию после каждого промывания, собирая промывной раствор в колбу В.

Примечание — Экстракция гуминовых кислот должна быть закончена в течение 7 ч

3.5.2 Осаждение гуминовых кислот.

Содержимое колбы В фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки водой. Отбирают пипеткой 100 $см^3$ фильтрата и переносят в стакан, затем туда добавляют 60 $см^3$ соляной кислоты (3.2.4) для осаждения гуминовых кислот. Суспензию центрифугируют или фильтруют. После центрифугирования раствор отделяют декантацией и промывают осадок гуминовых кислот водой. Промывание осадка ведут до начала пептизации гуминовых кислот, которую определяют по появлению слабой желтой окраски (образование геля или коллоида). К коллоидному раствору добавляют 5 $см^3$ соляной кислоты (3.2.4) для дополнительного осаждения гуминовых кислот.

Общий осадок гуминовых кислот фильтруют через беззольный фильтр, предварительно высушенный в сушильном шкафу (3.3.2) до постоянной массы при (90±5)°С. Фильтр с осадком гуминовых кислот помещают во взвешенную бюксу, предварительно высушенную в сушильном шкафу (3.3.2) до постоянной массы при (90±5)°С. Бюксу с осадком на фильтре сушат при температуре (90±5)°С в течение 1 ч. Бюксу вынимают из сушильного шкафа, охлаждают сначала 5 мин на воздухе, затем в эксикаторе с соответствующим осушителем и взвешивают. Контрольные высушивания, охлаждения и взвешивания проводят до тех пор, пока разность масс при двух последовательных взвешиваниях будет не более 0,001 г. Учитывая массу бюкса и фильтра, определяют массу осадка.

Высушенный фильтр с осадком переносят в предварительно прокаленный в муфельной печи (3.3.6) при температуре (600±25)°С до постоянной массы и взвешенный тигель и озоляют при (600±25)°С в течение 1—2 ч. Тигель вынимают из муфельной печи, охлаждают сначала в течение 5 мин на воздухе, а затем в эксикаторе с соответствующим осушителем и взвешивают. Контрольные прокаливания при той же температуре в течение 15 мин, охлаждения и взвещивания проводят до тех пор, пока разность масс при двух последовательных

взвешиваниях не будет превышать 0,001 г. Учитывая массу тигля, определяют массу осадка.

4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА СВОБОДНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

4.1 Сущность метода

Сущность метода заключается в однократной экстракции гуминовых кислот из аналитической пробы угля после удаления битумов 1%-ным раствором гидроксида натрия при нагревании, последующем осаждении гуминовых кислот избытком соляной кислоты и определении массы полученного осадка (примечание к 3.1).

4.2 Реагенты по 3.2.

4.3 Аппаратура по 3.3.

4.4 Пробы по 3.4.

4.5 Проведение анализа

Взвешивают навеску пробы (3.4) массой около 2 г в пересчете на сухую беззольную массу. Навеску помещают в коническую колбу А вместимостью 250 $см^3$, приливают 100 $см^3$ раствора гидроксида натрия (3.2.2) и нагревают на кипящей водяной бане (3.3.5) в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры содержимое колбы А центрифугируют в течение 15 мин при 210 $с^{-1}$ (3.3.3). Раствор декантируют, собирая в коническую колбу В вместимостью 500 $см^3$. Нерастворившийся остаток промывают два раза 100 $см^3$ раствора гидроксида натрия (3.2.2). Центрифугируют суспензию после каждого промывания, собирая промывной раствор в колбу В.

Щелочной раствор в колбе В фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доводят до метки водой. Отбирают пипеткой 100 $см^3$ фильтрата и переносят в стакан, затем туда добавляют 60 $см^3$ соляной кислоты (3.2.4) и продолжают выделение гуминовых кислот как указано в 3.5.2.

5 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Общую массовую долю гуминовых кислот $(НА)_f$ и выход свободных гуминовых кислот $(НА)_f$ в пересчете на сухое беззольное (*daf*) или сухое, беззольное и безбитумное состояние (*dabf*) в процентах вычисляют по формуле

$$\frac{100 \cdot V \cdot (m_1 - m_2)}{V_1 \cdot m},$$

где m_1 — масса сухих гуминовых кислот, г;

m_2 — масса золы гуминовых кислот, г;

V — общий объем щелочного раствора, $см^3$;

V_1 — объем аликвоты щелочного раствора, взятой для осаждения гуминовых кислот, $см^3$;

m — масса навески угля в расчете на сухое беззольное состояние, г, вычисленная по формуле

$$m = m_3 \frac{100 - (W^a + A^a)}{100},$$

где m_3 — масса навески угля, г;

W^a — массовая доля аналитической влаги в угле, %;

A^a — зольность аналитической пробы угля, %.

При определении $(HA)_t$ и $(HA)_f$ из навески топлива, свободного от битумов (после экстракции толуолом), массу взятой навески на сухое, беззольное и безбитумное состояние (m^{dabf}), в граммах вычисляют по формуле

$$m^{dabf} = m^{bf}_3 \frac{100 - (W^a_1 + A^a_1)}{100},$$

где m^{bf}_3 — масса навески угля, свободного от битума, г;

W^a_1 — массовая доля влаги в пробе угля, свободного от битума (3.4), %;

A^a_1 — зольность пробы угля, свободного от битума (3.4), %.

Пересчет величин $(HA)^{dabf}_t$ и $(HA)^{dabf}_f$ на сухое беззольное состояние исходного топлива производят по формуле

$$(HA)^{daf}_t = (HA)^{dabf}_t \cdot \frac{100 - B^{daf}}{100},$$

где B^{daf} — выход битума (толуольного экстракта), %.

Результаты определения выхода гуминовых кислот вычисляют с точностью до 0,1%.

6 ТОЧНОСТЬ МЕТОДА

Выход гуминовых кислот	Максимально допустимое расхождение между результатами	
	Сходимость	Воспроизводимость
До 20%	10% низшего результата	20% низшего результата
Св. 20%	5% низшего результата	10% низшего результата

6.1 Сходимость

Разность результатов двух определений, выполненных в разное время в одной и той же лаборатории одним лаборантом при использовании одной и той же аппаратуры из одной и той же аналитической пробы не должна превышать указанную в таблице.

6.2 Воспроизводимость

Разность средних результатов двух определений, выполненных в двух разных лабораториях на представительных навесках, взятых из одной и той же пробы после последней стадии ее приготовления, не должна превышать указанную в таблице.

6.3 Если расхождение между результатами двух определений превышает значение, приведенное в таблице, проводят третье определение. За результат принимают среднее арифметическое двух наиболее близких результатов в пределах допускаемых расхождений.

Если результат третьего определения находится в пределах допускаемых расхождений по отношению к каждому из двух предыдущих результатов, то за результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех определений.

7 ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ

Протокол испытания должен включать следующую информацию:

а) ссылку на применяемый метод;

б) результаты и способ их выражения;

в) особенности, замеченные при определении;

г) операции, не включенные в настоящий стандарт или необязательные.

ПРИЛОЖЕНИЕ
(справочное)

ТЕРМИНЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СТАНДАРТЕ, И ПОЯСНЕНИЯ К НИМ

1 Гуминовые кислоты — смесь кислых веществ биохимического превращения отмерших высших растений, извлекаемых из топлива водными щелочными растворами, представляющая собой группу аморфных конденсированных поликарбоновых кислот с относительно высокой молекулярной массой, находящихся в виде свободных гуминовых кислот и солей (гуматов) кальция, магния, железа и т д

2 Свободные гуминовые кислоты — гуминовые кислоты, извлекаемые из топлива однократной экстракцией 1%-ным раствором гидроксида натрия с последующим осаждением их минеральной кислотой

3 Общий выход гуминовых кислот — сумма свободных гуминовых кислот и гуминовых кислот, связанных в виде солей (гуматов), получаемая при экстракции топлива щелочным раствором пирофосфата натрия с последующей экстракцией 1%-ным раствором гидроксида натрия и осаждением минеральной кислотой

УДК 662.62:543.822:006.354 ОКС 73.040 А19 ОКСТУ 0309

Ключевые слова: топливо твердое, методы определения гуминовых кислот

Редактор *Р С Федорова*
Технический редактор *О Н Власова*
Корректор *В С Черная*
Компьютерная верстка *Е Н Мартемьянова*

Изд лиц № 021007 от 10 08 95 Сдано в набор 19 02 96 Подписано в печать 25 04 96
Усл печ л 0,70 Уч-изд л 0,63 Тираж 306 экз С3398 Зак 196

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва,
Колодезный пер , 14
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип "Московский печатник"
Москва, Лялин пер , 6

gost.e-ecolog.ru