МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATECOUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32246 -2013

УГЛИ КАМЕННЫЕ
Метод спектрометрического определения генетических и технологических параметров

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 –92«Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 – 2009«Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Восточный научно-исследовательский углехимический институт» (ОАО «ВУХИН»). ТК 179

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2013 г. № 44-2013)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004 – 97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004 – 97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт

4 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 2025-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32246-2013 введен в качестве национального стандарта Российской Федерации 1 января 2015 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «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

© Стандартинформ, 2014

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

УГЛИ КАМЕННЫЕ
Метод спектрометрического определения генетических и технологических параметров

Hard coals. Method for the spectrometric determination of genetic and technological parameters

Дата введения – 2015-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрометрический метод определения выхода летучих веществ, толщины пластического слоя, показателя отражения витринита, суммы фюзенизированных компонентов и зольности (далее – параметры) в каменных углях в диапазонах значений:

- выход летучих веществ на сухое состояние V^d– от 11,0 % до 39,0 %;
- толщина пластического слоя y– от 0 до 33 мм;
- показатель отражения витринита R_o– от 0,60 % до 2,00 %;
- сумма фюзенизированных компонентов ΣОК – от 5,0 % до 80,0 %;
- зольность на сухое состояние A^d–от 4,0 % до 13,0 %.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 1186 –87 Угли каменные. Метод определения пластометрических показателей

ГОСТ ISO 562 — 2012* Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ

ГОСТ 9414.3 –93 (ИСО 7404-3–84) Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 3. Метод определения групп мацералов

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

ГОСТ ISO 1117 — 2012*Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности

ГОСТ 12113 – 94 (ИСО 7404-5–85) Угли бурые, каменные, антрациты, твердые рассеянные органические вещества и углеродистые материалы. Метод определения показателей отражения

ГОСТ ИСО 5725-1 – 2003* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ ИСО 5725-2 – 2003* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ ИСО 5725-4 – 2003* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ ИСО 5725-6 – 2003* Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 27313 – 95 (ИСО 1170 – 77) Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива*

На территории Российской Федерации действуют следующие стандарты:
*ГОСТ 6382 – 2001 (ИСО 562 – 98, ИСО 5071-1 – 97);
** ГОСТ 11022 – 95 (ИСО 1171 – 81)

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 ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины и определения по ГОСТ 5725-1 со следующими дополнениями:

3.1 **МВИ «Спектротест»**:Сокращенное название настоящей методики выполнения измерений.

3.2 **методика сравнения**: Методика анализа, регламентируемая соответствующим нормативным документы для каждого из измеряемых параметров, с последующим пересчетом по ГОСТ 27313.

3.3 **образец**: Количество испытуемого материала, используемого в процессе измерения для получения результата единичного измерения.

3.4 **проба**: Количество испытуемого материала для получения не менее чем одного образца.

3.5 **измерение**: Автоматизированный процесс регистрации и обработки серии инфракрасных спектров образца.

3.6 **параметр**: Одно из измеряемых свойств испытуемого материала.

3.7 **показатели качества методики анализа:** Показатели точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости.

3.8 **границы точности± Δ**: границы, в которых погрешность любого из совокупности результатов единичного анализа находится с принятой вероятностью 95%.

---

*На территории Российской Федерации действуют следующие стандарты: ГОСТ Р ИСО 5725-1 – 2002, ГОСТ Р ИСО 5725-2 – 2002, ГОСТ Р ИСО 5725-4 – 2002, ГОСТ Р ИСО 5725-6 – 2002.

4 Сущность метода

Сущность метода заключается в съемке инфракрасного спектра в области волновых чисел от 350 до 7500 $см^{-1}$ и обработке спектра по программе, преобразующей значения интенсивности полос, выбранных для каждого параметра угля, в значения спектральных характеристик, а набор спектральных характеристик – взначения параметров угля.

Программа вычисления параметров по спектральной характеристике основана на теории распознавания образов и включает следующие блоки:

- выбор интервалов спектра и спектральных полос, связанных с измеряемым параметром угля на основе модели строения углей с привлечением эмпирически найденных полос;
- математическая обработка интенсивности выбранных спектральных полос в целях нахождения спектральной характеристики, наилучшим образом связанной с измеряемым параметром угля. Каждая спектральная характеристика относится к одному свойству угля. Поскольку технологические и генетические параметры, как правило, отражают несколько свойств угля, для каждого параметра определяют набор спектральных характеристик;
- построение уравнения, связывающего технологические и генетические параметры угля с набором спектральных характеристик;
- обобщение всех процедур в управляющую программу, позволяющую выполнять указанные выше операции в автоматическом режиме с нахождением численного значения измеряемого параметра угля по спектральным характеристикам с использованием заложенного в программу уравнения.

5 Отбор и подготовка проб

Отбор и подготовка проб – поГОСТ 10742. Для испытаний используют аналитическую пробу, доведенную до воздушно-сухого состояния. Перед началом определения воздушно-сухую пробу тщательно перемешивают.

6 Средства измерения

6.1 Для измерения параметров применяют инфракрасный спектрометр с Фурье-преобразователем для области спектра 350 – 7500 $см^{-1}$, содержащий приспособление (измерительную камеру) для получения спектров, а также персональный компьютер с управляющей программой, обеспечивающей управление спектрометром, обработку спектров и выдачу результатов измерений на электронном и бумажном носителях*.

В комплект спектрометра должны входить:

-кювета для загрузки пробы в измерительную камеру, представляющая собой углубление вместимостью 0,2 – 0,8 $см^3$, в горизонтально расположенном металлическом держателе. Держатель, как правило, имеет несколько кювет. Допускается применять кюветы других конструкций аналогичной вместимости, обеспечивающие ровную горизонтальную поверхность образца угля;

- имитатор 100%-ного отражения для проверки исправности спектрометра и управляющей программы.

6.2 Спектрометр должен обладать следующими метрологическими характеристиками:

- соотношение сигнал– шум в области спектра 2200 – 2100 $см^{-1}$ при разрешении 4 $см^{-1}$, времени сканирования 4 с и скорости перемещения зеркала 2,8 мм/с должно быть не менее 12000;

-расхождение последовательных значений коэффициентов пропускания пленки полистирола при тех же условиях получения спектров для волновых чисел 2850,5 $см^{-1}$, 1607 $см^{-1}$ и 1181,4 $см^{-1}$ не должно превышать ±0,5 %;

- положение максимумов линий поглощения спектра пленки полистирола при указанных выше условиях получения спектров и регистрации спектра в области 3000 – 900 $см^{-1}$ не должно отличаться от эталонных значений (1601,4 $см^{-1}$ и 1181,4 $см^{-1}$) более чем на 1 $см^{-1}$.

Этим характеристикам отвечают спектрометры фирм «Шимадзу» (Япония), «Брукер» (Германия) и «Николе» (США).

Применение рекомендуемых моделей спектрометров позволяет определить спектры поглощения по спектрам отражения углей, что существенно облегчает процесс измерения и исключает специальную подготовку проб.

Примечание – Допускается использовать дисперсионные спектрометры с аналогичными метрологическими характеристиками.

7 Выполнение измерения и обработка результатов

7.1 Специальную кювету, поставляемую вместе со спектрометром, заполняют испытуемым углем и заравнивают по верхнему краю шпателем.

Если на держателе несколько кювет, то одну заполняют имитатором. Если на держателе несколько кювет, то одну заполняют имитатором 100 %-ного отражения, а все другие – испытуемым углем.

Держатель с кюветой устанавливают в спектрометр и запускают программу регистрации спектра в соответствии с инструкцией к прибору. Затем запускают программу обработки спектра и вывода результатов измерения на электронный и бумажный носители.

При использовании дисперсионного спектрометра образец угля готовят в соответствии с приложением А.

7.2 За результат единичного анализа принимают среднеарифметическое двух результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости.

Результат единичного измерения оформляют протоколом установленной формы.

* Управляющая программа может быть предоставлена институтом ВУХИН.

8 Точность метода

8.1Показатели повторяемости, воспроизводимости и точности МВИ «Спектротест» представлены в таблицах 1 и 2. Показатели внутрилабораторной прецизионности принимаются равными показателям повторяемости.

Таблица 1 – Показатели повторяемости, воспроизводимости и точностиМВИ «Спектротест» в виде среднеквадратических отклонений

Наименование измеряемого показателя	Диапазон измерений	Среднеквадратическое отклонение		
		повторя-емости σ_r	Воспроизво–димости σ_R	точности σ_Δ
Зольность на сухое состояниеA^d, %	Менее 10	0,21	0,29	0,77
	10 и более	0,29	0,36	1,00
Выход летучих веществ на сухое состояниеV^d, %	От 11 до 39	1,1%	1,4%	1,8%
Толщина пластического слоя *y*, мм	До 20	0,7	1,1	1,3
	От 20 до 30	0,7	1,4	2,1
	30 и более0	1,1	1,4	2,2
Показатель отражения витринита R_0, %	До 1,0	0,011	0,018	0,036
	От 1,0 до 1,5	0,018	0,029	0,056
	С 1,5	0,025	0,040	0,082
Сумма фюзенизированных компонентов ΣОК, %	До 20	1,8	2,5	2,6
	От 20 до 40	1,8	3,6	4,1
	От 40 до 60	2,2	4,3	4,6
	60 и более	1,8	3,6	4,1

В лабораторной практике для оценки единичных результатов анализа используют не среднеквадратическое отклонение, а допустимые пределы повторяемости и воспроизводимости и границы точности.

Таблица 2 – Допустимые пределы повторяемости и воспроизводимости для двух результатов единичных измерений и границы точности МВИ «Спектротест»

Наименование измеряемого показателя	Диапазон измерений	Предел повторяемости r	Предел воспроизводимостиR	Границы точности ±Δ
Зольность на сухое состояние A^d, %	Менее 10	0,6	0,8	1,5
	10 и более	0,8	1,0	2,0
Выход летучих веществ на сухое состояние Vd, %	От 11 до 39	3%	4%	3,6%
Толщина пластического слояу, мм	До 20	2	3	2,5
	От 20 до 30	2	4	4,1
	30 и более	3	4	4,3
Показатель отражения витринитаR0, %	До 1,0	0,03	0,05	0,070
	От 1,0 до 1,5	0,05	0,08	0,114
	С 1,5	0,07	0,10	0,156
Сумма фюзенизированных компонентов ΣОК, %	До 20	5	7	5,1
	От 20 до 40	5	10	8,0
	От 40 до 60	6	12	9,0
	60 и более	5	10	8,0

Показатели повторяемости, воспроизводимости рассчитаны по ГОСТ ИСО 5725-2. Показатели правильности и точности рассчитаны по [1](раздел 8) и ГОСТ ИСО 5725-4.

8.2 Если расхождение между результатами двух единичных измерений превышает приведенное в таблице значение *r*, на той же пробе получают третий результат единичного измерения и за результат единичного анализа принимают среднеарифметическое двух наиболее близких результатов единичных измерений в пределах допускаемых расхождений. Если третий результат единичного измерения находится в пределах допускаемых расхождений по отношению к каждому из двух предыдущих результатов единичных измерений, за результат единичного анализа принимают среднеарифметическое трех результатов единичных измерений. Если расхождения между результатами всех трех единичных измерений превышают приведенное в таблице значение *r,* принимают меры по установлению причин расхождений и их устранению.

8.3 Контроль точности осуществляют не менее чем на двадцати(i = 1...N, N = 20) представительных пробах с равномерным распределением контролируемого параметра в диапазоне измерения.

В каждой пробе определяют контролируемые параметры по методикам сравнения и по настоящему стандарту как среднеарифметическое результатов двух измерений.

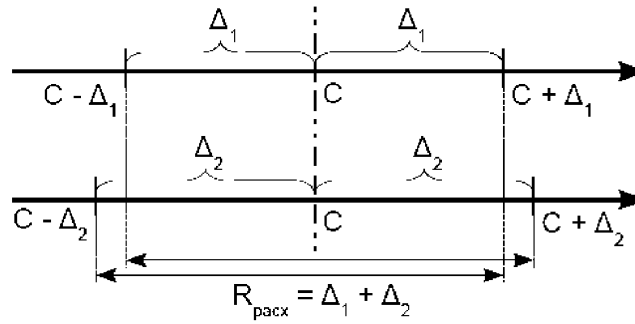
Для каждой пробы вычисляют абсолютное значение разности

$$R_i = X_{i1} - X_{i2}, \quad (1)$$

где X_{i1} – результат единичного анализа по методике сравнения, а X_{i2} – результат единичногоанализа по МВИ «Спектротест»,и сравнивают его с максимальным допускаемым расхождением $R_{расх}$, вычисленным по формуле:

$$R_{расх} = \Delta_1 + \Delta_2, \quad (2)$$

где Δ_1 и Δ_2 – границы точности методики сравнения и МВИ «Спектротест» соответственно, рассматриваемые в этом случае как неслучайные (постоянные) величины (см. рисунок 1).



Определение $R_{расх}$: C — общее истинное значение ($\Theta = 0$), Δ_1 и Δ_2 — границы точности методики сравнения и МВИ «Спектротест» соответственно

Рисунок 1

Если для более 5% исследованного числа проб имеет место превышение соответствующих значений $R_{расх}$ (R_i>$R_{расх}$), принимают меры по установлению причин рас-хождений и их устранению. Наиболее часто встречающимися причинами являются неоднородность пробы по составу частиц и присутствие в пробе частиц размером более 0,2 мм.

Периодичность контроля точности — не реже одного раза в год.

8.4. Оценка приемлемости результатов, получаемых в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами определений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднеарифметическое значение. Пределы воспроизводимости приведены в таблице 2. При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ ИСО 5725-6 (раздел 5).

При неустранимых разногласиях в оценке результата измерения параметра определяют этот параметр стандартным методом: выход летучих веществ V^d — по ГОСТ 6382; толщину пластического слоя y — по ГОСТ 1187; показатель отражения витринита R_0 — по ГОСТ 12113; сумму фюзенизированных компонентов ΣОК— по ГОСТ 9414.3; зольность A^d — по ГОСТ 11022.

Полученный результат принимают за окончательный.

Приложение А
(обязательное)
Подготовка образца

А.1 Для съемки спектра готовят таблетку, состоящую из бромида калия и угля в соотношении 245:5 (по массе).

Таблетку готовят измельчением навесок угля и бромида калия в виброизмельчителе с последующим прессованием смеси в специальной пресс-форме.

А.2 Оборудование

Весы с погрешностью взвешивания ±0,2 мг.
Виброизмельчитель со специальным сферическим контейнером.
Пресс-форма.
Держатель таблетки.
Ступка агатовая.
Блок нагревательный, позволяющий поддерживать температуру 250 °С.
Кювета герметичная.

А.3 Приготовление таблетки

А.3.1 Для приготовления смеси угля с бромидом калия навески бромида калия массой 245,0 мг и угля массой 5,0 мг их помещают в сферический контейнер, который закрепляют в обойме виброизмельчителя.

А.3.2 Включают виброизмельчитель и секундомер. Уголь с бромидом калия дробят и перемешивают в течение 30 мин.

А.3.3 Смесь извлекают из контейнера виброизмельчителя. Навеску приготовленной смеси массой 200 мг помещают в пресс-форму. Если влажность воздуха в помещении свыше 43 %, то приготовленную смесь угля и бромида калия помещают в предварительно нагретую до 80 ^{0}С —ё 100 °С пресс-форму.

А.3.4 Разравнивают смесь в пресс-форме, накрывают пуансоном, слегка встряхивают пресс-форму, собирают ее полностью, помещают в пресс и прессуют при давлении 235 атм.

А.3.5 Разбирают пресс-форму, таблетку, находящуюся на поверхности пуансона, перемещают в держатель и помещают в нагревательный блок установки для осушки.

А.3.6 Для осушки таблетку прогревают при температуре 150 °С в течение 10 мин, затем при температуре 250 °С в течение 20 мин.

А.3.7 Таблетку в горячем состоянии быстро помещают в герметичную кювету, рабочее окно которой предварительно подогрето в течение 1 мин при 150 °С, затем кювету с таблеткой устанавливают в спектрометр для регистрации спектра.

Библиография

[1] РМГ 61 – 2003 ГСОЕИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

УДК 622.333:543.06:006.354 ОКС 73.040 ОКСТУ 0309 А19

Ключевые слова: уголь каменный, спектрометрический метод, метод испытания, генетические и технологические параметры

Подписано в печать 01.04.2014. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 1,40. Тираж 31 экз. Зак. 768.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru