ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54237— 2010

Топливо твердое минеральное

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЗОЛЫ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Институт горючих ископаемых — научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых» (ФГУП «ИГИ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

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 23 декабря 2010 г. № 1036-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к национальному стандарту ASTM D 6349—2008 «Стандартный метод определения макро- и микроэлементов в угле, коксе и твердых остатках от сжигания угля и кокса методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой» (ASTM D 6349—2008 «Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma — Atomic Emission Spectrometry») путем внесения технических отклонений, объяснение которых приведено во введении к настоящему стандарту

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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, 2012

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 Реактивы 3
5 Оборудование 4
6 Аппаратура 5
7 Градуировка прибора 6
8 Приготовление пробы для анализа 7
9 Приготовление золы для анализа 7
10 Проведение испытания 8
10.1 Общие положения 8
10.2 Сплавление золы и приготовление анализируемого раствора 8
10.3 Растворение золы в смеси кислот 8
11 Проведение измерений 9
12 Контроль за качеством анализов 10
13 Обработка результатов 10
14 Прецизионность 11
14.1 Повторяемость *r* 11
14.2 Воспроизводимость *R* 11
15 Протокол испытаний 11

Введение

В настоящий стандарт включены дополнительные по отношению к национальному стандарту ASTM D 6349—2008 требования, отражающие потребности национальной экономики Российской Федерации, и при его составлении учтены особенности изложения национальных российских стандартов, а именно:

- в область распространения включены все виды твердого минерального топлива;
- арбитражным методом определения химического состава золы является метод по ГОСТ 10538;
- в отдельные разделы выделены «7 Калибровка прибора», «12 Контроль за качеством анализов», «15 Протокол испытаний»;
- раздел ASTM D 6349—2008 «6 Аппаратура» разделен на разделы «5 Оборудование» и «6 Аппаратура»;
- в разделе «6 Аппаратура» собраны описание, принцип работы ИСП-спектрометра и факторы, мешающие измерениям, из разделов 3, 5 и 6 ASTM D 6349—2008;
- в разделе «7 Калибровка прибора» собраны способы приготовления калибровочных растворов, раствора для разбавления, раствора холостого опыта для калибровки и принципы построения калибровочных графиков из пунктов 7.10, 7.11, 10.3.3, 11.2.2 ASTM D 6349—2008;
- приведен перечень ссылочных межгосударственных и национальных стандартов, использованных при модифицировании текста стандарта; стандарты на реактивы и посуду (разделы 4, 5) уточняют требования к реактивам, полимерной таре, платиновой и стеклянной посуде;
- из раздела 10 исключен альтернативный способ сплавления золы в пламени горелки Мекера, т. к. в отечественной лабораторной практике сплавление проводят в муфельных печах, а горелки Мекера не используют;
- в соответствии с ГОСТ 1022 изменена температура озоления твердых горючих ископаемых с 750 °С на (815 ± 10) °С.

В тексте ASTM D 6349—2008 (подраздел 10.1) указано, что приведенные в стандарте концентрации и пропорции реагентов и растворов относятся к анализу углей в США. При другом составе золы углей может потребоваться внесение изменений в методику испытания. В соответствии с этим в текст настоящего стандарта введено примечание 2 к разделу 3, согласно которому допускается самостоятельность в работе аналитика при выборе необходимых концентраций и проведении отдельных операций.

Указанные дополнительные требования выделены курсивом.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Топливо твердое минеральное

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЗОЛЫ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Solid mineral fuels. Determination of chemical composition of ash by method of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma

Дата введения — 2012—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на каменные и бурые угли, *лигниты, антрациты, горючие сланцы,* кокс, *торф, брикеты, продукты обогащения, переработки и сжигания твердого топлива, включая золу уноса (далее — топливо твердое минеральное)* и устанавливает метод определения химического состава золы твердого топлива путем атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Под химическим составом золы твердого минерального топлива понимают содержание в золе основных одиннадцати 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: барий и стронций.

При определении химического состава золы арбитражными являются методы химического анализа, регламентированные в ГОСТ 10538.

Химический состав стандартных образцов состава зол твердого топлива определяют химическими методами по ГОСТ 10538.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике (ИСО 5725-6:1994, IDT)

ГОСТ Р 51568—99 Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия (ИСО 3310-1:1990, MOD)

ГОСТ Р 51760—2001 Тара потребительская полимерная. Общие технические условия

ГОСТ Р 52501—2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия (ИСО 3696:1987, MOD)

ГОСТ Р 52917—2008 Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе (ИСО 11722:1999, ИСО 5068-2:2007, MOD)

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9656—75 Реактивы. Кислота борная. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 10484—78 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 10538—87 Топливо твердое. Методы определения химического состава золы

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

ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11022—95 Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности (ИСО 1171:1997, MOD)

ГОСТ 11303—75 Торф и продукты его переработки. Метод приготовления аналитических проб

ГОСТ 11305—83 Торф. Методы определения влаги

ГОСТ 11306—83 Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности

ГОСТ 13867—68 Продукты химические. Обозначение чистоты

ГОСТ 23083—78 Кокс каменноугольный, пековый и термоантрацит. Методы отбора и подготовки проб для испытаний

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования*

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

ГОСТ 27313—95 Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива (ИСО 1170:1977, MOD)

ГОСТ 27589—91 Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе (ИСО 687:1974, IDT)

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 ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. 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 Сущность метода

Анализируемую пробу озоляют. Золу сплавляют с соответствующим реагентом, а затем плав растворяют в разбавленном растворе кислоты. Альтернативный способ разложения золы — обработка смесью фтористоводородной, азотной и соляной кислот. В полученном растворе проводят определение элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (далее — метод ИСП — АЭС).

В таблице 1 перечислены элементы, определяемые данным методом, и длины волн, соответствующие рекомендованным для измерения интенсивности спектральным линиям. В таблице 2 приведены элементы, мешающие определению при длинах волн, рекомендованных в таблице 1. Данные таблицы 2 используют для оценки возможности возникновения спектральных помех. С этой целью принимают допущение, что имеется линейная зависимость между концентрацией элемента и интенсивностью аналитической спектральной линии как для определяемых, так и для мешающих элементов.

Примечания

1 Химический состав золы, полученной в стандартных условиях определения зольности по ГОСТ 11022, отличается от состава минеральной массы исходного топлива, состава золы уноса и состава твердых остатков сжигания топлив в промышленных условиях.

2 В настоящем стандарте допускается самостоятельное проведение аналитиком некоторых операций. Например, при освоении метода ИСП-спектрометрии аналитик должен самостоятельно определить чувствительность используемого им прибора, линейную область калибровочной кривой, подобрать концентрации калибровочных растворов, соответствующие характеристикам прибора и близкие к содержанию элементов в анализируемых пробах.

3 Химический состав золы в значительной степени определяет выбор способов сжигания твердых топлив и удаления шлаков.

---

* С 1 января 2010 г. действует ГОСТ Р 53228—2008 в части вновь разрабатываемых и модернизируемых весов; с 1 января 2013 г. — в части весов, разработанных до 1 января 2010 г.

Таблица 1 — Рекомендуемые длины волн аналитических линий элементов, определяемых методом ИСП-АЭС

Элемент	Длина волны, нм
Кремний	212,412; 288,16; 251,611
Алюминий	396,152; 256,80; 308,215; 309,271
Железо	259,940; 271,44; 238,204
Кальций	317,93; 315,887; 364,44; 422,67
Магний	279,553; 279,08; 285,21; 277,983
Титан	337,280; 350,50; 334,941
Фосфор	178,287; 214,900
Калий	766,491; 769,896
Натрий	588,995; 589,592
Сера	182,04
Марганец	257,610; 294,92; 293,31; 293,93
Барий	455,403; 493,41; 233,53
Стронций	421,55

Таблица 2 — Отклонения от истинных концентраций определяемых элементов (мг/дм^3), возникающие в присутствии мешающих элементов в количестве 100 мг/дм^3

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Мешающий элемент					
		Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Ti
Алюминий	308,215	—	—	—	—	0,21	—
Барий	455,103	—	—	—	—	—	—
Кальций	317,933	—	—	0,01	0,01	0,04	0,03
Железо	259,940	—	—	—	—	0,12	—
Магний	279,079	—	0,02	0,13	—	0,25	0,07
Марганец	257,610	0,005	—	0,002	0,002	—	—
Кремний	288,148	—	—	—	—	—	—
Натрий	588,995	—	—	—	—	—	0,08

Примечание — Тире «—» обозначает, что мешающего влияния не обнаружено даже при следующих концентрациях элементов, введенных в качестве мешающих: Al, Ca, Fe = 1000 мг/дм^3, Mn = 200 мг/дм^3, Mg = 100 мг/дм^3.

4 Реактивы

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

4.1 Вода 2-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501. Дистиллированную воду по ГОСТ 6709 дважды перегоняют в аппаратуре из кварцевого стекла или подвергают деионизации.

В соответствии с требованиями ГОСТ Р 52501 воду 2-й степени чистоты хранят в герметически закрытой таре из полиэтилена высокого давления или полипропилена по ГОСТ Р 51760.

4.2 Кислота соляная (HCl), концентрированная, плотностью ρ_{20} = 1,19 г/см^3 по ГОСТ 3118.

4.3 Кислота соляная, раствор 1:1.

4.4 Кислота фтористоводородная (HF), концентрированная, плотностью ρ_{20} = 1,17 г/см^3 по ГОСТ 10484.

4.5 Кислота азотная (HNO_3), концентрированная, плотностью ρ_{20} = 1,42 г/см^3 по ГОСТ 4461.

4.6 Кислота азотная, раствор 5:95.

50 см^3 азотной кислоты (4.5) разбавляют водой (4.1) до 1 дм^3.

4.7 Смесь кислот соляной и фтористоводородной 70:30.

Смешивают семь объемов соляной кислоты (4.2) и три объема фтористоводородной кислоты (4.4).

4.8 Царская водка, раствор свежеприготовленный.

Смешивают один объем азотной кислоты (4.5) и три объема соляной кислоты (4.2) и добавляют один объем воды (4.1). Раствор хранению не подлежит.

4.9 Кислота борная (H_3BO_3) по ГОСТ 9656.

4.10 Кислота борная, раствор с массовой долей 1,5 %.

4.11 Водорода пероксид по ГОСТ 10929, раствор с объемной долей 30 %.

4.12 Реагенты для сплавления: лития тетраборат, $Li_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, или смесь лития тетрабората и лития метабората безводного ($LiBO_2$) в соотношении 1:4.

4.13 Литий иодистый ($LiI \cdot 3H_2O$), смачивающий реагент.

4.14 Основные стандартные растворы — растворы определяемых элементов концентрацией 1000 мкг/см^3. Растворы приготавливают из металлов или их солей, содержащих не менее 99,999 % основного вещества. Взвешивания производят на весах (5.1).

Альтернативно используют основные стандартные растворы, выпускаемые промышленностью для метода ИСП — АЭС.

Основные стандартные растворы используют для приготовления градуировочных растворов (7.1).

4.15 Внутренние стандартные растворы — растворы элементов, не обнаруженных в анализируемых пробах в значительных количествах, например, скандия (Sc), иттрия (Y), индия (In) или других металлов. Концентрация внутренних стандартных растворов 1000 мкг/см^3. Растворы приготавливают из оксидов или солей металлов, содержащих не менее 99,999 % основного вещества. Взвешивания производят на весах (5.1).

Пример приготовления внутреннего стандартного раствора скандия.

4.15.1 Скандия оксид (III), Sc_2O_3, ос. ч.

4.15.2 Раствор скандия концентрацией 1000 мкг/см^3.

1,534 г оксида скандия (4.15.1) растворяют при нагревании в царской водке (4.8), раствор упаривают досуха. Остаток смачивают 50 см^3 воды (4.1), добавляют 100 см^3 раствора соляной кислоты (4.3) и нагревают до растворения оксида скандия. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 дм^3, охлаждают, доливают водой (4.1) до метки и перемешивают. Хранят в темном месте, срок хранения не ограничен.

4.16 Государственные стандартные образцы (ГСО) состава зол твердых топлив или смеси стандартных образцов отдельных оксидов металлов с аттестованными содержаниями основных компонентов.

ГСО должны быть близкими по составу и массовой доле определяемых элементов к анализируемым образцам.

Для работы на приборе подготавливают серию стандартных образцов, обеспечивающих контроль за качеством анализа и проверку градуировки прибора.

4.16.1 Основной стандартный образец, количественные характеристики и допустимые расхождения которого установлены арбитражным методом. Основным стандартным образцом может служить аттестованный ГСО.

4.16.2 Вторичный стандартный образец. Это материал, который подвергают тем же процедурам, что и анализируемую пробу. Количественные характеристики и допустимые расхождения этого материала устанавливают путем измерений на откалиброванном приборе.

4.16.3 Первичный стандарт для проверки калибровки. По возможности, этот стандарт должен быть точной копией основного стандартного образца, но должен быть приобретен у другого производителя или хотя бы быть из другой партии.

4.16.4 Стандарт для периодической проверки калибровки. Обычно этот материал приобретают у того же производителя, который изготовил основной стандартный образец.

5 Оборудование

5.1 Весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104 с пределом допускаемой погрешности $\pm$ 0,1 мг.

5.2 Муфельная печь с электронагревом и терморегулятором, обеспечивающим постоянную температуру в интервале от 700 °С до 1000 °С. Вентиляция печи должна обеспечивать смену воздуха от двух до четырех объемов печи в 1 мин. Допускается естественная вентиляция печи. Печь предназначена для озоления проб и должна соответствовать требованиям ГОСТ 11022.

5.3 Муфельная печь для сплавления проб с рабочей температурой в интервале от 1000 °С до 1200 °С.

5.4 Платиновые тигли и чашки емкостью от 35 до 85 см^3 по ГОСТ 6563.

5.5 Магнитные мешалки с небольшими магнитными палочками в тефлоновой оболочке.

5.6 Тара полимерная, изготовленная из полиэтилена высокого давления или полипропилена по ГОСТ Р 51760, герметично закрывающаяся завинчивающимися крышками, для хранения воды и растворов.

5.7 Пластиковые банки, изготовленные из полиэтилена высокой прочности, емкостью 250 см^3, с завинчивающимися крышками, устойчивые к температурам от 100 °С до 130 °С и давлению, которое

развивается при разложении пробы, а также к окислению. Допускается использовать склянки другого типа, устойчивые к температурам и давлению, развивающемуся при разложении пробы.

5.8 Стеклянная посуда. Калиброванные мерные средства (пипетки, бюретки, мерные колбы, стаканы и др.) по ГОСТ 1770 и ГОСТ 25336.

5.9 Сито с размером отверстий 75 мкм по ГОСТ Р 51568.

6 Аппаратура

6.1 Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ИСП) в качестве источника возбуждения спектра.

Работа на спектрометре и обработка аналитических данных осуществляются с помощью соответствующего программного обеспечения в соответствии с прилагаемой инструкцией по эксплуатации. Поскольку приборы различных фирм и моделей значительно отличаются друг от друга, изложить в настоящем стандарте единую инструкцию по эксплуатации невозможно.

Чувствительность, предел обнаружения, точность, область рабочих длин волн, эффект интерференции должны быть изучены и установлены для каждой аналитической линии. Все измерения следует проводить в рабочей области данного прибора, где действуют корректирующие факторы. Необходимо проверить, соответствуют ли характеристики прибора и условия определения требованиям настоящего стандарта, а также периодически проводить контрольные измерения для подтверждения правильности работы прибора и результатов анализа.

Прибор должен быть сертифицирован, зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений и допущен к применению в Российской Федерации.

6.2 С помощью атомно-эмиссионного спектрометра измеряют интенсивность эмиссии атомов определяемых элементов. Водный раствор пробы распыляют, аэрозоль направляют через поток плазмы, при этом происходит возбуждение атомов с последующим излучением. Для выделения характерных линий эмиссионного спектра используют монохроматор с дифракционной решеткой, а для измерения их интенсивности — фотоумножитель или фотодиодный детектор. Детектор преобразует поглощенное излучение в фототок, который контролируется компьютерной системой. Для определения интенсивности аналитических линий элементов необходимо провести компенсацию фонового излучения. Фоновое излучение оценивают во время анализа по линиям, соседним с характерными линиями элементов. Выбор линий для измерения интенсивности фонового излучения по одну или по обе стороны от аналитической линии элемента определяется сложностью спектра в близлежащей области. В выбранной области не должно наблюдаться интерференции.

6.3 Для того, чтобы избежать ошибок при работе на спектрометре, аналитик должен следовать инструкции по эксплуатации прибора, что позволит ему использовать все предусмотренные способы компенсации влияния мешающих факторов. Мешающие факторы можно разделить на спектральные, физические и химические.

К спектральным помехам относятся: наложение аналитических линий других элементов; усиление фонового эффекта, связанное с эмиссией атомов других элементов, находящихся в анализируемом растворе в больших концентрациях. Компенсация помех возможна путем выбора для измерений других аналитических линий определяемого элемента, а также путем оценки фона по близлежащим линиям спектра, как описано в 6.2.

Физические мешающие факторы обычно связаны с процессами распыления пробы и с работой электронной схемы прибора. Изменения таких свойств анализируемого раствора, как вязкость и поверхностное натяжение, могут привести к значительным ошибкам, особенно при анализе хорошо растворимых проб или повышенных концентрациях кислоты, или при наличии обоих этих условий вместе. Другая проблема, которая может возникать при анализе хорошо растворимых проб, — постепенное оседание солей на кончике сопла распылителя, которое приводит к ослаблению потока аэрозоля. Для устранения подобного эффекта перед распылением раствора пробы впрыскивают жидкий аргон, периодически промывают наконечник сопла либо разбавляют анализируемый раствор. Отмечено, что более тщательный контроль за скоростью потока аргона, а особенно — за скоростью потока в распылителе, повышает прецизионность прибора. Усовершенствование современных приборов происходит за счет использования различных устройств, контролирующих скорость потока газа.

Химические мешающие факторы связаны с образованием комплексов и с эффектами ионизации в растворах. Наибольшее влияние на результаты анализа оказывает химический состав матрицы анализируемого раствора. Для компенсации нестабильности аналитического сигнала из-за колебаний в составе матрицы используют добавление в анализируемый раствор внутреннего стандарта, например, раствора скандия (4.15).

Примечание — Длина волны аналитической линии скандия — 361,383 нм.

6.4 Подготовку прибора к измерению проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

7 Градуировка прибора

7.1 Основные стандартные растворы определяемых элементов с концентрацией 1000 мкг/см^3 (4.14) используют для приготовления градуировочных растворов с концентрациями элементов от < 0,1 до 100 мкг/см^3 путем последовательного их разбавления (7.2).

7.2 Приготовление раствора для разбавления основных стандартных растворов.

(4,0 ± 0,05) г реагента для сплавления (4.12), взвешенного с пределом допускаемой погрешности ± 0,1 мг, помещают в стакан вместимостью 1000 см^3, в котором находится магнитная палочка (5.5). В стакан наливают 500 см^3 раствора азотной кислоты (4.6) и ставят стакан на горячую плитку с магнитной мешалкой. Нагревают смесь до температуры, близкой к температуре кипения, и выдерживают при этой температуре до растворения реагента. Процесс растворения должен продолжаться в течение 30 мин или меньше. Горячий раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3. Дают раствору остыть до комнатной температуры и разбавляют его водой (4.1) до метки.

Использование для разбавления основных стандартных растворов приготовленного таким образом раствора обеспечивает матричный состав градуировочных растворов, аналогичный матричному составу анализируемых растворов.

7.3 Холостой раствор для градуировки представляет собой раствор для разбавления (7.2). Этот раствор используют при построении градуировочных графиков как градуировочный раствор с концентрацией определяемого элемента, равной нулю.

При работе на приборе холостой раствор для градуировки используют для проверки правильности градуировки прибора (раздел 11).

7.4 Приготовление градуировочных растворов.

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают соответствующие количества основных стандартных растворов (4.14). В каждую колбу добавляют по 1 см^3 внутреннего стандартного раствора (4.15). Добавляют до метки раствор для разбавления (7.2), перемешивают.

7.5 Построение градуировочных графиков.

7.5.1 Градуировку следует проводить, используя холостой раствор для градуировки (7.3) и не менее трех градуировочных растворов разной концентрации (7.4), образующих линейную область на градуировочной кривой. В таблице 3 приведены рекомендуемые концентрации градуировочных растворов, выбор которых проведен с учетом следующих требований:

- концентрация среднего градуировочного раствора должна находиться близко к центру области ожидаемых концентраций элемента в пробе;
- концентрация градуировочного раствора с максимальным содержанием определяемого элемента должна быть приблизительно в два раза больше концентрации среднего раствора;
- концентрация градуировочного раствора с минимальным содержанием определяемого элемента должна быть приблизительно равна десятой доле (1/10) концентрации среднего раствора.

Таблица 3 — Рекомендуемые концентрации градуировочных растворов

Определяемый элемент	Кальций	Кремний
Ожидаемая концентрация элемента в пробе	От 10 мкг/см^3 до 20 мкг/см^3 в анализируемом растворе	От 180 мкг/см^3 до 230 мкг/см^3 в анализируемом растворе
Рекомендуемая средняя концентрация стандартного раствора	15 мкг/см^3	200 мкг/см^3
Рекомендуемая максимальная концентрация стандартного раствора	30 мкг/см^3	400 мкг/см^3
Рекомендуемая минимальная концентрация стандартного раствора	1,5 мкг/см^3	20 мкг/см^3

7.5.2 Градуировочные графики строят в координатах: массовая доля определяемого элемента в растворе — отношение интенсивности аналитической линии определяемого элемента к интенсивности аналитической линии внутреннего стандарта (например, скандия).

8 Приготовление пробы для анализа

8.1 Твердое минеральное топливо.

Проба представляет собой аналитическую пробу, приготовленную по ГОСТ 10742, ГОСТ 23083 или ГОСТ 11303. Проба должна находиться в воздушносухом состоянии, для чего ее раскладывают тонким слоем и выдерживают на воздухе при комнатной температуре в течение минимального времени, необходимого для достижения равновесия между влажностью топлива и атмосферой лаборатории.

Перед взятием навески пробу тщательно перемешивают не менее 1 мин, предпочтительно механическим способом.

Одновременно со взятием навесок для анализа отбирают навески для определения содержания аналитической влаги по ГОСТ Р 52917, ГОСТ 27589 или ГОСТ 11305 и зольности по ГОСТ 11022 или ГОСТ 11306.

8.2 Твердые остатки промышленного сжигания топлива.

Представительную порцию твердого остатка высушивают до постоянной массы при температуре 110 °С — 115 °С. Потерю массы при высушивании определяют в том случае, если результаты анализа нужно представить на исходное состояние пробы. Измельчают высушенную порцию остатка до прохождения через сито с размером отверстий 75 мкм по ГОСТ Р 51568. Оборудование, используемое для измельчения, не должно загрязнять пробу металлом.

9 Приготовление золы для анализа

9.1 Озоление аналитической пробы твердого топлива.

Золу получают из тщательно перемешанной аналитической пробы твердого топлива (8.1). Пробу помещают ровным слоем в предварительно прокаленный лоток из фарфора, кварца или плавленого диоксида кремния. Толщина слоя должна быть не более 6 мм. Лоток с пробой помещают в холодную муфельную печь (5.2), которую нагревают со скоростью, установленной в зависимости от вида топлива по ГОСТ 11022 для метода медленного озоления. Через 2 ч температура в муфельной печи достигает (815 ± 10) °С. Выдерживают пробу при этой температуре до тех пор, пока не окислится углеродосодержащее вещество, и затем еще 2 ч. Извлекают лоток из муфельной печи, охлаждают и растирают золу в агатовой ступке до прохождения через сито с размером отверстий 75 мкм. Повторно прокаливают золу при температуре (815 ± 10) °С в течение 1 ч, охлаждают и отбирают навески для анализа. Если золу хранят в течение некоторого времени, и существует вероятность адсорбции ею влаги или CO_2, то прежде, чем отбирать навески для анализа, золу вновь прокаливают при температуре (815 ± 10) °С. Альтернативный вариант действий заключается в следующем: в золе определяют потери при прокаливании при температуре (815 ± 10) °С, используя для этого отдельную навеску, отобранную одновременно с навесками для анализа, и вносят на основании полученной величины потерь необходимые поправки в результаты анализа. Каждую пробу золы перед взятием навески для анализа тщательно перемешивают.

9.2 Озоление твердых остатков от промышленного сжигания топлива.

Необходимое количество пробы, приготовленной по 8.2, помещают ровным слоем в предварительно прокаленные лотки из фарфора, кварца или плавленого диоксида кремния. Толщина слоя пробы должна быть не более 2 мм. Лоток с пробой помещают в холодную муфельную печь, которую постепенно нагревают так, чтобы через 1 ч температура печи достигла 500 °С, а через 2 ч — (815 ± 10) °С. Выдерживают пробу при температуре (815 ± 10) °С до полного окисления углеродосодержащего вещества. После остывания золу растирают в агатовой ступке до прохождения через сито с размером отверстий 75 мкм. Вновь прокаливают золу при температуре (815 ± 10) °С в течение 1 ч, охлаждают и отбирают навески для анализа. Если золу хранят в течение некоторого времени, и существует вероятность адсорбции ею влаги или CO_2, то прежде, чем отбирать навески для анализа, золу вновь прокаливают при температуре (815 ± 10) °С. Альтернативный вариант действий заключается в следующем: в золе определяют потери при прокаливании при температуре (815 ± 10) °С, используя для этого отдельную навеску, отобранную одновременно с навесками для анализа, и вносят на основании полученной величины потерь необходимые поправки в результаты анализа. Каждую пробу золы перед взятием навески для анализа тщательно перемешивают.

10 Проведение испытания

10.1 Общие положения

10.1.1 Для переведения в раствор определяемых элементов используют один из двух способов разложения золы:

- сплавление с реагентом;
- обработка смесью фтористоводородной, азотной и соляной кислот.

Способ выбирают, исходя из технических возможностей лаборатории. При этом следует учитывать, что в процессе сплавления с тетра- и метаборатом лития возможны потери серы.

10.1.2 Проводят холостой опыт, сохраняя все условия разложения пробы и получения анализируемого раствора, но без навески золы. Раствор холостого опыта содержит те же реагенты и в тех же количествах, что и анализируемые растворы.

Раствор, полученный в холостом опыте, используют для количественной оценки возможных загрязнений и спектрального фона.

10.1.3 Перед проведением испытания для устранения возможных загрязнений платиновую посуду кипятят в растворе азотной кислоты (4.6), а затем тщательно промывают водой (4.1). После такой очистки платиновую посуду следует брать только чистыми щипцами и предохранять ее от загрязнений с поверхности стола. Всю стеклянную посуду, используемую для анализа, следует столь же тщательно мыть и предохранять от загрязнений.

Новую посуду необходимо заполнить раствором азотной кислоты (4.6), выдержать в течение суток, а затем промыть водой (4.1).

10.1.4 Все взвешивания производят с пределом допускаемой погрешности $\pm$ 0,1 мг.

10.2 Сплавление золы и приготовление анализируемого раствора

Навеску золы (0,1 $\pm$ 0,001) г, приготовленной по 9.1 или 9.2, помещают в платиновую чашку или тигель (5.4). Туда же помещают (0,4 $\pm$ 0,005) г реагента для сплавления (4.12). Тщательно перемешивают реагент с золой. Для лучшего сплавления и образования из остывшего сплава легкоудаляемой таблетки добавляют иодид лития (4.13) (приблизительно 0,1 г).

Платиновую чашку ставят в чистый лоток из оксида кремния или другого тугоплавкого материала и вносят лоток в предварительно нагретую до 1000 °С — 1200 °С муфельную печь (5.3). Выдерживают пробу при температуре от 1000 °С до 1200 °С не менее 7 мин до получения прозрачного плава. Вращательным движением плав осторожно перемешивают с помощью щипцов с платиновыми наконечниками до полного растворения золы. Вынимают лоток с платиновой чашкой из муфельной печи и охлаждают до комнатной температуры. Платиновую чашку осторожно обмывают снаружи водой (4.1) для удаления возможных загрязнений, а затем помещают в чистый стакан вместимостью 250 или 400 см^3. В платиновую чашку помещают магнитную палочку в тефлоновой оболочке и приливают 50 см^3 раствора азотной кислоты (4.6). Стакан с платиновой чашкой ставят на нагретую плитку с магнитной мешалкой (5.5). Нагревают раствор при постоянном перемешивании до температуры, близкой к температуре кипения, и выдерживают в этих условиях до растворения плава, но не более 30 мин. Платиновую чашку извлекают из стакана и обмывают небольшим количеством воды (4.1). Раствор из чашки количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Добавляют в колбу 1 см^3 внутреннего стандартного раствора (4.15) и разбавляют раствор до метки водой (4.1). Полученный раствор имеет концентрацию вещества пробы — 1000 мг/дм^3 и концентрацию реагента для сплавления — 4 г/дм^3.

Примечания

1 Вместо платиновой посуды для сплавления могут быть использованы графитовые тигли. Графитовые тигли не следует погружать в раствор для разложения плава. Раскаленный докрасна жидкий плав выливают из графитового тигля непосредственно в раствор азотной кислоты, а затем нагревают и перемешивают раствор, как описано выше.

2 Если перемешивание не поддерживать постоянно, некоторые соединения могут образовать осадки. Прежде всего это относится к кремниевой кислоте, выпадающей в осадок при нагревании в кислой среде. В этом случае анализ следует повторить заново.

10.3 Растворение золы в смеси кислот

Навеску золы (0,1 $\pm$ 0,001) г, приготовленной по 9.1 или 9.2, помещают в сосуд из полимерного материала (5.7) вместимостью 250 см^3 с кольцевой меткой и завинчивающейся крышкой. Сосуд должен выдерживать температуру до 130 °С и давление, развивающееся в процессе разложения пробы, а также быть устойчивым к окислению. После неоднократного использования полимерные сосуды становятся хрупкими и трескаются. Сосуды проверяют перед каждым опытом. Трещины можно обнаружить при сдавливании сосуда.

Примечание — Некоторые остатки от сжигания могут содержать сульфитную серу. Если известно, что проба содержит сульфиты, или их присутствие предполагается, в сосуд для разложения пробы добавляют 1 $см^3$ раствора H_2O_2 (4.11). Пероксид водорода окисляет сульфиты до сульфатов, которые количественно разлагаются в процессе приготовления раствора пробы. Если в ходе определения был добавлен пероксид водорода, то следует ввести поправку в конечный объем раствора пробы в формуле (1) раздела 13.

К навеске пробы в сосуде добавляют 5,0 $см^3$ смеси кислот HCl и HF (4.7) и 2,0 $см^3$ HNO_3 (4.5) и плотно завинчивают крышку. Нагревают сосуд на водяной или паровой бане или в сушильном шкафу при температуре от 100 °С до 130 °С не менее 2 ч. Извлекают сосуд из нагревательного прибора и добавляют в него 93,0 $см^3$ 1,5 %-ного раствора борной кислоты (4.10). Сосуд вновь помещают в нагревательный прибор, и продолжают нагрев еще в течение 1 ч. Охлаждают раствор до комнатной температуры. Если анализ не проводят сразу, растворы хранят в тех же сосудах, где проводилось разложение, либо переносят в полиэтиленовые сосуды.

Готовят раствор холостого опыта, проводя те же процедуры, что описаны выше, но без навески золы.

Примечание — Смесь кислот HCl : HF (70:30) (4.7) можно готовить заранее и хранить до использования, в то время как царская водка (смесь HCl и HNO_3) (4.8) неустойчива и хранению не подлежит. Использование смеси кислот HCl : HF и концентрированной HNO_3 эквивалентно использованию царской водки и HF.

11 Проведение измерений

11.1 Измерения проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации конкретного ИСП-спектрометра.

11.2 Чтобы гарантировать правильность результатов, получаемых при ИСП-анализе, для каждой аналитической линии предусмотрены первоначальная и периодическая проверка систем прибора (проводится также после крупных ремонтов), включающие следующий минимальный перечень процедур:

- полный цикл регулировки оптической системы прибора в соответствии с инструкцией по эксплуатации (например, регулировка по ртутной лампе);
- проверка в соответствии с инструкцией величины максимальной интенсивности эталонной линии, для чего часто используют раствор марганца;
- проверка через каждые 6 мес чувствительности прибора (минимальной, регистрируемой прибором величины) по элементам, определение которых проводили за это время, и концентрация которых превышала величину чувствительности не более чем в 10 раз; чувствительность должна быть меньше или равна заявленной в инструкции величине;
- выбор спектральных линий с минимальными либо с отсутствием спектральных помех;
- проверка в соответствии с инструкцией к прибору через каждые 3 мес поправки на взаимное влияние элементов (спектральную интерференцию) и поправки на фон.

11.3 Все результаты измерений анализируемых растворов должны лежать в области концентраций, охваченной градуировочными растворами. Если результат измерения анализируемого раствора оказывается больше максимальной точки на градуировочной кривой, раствор разбавляют и измерение данного элемента повторяют.

11.4 Контроль за правильностью результатов измерений на ИСП-спектрометре включает первичную и периодическую проверку градуировки прибора.

11.4.1 Первичная проверка градуировки.

Градуировку прибора проверяют с помощью первичного стандарта для проверки градуировки (4.16.3) и холостого раствора для градуировки (7.3) каждый раз перед началом анализа проб.

Результат измерения первичного стандарта для проверки градуировки не должен отличаться от его известной концентрации более чем на 10 %.

Концентрация холостого раствора для градуировки, измеренная на отградуированном приборе, должна быть ниже допускаемого расхождения.

11.4.2 Периодическая проверка градуировки.

Периодическую проверку градуировки прибора проводят через каждые 10 анализов, а также в конце каждой серии анализов или при смене пробы с помощью стандарта для периодической проверки градуировки (4.16.4) и холостого раствора для градуировки (7.3).

Результат измерения стандарта для периодической проверки градуировки не должен отличаться от его известной концентрации более чем на 10 %.

Концентрация холостого раствора для градуировки, полученная при периодической проверке градуировки прибора, должна быть ниже допускаемого расхождения.

11.5 Если при проверке градуировки выявлено несоответствие приведенным выше критериям, проверку повторяют. Если она снова не удовлетворяет требованиям, градуировку проводят повторно, а затем анализируют все пробы, которые были испытаны после последней удовлетворительной проверки градуировки.

11.6 Для каждого градуировочного или анализируемого раствора выполняют не менее трех измерений на ИСП-спектрометре и вычисляют среднеарифметическое значение, которое является результатом единичного определения.

12 Контроль за качеством анализов

Комплекс процедур, обеспечивающих контроль за качеством анализов, необходим для того, чтобы убедиться, что применяемый способ разложения проб обеспечивает полное извлечение определяемого элемента в раствор и не вносит загрязнений.

12.1 Все процедуры, контролирующие качество анализа, проводят однократно для каждой партии проб или для каждых 40 проб. Всегда выбирают вариант, при котором контрольные процедуры проводятся чаще.

12.2 Измеренные абсолютные значения концентраций элементов в растворе холостого опыта должны быть меньше допускаемого расхождения.

12.3 Для каждой анализируемой пробы проводят испытание второй (параллельной) навески пробы. Расхождение между результатами параллельных определений должно соответствовать требованиям повторяемости, установленным для данного метода (раздел 14).

Если расхождение между результатами параллельных определений больше величины повторяемости (см. таблицу 4), поступают в соответствии с подразделом 5.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12.4 Проводят анализ вторичного стандартного образца с известными количественными характеристиками (4.16.2), полученными ранее на том же отградуированном приборе. Расхождение между результатами анализа должно удовлетворять требованиям, предъявляемым к воспроизводимости настоящего метода, а также требованиям к точности лабораторных работ по ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12.5 Анализ основного стандартного образца (4.16.1) проводят один раз в квартал по полной схеме. Расхождение между результатами анализа основного стандартного образца должно удовлетворять требованиям, предъявляемым к воспроизводимости настоящего метода, а также требованиям к точности лабораторных работ по ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12.6 По окончании анализа рассчитывают сумму массовых долей оксидов всех найденных элементов в пробе, выраженных в %. Если в эту сумму включены оксиды всех макро- и микроэлементов, а также SO_3, то сумма не определенных элементов не должна превышать 5 %. В случае, когда сумма оставшихся элементов превышает 5 %, результат анализа считают недостоверным. Если причина ошибки неизвестна, все контрольные процедуры повторяют.

13 Обработка результатов

13.1 Массовую долю каждого элемента в золе $Э_A$, выраженную в %, вычисляют по формуле

$$Э_A = \frac{CVD100}{m}, \quad (1)$$

где C — концентрация определяемого элемента в анализируемом растворе, мг/дм^3 (мкг/см^3);

V — объем анализируемого раствора, приготовленного в соответствии с разделом 10, дм^3 (см^3);

D — фактор разбавления;

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

13.2 Пересчет массовой доли элемента в золе на массовую долю элемента в сухой пробе угля $Э^d$, %, производят по формуле

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

где $Э_A$ — массовая доля элемента в золе, %;

A^d — зольность сухой пробы, %.

13.3 Пересчет результатов на другие состояния топлива производят по ГОСТ 27313.

14 Прецизионность

Прецизионность настоящего метода определения оксидов макро- и микроэлементов в золе твердого минерального топлива представлена в таблице 4. Прецизионность характеризуется повторяемостью *r* и воспроизводимостью *R*.

14.1 Повторяемость *r*

Расхождение между результатами двух параллельных определений, проведенных в одной лаборатории одним и тем же исполнителем с использованием одной и той же аппаратуры на навесках, отобранных от одной и той же пробы золы, должно быть меньше величины повторяемости, указанной в таблице 4.

14.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между результатами, каждый из которых представляет собой среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, полученных в разных лабораториях на пробах, отобранных от одной и той же пробы золы после последней стадии ее приготовления, должно быть меньше величины воспроизводимости, указанной в таблице 4.

Таблица 4 — Область концентраций и максимально допустимые расхождения между результатами определения оксидов макро- и микроэлементов в золе твердого минерального топлива

Оксид элемента	Область концентраций	Повторяемость *r*	Воспроизводимость *R*
SiO_2	2,04 %—73,73 %	$-0,13 + 0,09\,\tilde{x}$	$2,00 + 0,10\,\tilde{y}$
Al_2O_3	1,04 %—29,54 %	$0,17 + 0,06\,\tilde{x}$	$0,86 + 0,07\,\tilde{y}$
Fe_2O_3	0,39 %—47,94 %	$0,13\,\tilde{x}$	$0,23\,\tilde{y}$
MgO	0,40 %—7,29 %	$0,02 + 0,08\,\tilde{x}$	$0,11 + 0,11\,\tilde{y}$
CaO	1,04 %—44,03 %	$0,11\,\tilde{x}$	$0,25\,\tilde{y}$
TiO_2	0,06 %—1,47 %	$0,02 + 0,07\,\tilde{x}$	$0,05 + 0,12\,\tilde{y}$
K_2O	0,09 %—2,53 %	$0,06 + 0,11\,\tilde{x}$	$0,14 + 0,30\,\tilde{y}$
P_2O_5	0,10 %—1,34 %	$0,01 + 0,18\,\tilde{x}$	$0,11 + 0,31\,\tilde{y}$
Na_2O	0,17 %—7,44 %	$0,06 + 0,09\,\tilde{x}$	$0,10 + 0,17\,\tilde{y}$
MnO_2	198—834 ppm	$0,16\,\tilde{x}$	$0,42\,\tilde{y}$
BaO	266—950 ppm	$0,07\,\tilde{x}$	$190\,\tilde{y}$
BaO	0,13 %—3,00 %	$0,17\,\tilde{x}$	$0,30\,\tilde{y}$
SrO	285—10460 ppm	$33 + 0,076\,\tilde{x}$	$73 + 0,164\,\tilde{y}$
SO_3	0,14 %—10,0 %	$0,03\,\tilde{x} + 0,06$	$0,08\,\tilde{y} + 0,06$

$\tilde{x}$ — среднеарифметическое значение результатов определения оксида элемента, полученных в одной лаборатории.

$\tilde{y}$ — среднеарифметическое значение результатов определения оксида элемента, полученных в разных лабораториях.

15 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

а) идентификацию пробы;

б) ссылку на настоящий стандарт;

в) дату испытания;

г) результаты испытания и методы их расчета;

д) марку атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой, параметры испытаний.

УДК 662.6:543.812:006.354 ОКС 75.160.10 А19

Ключевые слова: топливо твердое минеральное; уголь; кокс; зола; атомно-эмиссионная спектрометрия с возбуждением спектра индуктивно связанной плазмой; макро- и микроэлемент

Редактор *Н.О. Грач*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 13.03.2012. Подписано в печать 23.04.2012. Формат 60x84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,48. Тираж 111 экз. Зак. 361.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru