ГОСТ Р 50255—92

(ИСО 333—83)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 662.62:543.06:006.354 Группа А19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Методы определения азота

Solid mineral fuels.
Methods for the determination of nitrogen

ГОСТ Р 50255—92 (ИСО 333—83)

ОКСТУ 0309

Дата введения 01.01.94

Настоящий стандарт распространяется на бурые и каменные угли, антрациты, лигниты, горючие сланцы и торф (далее — топливо) и устанавливает два метода определения азота по Кьельдалю: полумикро- и макрометоды.

Дополнения и изменения, отражающие потребности народного хозяйства, выделены курсивом.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор и подготовка проб — по ГОСТ 10742 и ГОСТ 11303.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА ПОЛУМИКРОМЕТОДОМ КЬЕЛЬДАЛЯ

2.1. Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения азота в бурых и каменных углях, антрацитах, лигнитах, *горючих сланцах и торфе* полумикрометодом Кьельдаля.

2.2. Ссылки

ГОСТ 27313 *. Топливо твердое. Обозначение аналитических показателей и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива.

2.3. Сущность метода

Пробу известной массы нагревают с серной кислотой в присутствии смешанного катализатора для превращения азота в сульфат

* Допускается до введения ИСО 1170 в качестве стандарта.

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1993

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта России

аммония. Из раствора сульфата после подщелачивания аммиак отгоняют с паром, поглощают его борной кислотой и определяют титрованием серной кислотой.

В каменных углях и антрацитах азот распределен, в основном, равномерно даже при наличии прослоек. В некоторых бурых углях и лигнитах содержание азота колеблется в разных прослойках одного пласта, это затрудняет отбор и приготовление проб и делает нежелательным применение полумикрометода с навеской 0,1 г.

Для бурых углей и лигнитов предпочтительно использовать макрометод Кьельдаля *(разд. 4)*.

2.4. Реактивы

Все реактивы должны быть квалификации ч. д. а. Для анализа применяют дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

2.4.1. Смешанный катализатор, содержащий (по массе):

32 части безводного сульфата калия;

1 часть селена (порошок);

5 частей сульфата ртути (II).

Реактивы измельчают в ступе и тщательно перемешивают.

2.4.2. Сахароза

2.4.3. Серная кислота *по ГОСТ 4204,* плотностью около 1,84 г/см^3, 98 %-ная.

2.4.4. Борная кислота, насыщенный раствор: 60 г борной кислоты растворяют в 1000 см^3 горячей воды, охлаждают и дают отстояться 3 дня, затем осветленную жидкость декантируют.

2.4.5. Натрия сульфат, щелочной раствор: 20 г нонгидрата сульфида натрия ($Na_2S \cdot 9H_2O$) растворяют в воде и разбавляют до 50 см^3, приливают раствор 240 г гидроксида натрия в 600 см^3 воды и тщательно перемешивают.

2.4.6. Серная кислота, стандартный раствор для титрования с ($^1/_2 H_2SO_4$) = 0,01 моль/дм^3.

2.4.7. Смешанный индикатор, растворы:

Раствор А. 0,125 г. метилового красного (4'-диметиламиноазобензол-2-карбоксикислота) растворяют в 60 см^3 этанола или технического спирта и разбавляют водой до 100 см^3;

Раствор Б. 0,083 г метиленового голубого (3,7-бисдиметиламинофеназотионий хлористый) растворяют в 100 см^3 этанола или технического спирта. Хранят в склянке из темного стекла.

Смешивают равные объемы растворов А и Б. Через неделю смешанный раствор выбрасывают.

2.5. Аппаратура

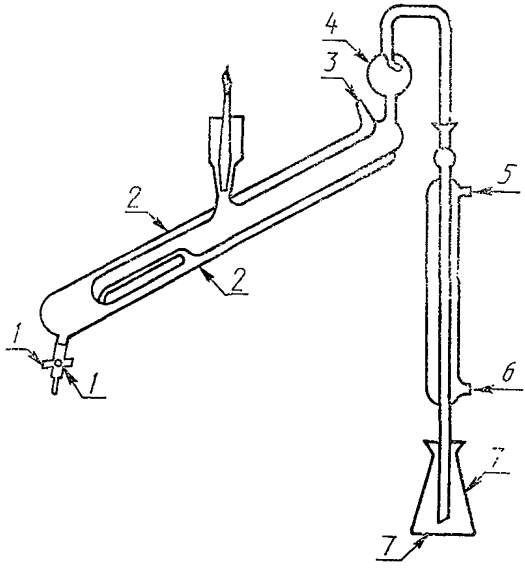
2.5.1. Градуированная стеклянная посуда *по ГОСТ 1770, ГОСТ 20292, ГОСТ 25336.*

2.5.2. Колба для разложения из борсиликатного стекла, вместимостью шаровой части 50 см^3 с полой легкой пробкой из борси-

ликатного стекла, свободно закрывающей горловину колбы для предотвращения потерь кислоты.

2.5.3. Аппарат для дистилляции: подходящий аппарат для дистилляции с водяным паром из борсиликатного стекла, снабженный каплеотбойником для предотвращения потерь гидроксида натрия из дистилляционной колбы (черт. 1).

Аппарат для дистилляции



1 — сливной кран; *2* — аппарат для дистилляции; *3* — вход пара; *4* — каплеотбойник; *5* — выход из холодильника; *6* — вход в холодильник; *7* — коническая колба на 100 см³

Черт. 1

2.5.4. Приемник: широкогорлая, плоскодонная коническая колба вместимостью 100 см³.

2.5.5. Бюретка вместимостью 25 см³.

2.5.6. Приспособление, пригодное для нагрева двух или более колб, наклоненных под углом 35° от вертикали (черт. 2).

2.5.7. Аналитические весы с погрешностью взвешивания не более 0,1 мг. *Допускается применять аналитические весы с погрешностью взвешивания не более 0,2 мг.*

2.6. Подготовка проб

Для определения содержания азота используют аналитическую пробу топлива, измельченного до 212 мкм.

Аналитическую пробу топлива приготавливают в зависимости от вида топлива по ГОСТ 10742 или ГОСТ 11303.

Пробу выдерживают в тонком слое минимально необходимое время для достижения приблизительного равновесия между вла-

гой пробы и влажностью лабораторного помещения (это особенно важно для бурых углей и линнитов).

Перед выполнением определения воздушно-сухую пробу перемешивают не менее 1 мин, предпочтительно механическим способом.

2.7. Проведение анализа

2.7.1. Разложение

Взвешивают около 0,10 г пробы с погрешностью не более 0,1 мг и тщательно переносят в колбу для разложения (п. 2.5.2) Добавляют 2,0 г смешанного катализатора (п. 2.4.1) и встряхивают для перемешивания. Добавляют 4 $см^3$ серной кислоты (п. 2.4.3) и снова перемешивают.

Помещают колбу на нагреватель, включают его на половинную мощность на 20 мин, а затем на полную нагрузку на 10 мин. Если применяют газовый обогрев, колбу для разложения помещают в окислительное пламя микрогорелки и пламя поддерживают таким, чтобы раствор осветлел за 7—10 мин, например при высоте пламени 50 мм дно колбы помещают на высоте 40 мм над горелкой. После того как раствор станет прозрачным, продолжают кипячение до полного превращения соединений азота в сульфат аммония, причем общее время разложения должно составлять 25—30 мин.

Примечание. Следует строго соблюдать при установленных условиях полное время разложения.

2.7.2. Дистилляция

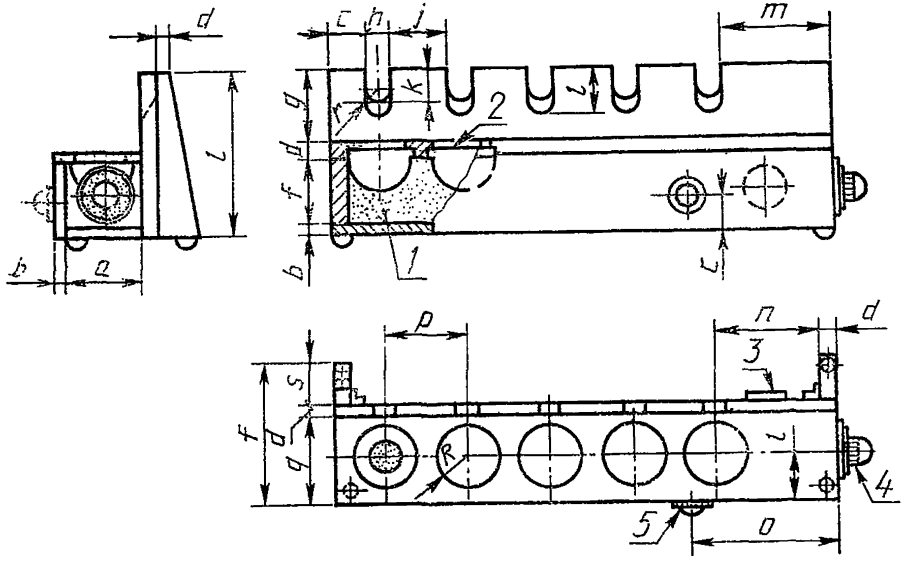
В то время пока идет разложение, пропаривают аппарат для дистилляции (п. 2.5.3) (см. примечание), закрывают соединение с колбой для дистилляции, удаляя таким образом остатки от предыдущей дистилляции. Через воронку в колбу для дистилляции вливают 20 $см^3$ щелочного раствора сульфида натрия (п. 2.4.5) и воронку обмывают водой. В приемник (п. 2.5.4) наливают 2 $см^3$ раствора борной кислоты (п. 2.4.4) и прибавляют 4 капли раствора смешанного индикатора (п. 2.4.7). Подставку под приемник регулируют так, чтобы конец трубки холодильника был погружен в жидкость.

Продукты разложения охлаждают 5 мин, затем добавляют 10 $см^3$ воды, вначале по каплям, перемешивая, пока реакция не станет менее бурной. Разбавленные продукты разложения переносят через воронку с краном в колбу для дистилляции, колбу для разложения обмывают водой и промывные воды сливают через воронку, затем воронку обмывают водой. Общий объем жидкости в дистилляционной колбе не должен превышать половину ее объема, иначе возможны вспенивание и выброс.

Колбу для дистилляции нагевают на слабомо огне и пускают через аппарат пар. Дистилляцию ведут в течение 5 мин от начала

Электронагреватель для разложения по полумикрометоду Кьельдаля

Установка состоит из негорючей панели толщиной 10—12 мм ($^3/_8$—$^1/_2$ дюйма), смонтированной на стальной раме. Пространство между электронагревателями заполнено набивкой из негорючего материала.



Размер	мм[1]	дюймы	Размер	мм[1]	дюймы
a	73	2 $^7/_8$	I	44,5	1 $^3/_4$
b	9,5	$^3/_8$	m	98	3 $^7/_8$
c	31,8	1 $^1/_4$	n	95	3 $^3/_4$
d	12,7	$^1/_2$	o	130	5 $^1/_8$
e	152	6	p	76	3
f	60	2 $^3/_8$	q	82	3 $^1/_4$
g	69	2 $^3/_4$	r	9,5	$^3/_8$
h	19	$^3/_4$	R	28,5	1 $^1/_8$
J	57	2 $^1/_4$	S	38	1 $^1/_2$
k	28,5	1 $^1/_8$	t	133	5 $^1/_4$

[1] Эти размеры могут быть округлены.

1 — негорючая набивка; *2* — электронагреватели на 100 Вт; *3* — гнездо для штепселя; *4* — регулятор мощности; *5* — сигнальная лампа

Черт. 2

поступления пара в холодильник со скоростью 4 см^3 дистиллята в 1 мин. Опускают приемник так, чтобы конец трубки холодильника находился на расстоянии 25 мм от поверхности жидкости, и про-

должают дистилляцию еще 1 мин. Содержимое приемника должно оставаться холодным.

Конец трубки холодильника обмывают водой.

К дистилляту прибавляют несколько капель смешанного индикатора (п. 2.4.7) и титруют аммиак раствором серной кислоты (п. 2.4.6) до перехода травянисто-зеленого цвета в серо-стальной; при дальнейшем добавлении капель цвет раствора становится пурпурным (кислая среда).

Примечание. Перед выполнением серии определений аппарат для дистилляции должен быть пропарен в течение 30 мин. Этого не следует делать между отдельными дистилляциями в серии.

2.7.3. Контрольный опыт

Контрольный опыт проводят точно так же, но вместо пробы применяют 0,1 г сахарозы (п. 2.4.2).

Примечание. Если каплеотбойник отсекает гидроксид натрия полностью, результаты контрольного опыта не должны превышать 0,1 см³ 0,01 моль/дм³ раствора серной кислоты (п. 2.4.6). Пар вымывает щелочные соединения из некоторых стекол и если найдены более высокие значения контрольного опыта, то центральную трубку холодильника следует заменить трубкой из плавленого кварца или борсиликатного стекла.

2.8. Обработка результатов

2.8.1. Массовую долю азота в аналитической пробе (N^a) в процентах вычисляют по формуле

$$N^a = \frac{1{,}4 \cdot c \cdot (V_1 - V_2)}{m},$$

где c — концентрация раствора серной кислоты (п. 3.2.6), моль/дм³;

V_1 — объем раствора серной кислоты (п. 3.2.6), израсходованный на определение, см³;

V_2 — объем раствора серной кислоты (п. 3.2.6), израсходованный на контрольный опыт, см³;

m — масса навески, г.

2.8.2. Результаты (предпочтительно параллельных определений) округляют до 0,01 %.

2.8.3. Пересчет результатов анализа на другие состояния топлива по ГОСТ 27313.

2.9. Точность метода

	Максимально допускаемые расхождения между результатами (рассчитанными для одинакового содержания влаги), % абс	
Азот	в одной лаборатории (сходимость)	в разных лабораториях (воспроизводимость)
	0,05	0,10

2.9.1. Сходимость

Расхождение результатов двух параллельных определений, выполненных в разное время в одной и той же лаборатории одним лаборантом с применением одной и той же аппаратуры на представительных навесках, взятых из одной и той же аналитической пробы, не должны превышать значений, указанных в таблице.

2.9.2. Воспроизводимость

Расхождение результатов параллельных определений, выполненных в двух разных лабораториях на навесках, взятых из одной и той же пробы после последней стадии ее подготовки, не должны превышать значений, указанных в таблице.

2.9.3. *Если расхождение между результатами двух определений превышает значения, приведенные в таблице, то 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, за результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех определений.

2.10. Протокол анализа

Протокол анализа должен включать следующие данные:

1) характеристику испытуемого продукта;
2) ссылку на используемый метод;
3) результаты и способ их выражения;
4) необычные факты, замеченные при проведении анализа;
5) операции, не входящие в настоящий стандарт, или необязательные;

дату испытания.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА МАКРОМЕТОДОМ КЬЕЛЬДАЛЯ

3.1. Сущность метода

Метод основан на кипячении навески топлива в концентрированной серной кислоте в присутствии катализаторов для превращения азота в сульфат аммония, разложении образовавшегося сульфата аммония щелочью и отгонке выделяющегося при этом аммиака в раствор серной кислоты. Избыток серной кислоты титруют раствором гидроксида натрия или калия. Азот в топливе рассчитывают, исходя из количества серной кислоты, вошедшей в реакцию с аммиаком.

В качестве катализатора применяют сульфат меди, а для трудноразлагаемых углей и антрацитов — смесь селена с сульфатом меди. Для увеличения температуры разложения навески топлива к серной кислоте добавляют сульфат калия.

3.2. Реактивы

Все реактивы должны быть квалификации ч. д. а.

3.2.1. Калий сернокислый по ГОСТ 4145.

3.2.2. Медь сернокислая по ГОСТ 4165.

3.2.3. Селен технический по ГОСТ 10298, тонкоизмельченный в яшмовой или агатовой ступке.

3.2.4. Серная кислота по п. 2.4.3.

3.2.5. Серная кислота, стандартный раствор для титрования, с ($^1/_2$ H_2SO_4) =0,1 моль/дм^3.

3.2.6. Натрия гидроксид по ГОСТ 4328 или калия гидроксид по ГОСТ 24363, 40 %-ный раствор и приблизительно 0,1 моль/дм^3 раствор.

Устанавливают концентрацию приблизительно 0,1 моль/дм^3 раствора щелочи по точно 0,1 моль/дм^3 раствору серной кислоты (п. 3.2.5) в присутствии индикатора метилового красного.

3.2.7. Индикатор, метиловый красный 0,2 %-ный раствор в 60 %-ном этиловом спирте.

3.3. Аппаратура

3.3.1. Стеклянная посуда по п. 2.5.1.

3.3.2. Колба Кьельдаля для разложения грушевидная с пробкой из термостойкого стекла, вместимостью 250—300 см^3.

3.3.3. Устройство для взятия навески (черт. 3).

3.3.4. Прибор для отгонки аммиака (черт. 4), состоящий из круглой плоскодонной колбы для отгонки вместимостью 1 дм^3, капельной воронки вместимостью 100 см^3, каплеуловителя (насадки Кьельдаля), холодильника с прямой трубкой, стеклянной трубки с шариковым расширением, конической колбы-приемника вместимостью 250 см^3.

3.3.5. Аналитические весы по п. 2.5.7.

3.3.6. Бюретка с ценой деления 0,02 см^3.

3.3.7. Устройство для нагрева колб Кьельдаля: электрические плитки или колбонагреватели, или песчаные бани, или газовые горелки.

3.4. Подготовка пробы

Подготовка проб — по п. 2.6.

3.5. Проведение анализа

3.5.1. Из аналитической пробы топлива отбирают навеску массой около 0,5 г в пробирку для взятия навески (п. 3.3.3). Пробирку с навеской помещают в устройство для взятия навески (черт. 1). Навеску топлива переносят в колбу Кьельдаля так, чтобы топливо попало на дно, а не на горло колбы. Точную массу навески определяют по разности масс пробирки с навеской и пустой пробирки после перенесения навески в колбу Кьельдаля.

3.5.2. Разложение

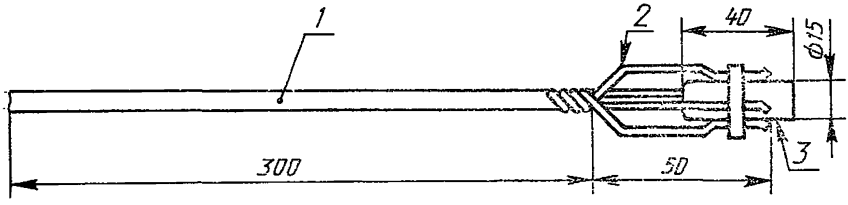
В колбу Кьельдаля вносят 5 г сульфата калия (п. 3.2.1), 0,1 г сульфата меди (п. 3.2.2), а при анализе трудноразлагаемых углей

и антрацитов, кроме того, 0,05 г селена (п. 3.2.3) и добавляют 10 см³ серной кислоты (п. 3.2.4).

Колбу прикрывают стеклянной пробкой и помещают в вытяжном шкафу на нагревательном устройстве (п. 3.3.7) в наклонном положении (30—35 ° от вертикали).

Для предупреждения потерь серной кислоты при выбросе из колбы медленно нагревают смесь до прекращения пенообразования. Затем усиливают нагрев, доводят содержимое колбы до кипения и продолжают кипячение до тех пор, пока раствор не станет прозрачным (бесцветным или окрашенным в зеленоватый цвет), после чего кипятят еще 1 ч.

Устройство для взятия навески



1 — ручка; *2* — проволочный зажим; *3* — пробирка для навески

Черт. 3

В течение разложения колбу периодически снимают с нагревающего устройства и перемешивают содержимое, вращая колбу.

После разложения на дне колбы Кьельдаля не должно оставаться темных (неразложившихся) крупинок топлива.

3.5.3. Перегонка

Собирают прибор для отгонки аммиака (черт. 4).

Содержимое колбы Кьельдаля количественно переносят в колбу для отгонки аммиака с помощью 300 см³ дистиллированной воды. Пробку колбы Кьельдаля тщательно обмывают также дистиллированной водой, собирая промывные воды в колбу для отгонки. Для равномерного кипения в колбу для отгонки помещают кусочки пемзы или стеклянные капилляры.

В колбу-приемник наливают 10—20 см³ раствора серной кислоты (п. 3.2.5), 2—3 капли индикатора метилового красного (п. 3.2.7) и разбавляют водой до 20—30 см³. Конец трубки с шариковым расширением должен быть на 1 см опущен в поглотительный раствор серной кислоты.

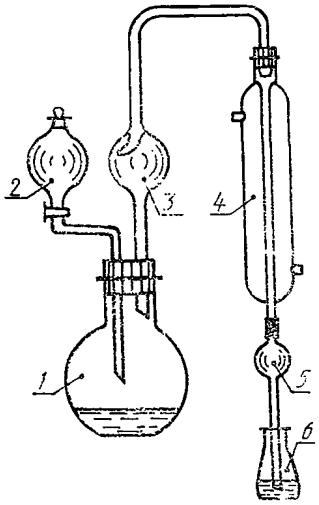
Для разложения сернокислого аммония в колбу для отгонки наливают через капельную воронку 50 см³ 40 %-ного раствора щелочи (п. 3.2.6).

Содержимое колбы для отгонки нагревают до кипения и перегоняют 100—150 см³ жидкости в приемник. Во время отгонки следят за тем, чтобы жидкость из приемника не поднималась в трубку с шариковым расширением и в холодильник.

По окончании отгонки аммиака, не прекращая обогрева колбы опускают приемник так, чтобы конец трубки с шариковым расширением не касался поглотительного раствора, при этом продолжают собирать в приемник конденсат (3—5 см³), промывая тем самым прибор для отгонки.

Прекращают обогрев колбы для отгонки; после охлаждения отсоединяют холодильник от каплеуловителя и промывают дистиллированной водой из промывалки внутреннюю трубку холодильника и трубку с шариковым расширением, собирая промывные воды в приемник. Общий объем жидкости в приемнике не должен превышать 200 см³.

Прибор для отгонки аммиака



1 — круглая плоскодонная колба вместимостью 1 дм³; *2* — капельная воронка вместимостью 100 см³; *3* — каплеуловитель (насадка Кьельдаля); *4* — холодильник с прямой трубкой; *5* — стеклянная трубка длиной 200 мм с шариковым расширением; *6* — колба-приемник вместимостью 250 см³

Черт. 4

3.5.4. Избыток серной кислоты в приемнике оттитровывают раствором щелочи (п. 3.2.6) в присутствии индикатора метилового красного до перехода красного цвета в желтый.

3.5.5. Контрольный опыт

Контрольный опыт проводят точно так же (пп. 4.5.2.—4.5.4), но без навески топлива.

Количество раствора серной кислоты в поглотительной колбе при отгонке аммиака в контрольном опыте и при проведении определения должно быть одинаковым.

При использовании новой партии одного из применяемых реактивов контрольный опыт повторяют.

3.6. Обработка результатов

3.6.1. Массовую долю азота в аналитической пробе топлива (N^a) в процентах вычисляют по формуле

$$N^a = \frac{1{,}4 \cdot c_1 \cdot (V_3 - V_4)}{m},$$

где c_1 — концентрация раствора щелочи, моль/дм³;

V_3 — объем раствора щелочи, израсходованный на титрование при проведении контрольного опыта, см³;

V_4 — объем раствора щелочи, израсходованный на титрование при проведении определения, $см^3$;

m — масса навески, г.

3.6.2. Подсчет результатов анализа — по п. 2.8.2.

3.6.3. Пересчет результатов анализа на другие состояния — по п. 2.8.3.

3.7. Точность метода — по п. 2.9.

3.8. Протокол определения — по п. 2.10.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН** Техническим комитетом ТК 179 «Уголь и продукты его переработки».

   РАЗРАБОТЧИКИ:

   И. В. Авгушевич, канд. техн. наук (ИГИ)

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Госстандарта России от 08.09.92 № 1142
   Раздел «Определение азота полумикрометодом Кьельдаля» подготовлен путем прямого применения международного стандарта ИСО 333—83 «Угли. Определение азота полумикрометодом Кьельдаля» с дополнительными требованиями, отражающими потребности народного хозяйства.

3. Срок первой проверки — 1998 г.
   Периодичность проверки — 5 лет

4. ВЗАМЕН ГОСТ 2408.2—75 и ГОСТ 28743—90

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Обозначение ИСО, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 1770—74	—	2.5.1
ГОСТ 4145—74	—	4.2.1
ГОСТ 4165—78	—	4.2.2
ГОСТ 4204—77	—	2.4.3
ГОСТ 4328—77	—	4.2.6
ГОСТ 10298—79	—	4.2.3
ГОСТ 10742—71	—	1
ГОСТ 11303—75	—	1
ГОСТ 20292—74	—	2.5.1
ГОСТ 24363—80	—	4.2.6
ГОСТ 25336—82	—	2.5.1
ГОСТ 27313—89	ИСО 1170—74	2.2; 3.6.3; 4.6.3

Редактор *Р. С. Федорова*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *Н. Д. Чехотина*

Сдано в наб. 14.10.92. Подп. в печ. 03.12.92. Усл. п. л. 1,0. Усл. кр.-отт. 1,0. Уч.-изд. л. 0,80.
Тир. 284 экз.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП,
Новопресненский пер., 3.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 2280

gost.e-ecolog.ru