ГОСТ 8606—93
(ИСО 334—92)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Определение общей серы. Метод Эшка

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 92 «Уголь и продукты его переработки», Украинским научно-исследовательским и проектно-конструкторским институтом по обогащению и брикетированию углей

ВНЕСЕН Государственным комитетом Украины по стандартизации, метрологии и сертификации

2 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 4 от 21 октября 1993 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Настоящий стандарт представляет собой полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 334—92 «Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка» и содержит дополнительные требования, отражающие потребности экономики страны (выделены курсивом)

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 27 апреля 1999 г. № 139 межгосударственный стандарт ГОСТ 8606—93 (ИСО 334—92) введен в действие в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 2000 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 8606—72

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Март 2006 г.

© ИПК Издательство стандартов, 1999
© Стандартинформ, 2006

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 1
4 Реактивы 2
5 Аппаратура 2
6 Подготовка пробы 2
7 Проведение анализа 3
8 Выражение результатов 5
9 Точность метода 5
10 Протокол испытаний 5
Приложение А Вывод коэффициентов, используемых в расчетах раздела 8 6

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

Определение общей серы. Метод Эшка

Solid mineral fuels.
Determination of total sulphur. Eschka method

Дата введения 2000—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает эталонный метод определения массовой доли общей серы в антраците, каменном и буром углях, лигните, *горючих сланцах и продуктах их обогащения, брикетах, торфе,* коксе методом Эшка.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4108—72 Барий хлорид 2-водный. Технические условия

ГОСТ 4145—74 Калий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4526—75 Магний оксид. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

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

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

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

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

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

3 Сущность метода

Аналитическую пробу топлива вместе со смесью Эшка сжигают в окисляющей среде с целью удаления горючей массы и преобразования серы в сульфаты. Далее сульфаты экстрагируют раствором соляной кислоты *или водой* и определяют гравиметрическим способом после осаждения их хлоридом бария.

Издание официальное

4 Реактивы

Меры предосторожности. При работе с реактивами, многие из которых токсичны и обладают корродирующим действием, необходимо соблюдать осторожность.

В ходе анализов применяют реактивы квалификации ч.д.а. и только дистиллированную воду по *ГОСТ 6709* или воду эквивалентной чистоты.

4.1 Смесь Эшка

Смешивают по массе две части оксида магния по *ГОСТ 4526* и одну часть безводного карбоната натрия по *ГОСТ 83.*

Смесь должна полностью проходить через сито с номинальным размером отверстий 212 мкм.

4.2 Концентрированный раствор соляной кислоты по *ГОСТ 3118*, плотностью около 1,18 г/см^3, массовой концентрации 36 %.

4.3 Раствор сульфата калия

Взвешивают с погрешностью до 0,1 мг 2 г сульфата калия по *ГОСТ 4145*, предварительно высушенного при температуре 105—110 °С, растворяют в воде и разбавляют до 1 дм^3.

4.4 Хлорид бария, раствор приблизительно 85 г/дм^3

Растворяют 100 г дигидрата хлорида бария по *ГОСТ 4108* в воде и разбавляют до 1 дм^3. Перед применением отфильтровывают, используя фильтровальную бумагу с плотной текстурой, дважды промытую кислотой, или прокладку из фильтровальной бумаги.

4.5 Раствор индикатора метилового красного

Растворяют 1 г натриевой соли 2- (4-диметиламинофенилазо) бензойной кислоты (метилового красного) в 1 дм^3 воды.

Раствор индикатора метилового оранжевого

Растворяют 1 г пара-диметиламиноазобензолсульфокислого натрия (метилового оранжевого) в 1 дм^3 *воды.*

4.6 Концентрированный раствор аммиака, не менее 25 %.

4.7 Нитрат серебра, раствор 17 г/дм^3

Растворяют в воде 17 г нитрата серебра по *ГОСТ 1277* и разбавляют до 1 дм^3. Хранят в темной стеклянной бутыли.

5 Аппаратура

5.1 Весы аналитические с погрешностью взвешивания ±0,1 мг.

5.2 Градуированная стеклянная посуда, отвечающая требованиям класса А в международных стандартах, или по *ГОСТ 25336.*

5.3 Печь муфельная электрическая с зоной постоянной температуры (800±25) °С. Вентиляция в муфельной печи должна обеспечивать примерно пятикратную смену воздуха в минуту.

5.4 Тигель платиновый, кварцевый или из глазурованного или неглазурованного фарфора для прокаливания осадка сульфата бария вместимостью примерно 25 см^3, прокаленный.

Тигель из неглазурованного фарфора для сжигания навески топлива со смесью Эшка, высотой 40 мм, верхним диаметром 30 мм по ГОСТ 9147, прокаленный.

5.5 Плита плоская толщиной 6 мм из кварца (или другого подходящего огнеупорного материала), которая легко устанавливается в муфельной печи (5.3).

5.6 Тигель Гуча из глазурованного фарфора или матированного стекла.

5.7 Шкаф сушильный с зоной постоянной температуры (130±10) °С.

5.8 *Бани водяные, бани песочные или плиты нагревательные (с электрическим или газовым обогревом).*

5.9 *Фильтры беззольные плотные (с синей лентой) и неплотные (с белой лентой), круглые.*

6 Подготовка пробы

Подготовка пробы — по *ГОСТ 10742, ГОСТ 23083 или ГОСТ 11303.*

7 Проведение анализа

7.1 Исследуемая проба

7.1.1 Уголь

Отбирают пробу массой, указанной в таблице 1 (с учетом предполагаемой массовой доли общей серы), и взвешивают с погрешностью ±0,1 мг.

Таблица 1 — Масса навески исследуемого угля

Предполагаемая массовая доля общей серы, %	Масса пробы, г
До 5	1
От 5 до 10	0,5
Св. 10	0,25

7.1.2 Кокс

Отбирают исследуемую пробу массой 1 г и взвешивают с погрешностью ±0,1 мг.

7.2 Наполнение тигля

Покрывают дно тигля (5.4) ровным слоем 0,5 г смеси Эшка (4.1), взвешенной с погрешностью ±0,1 мг. Тщательно смешивают навеску с 2,5 г смеси Эшка, взвешенной с погрешностью ±0,1 мг в подходящем сосуде. Помещают смесь в тигель вместимостью 25 см^3 или по *ГОСТ 9147*, разравнивают содержимое легким постукиванием тигля по столу и равномерно покрывают содержимое смесью Эшка массой 1,0 г, взвешенной с погрешностью ±0,1 мг.

Примечание — Взвешивают 4 г смеси Эшка и выделяют из нее порции массой 0,5 г и 1 г, необходимые соответственно для нижнего и верхнего слоев. Для того чтобы получить порции массой 0,5 г и 1 г без взвешивания, удобно пользоваться небольшой градуированной пробиркой для каждой порции смеси Эшка. Нижний слой смеси Эшка под навеской уменьшает воздействие на фарфоровую поверхность, чем обеспечивается полная экстракция сульфата горячей водой даже при ухудшении состояния поверхности.

Для бурых углей, торфа и лигнитов общая масса смеси Эшка может составить 6 г.

7.3 Сжигание

7.3.1 Уголь

Загруженный тигель (или тигли, в зависимости от вместимости муфельной печи) помещают в холодную муфельную печь (5.3), в течение 1 ч повышают температуру до (800±25) °С и выдерживают эту температуру минимум 1,5 ч. Вынимают тигель (или тигли) и оставляют для охлаждения.

Примечание — Растрескивание фарфоровых тиглей предотвращают медленным охлаждением. Для этого после извлечения тиглей из муфельной печи их помещают на подставку из легкого пористого огнеупорного кирпича.

7.3.2 Кокс

Загруженный тигель (или тигли) помещают на холодную огнеупорную плиту (5.5), помещают в печь при температуре (800±25) °С и выдерживают эту температуру минимум 1,5 ч *или до двух часов*. Вынимают тигель (тигли) и оставляют для охлаждения (см. примечание к 7.3.1).

7.4 Извлечение осадка

Прокаленную смесь переносят из тигля в химический стакан вместимостью 400 см^3 *или другую емкость по ГОСТ 25336*, в которую налито от 25 до 30 см^3 воды. Если имеются несгоревшие частицы, определение прекращают и испытание повторяют. Тигель тщательно промывают приблизительно 50 см^3 горячей воды, а промывную воду добавляют к содержимому химического стакана.

7.5 Кислотная экстракция

Химический стакан накрывают часовым стеклом, а затем, приподняв одну сторону часового стекла, осторожно добавляют достаточное количество раствора соляной кислоты (4.2). Для растворения осадка обычно требуется 17 см^3. Для более эффективного растворения содержимое стакана нагревают и кипятят в течение 5 мин для удаления оксида углерода (IV) и фильтруют, собирая фильтрат в химический стакан вместимостью 400 см^3.

Примечание — Для ускорения фильтрования рекомендуется использовать фильтровальную бумагу со средней текстурой, дважды промытую кислотой, *или неплотные фильтры по 5.9*, или фильтровальную прокладку.

Для приготовления бумажной фильтровальной прокладки обрезки фильтровальной бумаги размером 1 см^2, дважды промытые кислотой, помещают в бутыль с водой и встряхивают ее для тщательного разрыхления бумаги.

В воронку диаметром 75 мм помещают фарфоровый фильтровальный конус диаметром 25 мм. Трубку воронки закрывают пальцем и добавляют такое количество воды, чтобы конус был погружен, а трубка воронки наполнилась водой. На конус помещают достаточное количество бумажной массы для образования прокладки толщиной 5 мм, которую разравнивают стеклянной палочкой с плоским концом. Сняв палец с трубки воронки, дают возможность лишней воде стечь и после прекращения

стекания слега утрамбовывают прокладку по краям стеклянной палочкой. После окончания промывки водой фильтр готов к применению. Фильтр промывают пятью порциями горячей воды по 20 $см^3$. К смеси фильтрата и промывных вод добавляют 2 или 3 капли раствора индикатора метилового красного (4.5), а затем осторожно вливают раствор аммиака (4.10) до изменения цвета индикатора и появления следов осадка. Добавляют достаточное количество раствора соляной кислоты (4.2) для растворения осадка, а затем еще 1 $см^3$ сверх этого.

Допускается применение водной экстракции.

Содержимое стакана нагревают до кипения, а затем фильтруют через неплотный фильтр в стакан вместимостью не более 600 $см^3$, остаток на фильтре не менее пяти раз промывают горячей водой.

К смеси фильтрата и промывных вод добавляют несколько капель раствора индикатора метилового красного (4.5), нейтрализуют фильтрат несколькими каплями соляной кислоты, а затем еще 1 $см^3$ сверх этого. Допускается применять разбавленную (1:1) соляную кислоту и индикатор метиловый оранжевый (4.5). Затем для вытеснения оксида углерода (IV) раствор кипятят в течение 5 мин.

7.6 Осаждение сульфата бария

После экстракции доливают раствор при необходимости приблизительно до 200—*250* $см^3$ и накрывают химический стакан с раствором часовым стеклом. Накрытый химический стакан нагревают до закипания раствора, а затем нагрев слегка уменьшают до прекращения кипения раствора. Затем в течение примерно 20 с при перемешивании добавляют из пипетки 10 $см^3$ холодного раствора хлорида бария (4.4) так, чтобы он попадал в центр горячего раствора. В течение 30 мин выдерживают раствор при температуре, близкой к температуре кипения. *После осветления раствора его фильтруют.*

Раствор фильтруют одним из следующих способов:

а) Гравиметрический способ. Под действием силы тяжести через беззольную фильтровальную бумагу с плотной текстурой диаметром 100—125 мм, дважды промытую кислотой. Фильтровальную бумагу осторожно складывают и помещают в рифленую воронку с длинной трубкой и углом наклона стенок 60 ° таким образом, чтобы трубка во время фильтрования была наполнена жидкостью.

На воронках типов В и ВР по ГОСТ 25336, через плотный фильтр (5.9).

б) Гравиметрический способ. Под действием силы тяжести через прокладку из фильтровальной бумаги, приготовленную из беззольной, дважды промытой кислотой фильтровальной бумаги (см. примечание к 7.5).

в) Путем всасывания через слой фильтровального минерального волокна в тигле Гуча (5.6). Перед фильтрованием тигель Гуча с фильтровальным слоем просушивают в течение 1 ч при температуре (130±10) °С и взвешивают с погрешностью ±0,1 мг.

Используя не более 250 $см^3$ горячей воды, осадок промывают до тех пор, пока последние 20 $см^3$ промывных вод не начнут проявлять слабую опалесценцию с раствором нитрата серебра (4.7).

Если используют метод «а» или «б», влажную фильтровальную бумагу *или фильтр*, или прокладку помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель (5.4), который ставят на холодную плоскую плиту (5.6).

Если используют способ «б», то после помещения в тигель прокладки из фильтровальной бумаги воронку последовательно вытирают двумя половинками беззольной фильтровальной бумаги и эту бумагу помещают в тигель вместе с прокладкой. Тигель медленно вводят в муфельную печь (5.3) при температуре (800±25) °С и нагревают в течение 15—20 мин. Охлаждают в эксикаторе и повторно взвешивают с погрешностью ±0,1 мг.

После извлечения тигля из муфельной печи его охлаждают на воздухе до комнатной температуры и взвешивают с погрешностью ±0,1 мг.

7.7 Контрольное определение

Контрольное определение выполняют по методике обычного определения, но без исследуемой пробы, как описано в 7.2—7.6.

К фильтрату перед добавлением раствора индикатора метилового красного или метилового оранжевого (4.5), как описано в 7.5, с помощью пипетки с одним делением добавляют 25,0 $см^3$ раствора сульфата калия (4.9).

Контрольное определение проводят при использовании новой партии одного из реактивов.

Контрольное определение допускается проводить без прибавления сульфата калия.

8 Выражение результатов

Массовую долю общей серы S в пробе, %, вычисляют по формуле

$$S = \frac{13{,}74\,(m_2 - m_3 + 0{,}03348\,\rho_{K_2SO_4})}{m_1}, \quad (1)$$

где m_1 — масса навески, г;

m_2 — масса сульфата бария, полученного при определении, г;

m_3 — масса сульфата бария, полученного при контрольном определении, г;

$\rho_{K_2SO_4}$ — массовая концентрация раствора сульфата калия (4.3), г/дм^3.

Примечание — Вывод коэффициентов, используемых в формуле, приведен в приложении А.

Результат, как среднее значение двух определений, представляют с точностью ±0,1 %.

Допускается вычисление результатов исследования производить до третьего десятичного знака и округлять до второго десятичного знака.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений.

9 Точность метода

9.1 Сходимость

Результаты параллельных определений, выполненных в разное время в одной лаборатории одним лаборантом на одной и той же аппаратуре на навесках, взятых из одной и той же пробы, не должны различаться более чем на 0,05 % абс.

Если расхождение между результатами двух параллельных определений превышает значение, указанное в 9.1, проводят третье определение и за результат принимают среднее арифметическое результатов двух наиболее близких результатов определений в пределах допускаемого расхождения.

Если результат третьего определения находится в пределах допускаемого расхождения по отношению к результатам каждого из двух предыдущих определений, то за окончательный результат принимают среднее арифметическое трех определений.

9.2 Воспроизводимость

Средние значения результатов параллельных определений, выполненных в двух лабораториях на навесках, взятых из одной и той же пробы после последней стадии ее приготовления, не должны различаться более чем на 0,1 % абс. при доверительной вероятности 95 %.

При массовой доле общей серы свыше 5 % между средними результатами допускаются расхождения:

- в одной лаборатории — 0,10 % абс.;
- в разных лабораториях — 0,20 % абс.;

Пересчет результатов определений массовой доли общей серы на другие состояния топлива — по ГОСТ 27313.

10 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен включать следующие данные:

- характеристику исследуемого продукта;
- ссылку на используемый метод;
- результаты и способ их выражения;
- особенности, замеченные во время определения;
- операции, не предусмотренные настоящим стандартом или необязательные;
- дату проведения испытания.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Вывод коэффициентов, используемых в расчетах раздела 8

Относительные атомные массы и относительные молекулярные массы представлены химическими формулами в квадратных скобках. В расчетах использованы относительные атомные массы, приведенные в таблице А.1.

Таблица А.1

Элемент	Условное обозначение	Относительная атомная масса
Барий	Ba	137,33
Кислород	O	15,999
Калий	K	39,098
Сера	S	32,06

Масса сульфата бария в граммах, эквивалентная 25 см^3 раствора сульфата калия, выражается формулой

$$\frac{[\,BaSO_4\,]}{[\,K_2SO_4\,]} \cdot \frac{25\,\rho_{K_2SO_4}}{1000}, \qquad (A.1)$$

где $\rho_{K_2SO_4}$ — концентрация раствора сульфата калия, г/дм^3.

Таким образом, массовую долю серы S в пробе, %, вычисляют по формуле

$$S = \frac{100}{m_1}\left[\frac{[\,S\,]}{[\,Ba\,SO_4\,]} \cdot m_2 - \frac{[\,S\,]}{[\,Ba\,SO_4\,]} \cdot \left(m_3 - \frac{[\,Ba\,SO_4\,]}{[\,K_2SO_4\,]} \cdot \frac{25\,\rho_{K_2SO_4}}{1000}\right)\right], \qquad (A.2)$$

где m_1 — масса навески, г;

m_2 — масса сульфата бария, полученного при определении, г;

m_3 — масса сульфата бария, полученного при контрольном определении, г;

Отсюда

$$S = \frac{13{,}74\,(m_2 - m_3 + 0{,}03348\,\rho_{K_2SO_4})}{m_1}. \qquad (A.3)$$

УДК 662.71/74:006.354 МКС 75.160.10 А19 ОКСТУ 0309

Ключевые слова: твердое минеральное топливо, уголь, кокс, лигнит, определение содержания, сера, гравиметрический способ

Редактор *О.В. Гелемеева*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *В.Е. Нестерова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Подписано в печать 19.04.2006. Формат 60×84$^{1}/_{8}$. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,87. Тираж 68 экз. Зак. 290. С 2750.

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