
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
54239—
2010
(ИСО 23380:2008)

Топливо твердое минеральное
**ВЫБОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ**

ISO 23380:2008
Selection of methods for the determination of trace elements in coal
(MOD)

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2011

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. № 1038-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 23380:2008 «Выбор методов определения микроэлементов в угле» (ISO 23380:2008 «Selection of methods for the determination of trace elements in coal») путем внесения технических отклонений, объяснение которых приведено во введении к настоящему стандарту.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5 (подраздел 3.5).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных (региональных) стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

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

© Стандартиформ. 2011

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	Аббревиатуры	2
4	Сущность методов	3
5	Общие требования к методам определения микроэлементов	4
5.1	Реактивы	4
5.2	Оборудование	4
5.3	Приготовление пробы	5
5.4	Приготовление золы для определения микроэлементов	5
6	Обзор методов определения микроэлементов	5
6.1	Общие положения	5
6.2	Мышьяк и селен	6
6.3	Бор	7
6.4	Кадмий	7
6.5	Сурьма и таллий	7
6.6	Бериллий, хром, кобальт, медь, свинец, марганец, молибден, никель, ванадий, цинк, торий и уран	7
6.7	Хлор	7
6.8	Фтор	8
6.9	Ртуть	8
6.10	Примечания	8
7	Обработка результатов	8
8	Представление результатов	8
9	Прецизионность	9
10	Протокол испытаний	9
Приложение А	(справочное) Альтернативные способы приготовления растворов при разложении углей	10
Приложение ДА	(справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударст- венных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте	11

Введение

Комплексное использование твердых горючих ископаемых, разработка экологически чистых и экономически выгодных процессов утилизации отходов добычи и переработки топлив и решение задач, связанных с охраной окружающей среды, сделали необходимым создание методов количественного определения микроэлементов, содержащихся в твердых топливах.

В настоящее время широкое распространение получили инструментальные методы определения микроэлементов, многие из которых стандартизованы и гармонизированы с требованиями международных стандартов. Данные стандартные методы доступны, они основаны на надежных и хорошо воспроизводимых процедурах, с их помощью можно получать правильные и точные результаты определения микроэлементов.

Целью настоящего стандарта является оказание помощи в выборе методов, подходящих для определения содержания микроэлементов в твердых горючих ископаемых.

Настоящий стандарт имеет следующие отличия от примененного в нем международного стандарта ИСО 23380:2008:

- в области распространения конкретизированы виды твердого минерального топлива;
- добавлены разделы: 4 «Сущность методов», 5 «Общие требования к методам определения микроэлементов»;
- аббревиатуры представлены в виде таблицы 1;
- текст приложения А включен в основной текст стандарта, так как схема анализа является существенной для настоящего стандарта;
- текст приложения В представлен в виде приложения А;
- методы определения сурьмы и таллия выделены в отдельный подраздел 6.5 из-за общего для них свойства — летучести;
- в соответствии с ГОСТ Р «Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего кадмия» (ИСО 15238:2003) температура озоления топлив 500 °С была заменена на (450 ± 10) °С.

Указанные дополнительные требования выделены курсивом.

Топливо твердое минеральное

ВЫБОР МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Solid mineral fuels. Selection of methods for the determination of trace elements

Дата введения — 2012—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на каменные и бурые угли, лигниты, антрациты, горючие сланцы, торф, кокс, брикеты, твердые продукты и отходы обогащения и переработки топлив (далее — твердое минеральное топливо) и устанавливает общие представления о выборе методов определения микроэлементов в твердом минеральном топливе. К микроэлементам, важным с точки зрения защиты окружающей среды, относят сурьму, мышьяк, бериллий, бор, кадмий, хлор, хром, кобальт, медь, фтор, свинец, марганец, ртуть, молибден, никель, селен, таллий, ванадий и цинк, а также радиоактивные микроэлементы торий и уран.

В настоящем стандарте не приведено описание процедур определения отдельных микроэлементов.

Для подтверждения правильности результатов определения микроэлементов проводят анализ подходящих аттестованных стандартных образцов.

Примечание — Под микроэлементами понимают элементы, массовая доля которых в сухом твердом минеральном топливе менее 0,1 % (1000 ppm¹⁾). Синонимы термина «микроэлементы» — «малые элементы», «следовые элементы».

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-5—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений

¹⁾ Единица измерения ppm — «parts per million» (частей на миллион). 1 ppm = 1 г/т = 1 мг/кг = 1 мкг/г = 10⁻⁴ %.

- ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике
- ГОСТ Р 51760—2001 Тара потребительская полимерная. Общие технические условия
- ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696—87) Вода для лабораторного анализа. Технические условия
- ГОСТ Р 52917—2008 (ИСО 11722—99, ИСО 5068-2—2007) Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе
- ГОСТ Р 54242—2010 (ИСО 11723—2004) Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего мышьяка и селена
- ГОСТ Р 54222—2010 (ИСО 11724—2004) Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора
- ГОСТ Р 54243—2010 (ИСО 15237—2003) Топливо твердое минеральное. Определение содержания общей ртути
- ГОСТ Р 54241—2010 (ИСО 15238—2003) Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего кадмия
- ГОСТ Р 54237—2010 (ASTM D 6349—08) Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой
- ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения
- ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
- ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия
- ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
- ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
- ГОСТ 9326—2002 (ИСО 587—97) Топливо твердое минеральное. Методы определения хлора
- ГОСТ 10478—93 (ИСО 601—81, ИСО 2590—73) Топливо твердое. Методы определения мышьяка
- ГОСТ 10742—71 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний
- ГОСТ 11022—95 (ИСО 1171—97) Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности
- 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 19908—90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия
- 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 27589—91 (ИСО 687—74) Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе

П р и м е ч а н и е — 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 Аббревиатуры

В таблице 1 приведены названия инструментальных методов, применяемых для определения микроэлементов в твердых топливах, и их сокращения на русском и английском языках.

Т а б л и ц а 1 — Полные и сокращенные (аббревиатуры) названия методов анализа

Аббревиатура		Название метода	
на английском языке	на русском языке	на английском языке	на русском языке
AAS	ААС	atomic absorption spectrometry	атомно-абсорбционная спектрометрия
AFS	АФС	atomic fluorescence spectrometry	атомно-флуоресцентная спектрометрия
CV-AAS	ААС-ХП	cold-vapor atomic absorption spectrometry	атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией методом холодного пара
GF-AAS	ААС-ГП (ААС-ЭТА)	graphite-furnace atomic absorption spectrometry	атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией в графитовой печи (с электротермической атомизацией)
HG-AAS	ААС-ГГ	hydride generation atomic absorption spectrometry	атомно-абсорбционная спектрометрия с гидридной генерацией
IC	ИХ	ion chromatography	ионная хроматография
ICP-AES	ИСП-АЭС	inductively coupled plasma atomic emission spectrometry	атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ICP-OES	ИСП-ОЭС	inductively coupled plasma optical emission spectrometry	оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
ICP-MS	ИСП-МС	inductively coupled plasma mass spectrometry	масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
INAA	ИНАА	instrumental neutron activation analysis	инструментальный нейтронно-активационный анализ
ISE	ИСЭ	ion selective electrode	ионселективный электрод
XRF	РФА	X-ray fluorescence spectrometry	рентгено-флуоресцентная спектрометрия

4 Сущность методов

Сущность методов определения микроэлементов в твердых топливах заключается в количественном извлечении микроэлементов из пробы, переводе их в раствор (минерализация пробы) и определении содержания микроэлементов в полученном растворе подходящими инструментальными методами (см. таблицу 1).

Выбор способа минерализации в значительной степени зависит от свойств микроэлементов.

При определении микроэлементов, не образующих летучих соединений в указанных условиях озолнения (бериллий, хром, кадмий, кобальт, медь, свинец, марганец, молибден, никель, ванадий, цинк, торий и уран), первая ступень анализа заключается в озолнении пробы топлива при $(450 \pm 10) ^\circ\text{C}$ с последующим переводением микроэлементов в раствор.

При определении микроэлементов, образующих летучие соединения в условиях озолнения, пробу твердого топлива спекают со смесью Эшка (мышьяк, селен, хлор, бор), сжигают в калориметрической бомбе (ртуть) или подвергают пирогидролизу (хлор, фтор).

При выборе методов определения микроэлементов аналитик должен быть уверен, что в ходе анализа не происходит потерь микроэлементов, а чувствительность (предел обнаружения) инструментального метода позволяет проводить определение предполагаемых содержаний микроэлементов в топливах (6.1).

5 Общие требования к методам определения микроэлементов

При определении элементов в следовых количествах с использованием таких методов анализа, как атомно-абсорбционная спектрометрия или атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, необходимо принимать меры предосторожности, чтобы исключить возможность внесения загрязнений в пробу для анализа из лабораторной посуды, из атмосферы, реактивов и оборудования.

5.1 Реактивы

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

5.1.1 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, полипропилена или боросиликатного стекла по ГОСТ Р 51760, предварительно промытой водой той же степени чистоты.

5.1.2 Государственные стандартные образцы состава (ГСО) или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием определяемых элементов. ГСО и АС должны быть близкими по составу и содержанию элементов к анализируемым пробам (см. ГОСТ 8.315).

Аттестованные стандартные образцы используют для проверки правильности результатов определения микроэлементов в топливах.

Стандартные образцы топлива широко распространены и применяются во всех методах для контроля за возможными потерями определяемого элемента. Стандартные образцы золы топлива используют для контроля в тех методах, в которых озольные пробы являются составной частью методики определения.

Анализ стандартных образцов следует проводить одновременно с каждой партией проб и результат этого анализа, а также величину, указанную в сертификате, необходимо приводить в протоколе испытаний.

Точность методов, выбранных для определения микроэлементов, проверяют с помощью стандартных образцов на соответствие требованиям ГОСТ Р ИСО 5725-1 — ГОСТ Р 5725-6.

5.1.3 ГСО состава водных растворов элементов по ГОСТ 8.315. Вместо ГСО состава водных растворов индивидуальных элементов допускается использовать многокомпонентные ГСО состава водных растворов элементов. При отсутствии в Государственном реестре стандартных образцов необходимых ГСО допускается использовать аттестованные смеси элементов.

5.1.4 Для приготовления градуировочных растворов применяют химические реактивы высокой степени чистоты. Степень чистоты по определяемому элементу выше 99,99 % массовых.

5.2 Оборудование

5.2.1 В стандартах на методы определения микроэлементов не приводят описания конкретных моделей или типов приборов, ограничиваясь записью в общем виде, например, спектрометр атомно-абсорбционный с атомизацией в графитовой печи, позволяющий производить измерение с достаточной точностью в установленном интервале определяемых концентраций элементов.

Подготовку атомно-абсорбционного спектрометра к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Готовность прибора к работе проверяют испытанием стандартных образцов.

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

5.2.2 При проведении испытаний используют обычную лабораторную посуду по ГОСТ 25336 и ГОСТ 1770, посуду из прозрачного кварцевого стекла по ГОСТ 19908, фарфора по ГОСТ 9147 и платины по ГОСТ 6563.

Для кислотного разложения зол применяют пластиковые сосуды из полиэтилена высокого давления или из полипропилена по ГОСТ Р 51760. Эти сосуды, содержащие жидкость, закрытые завинчивающимися крышками, способны выдерживать температуру 130 °С в течение нескольких часов. Допускается применение импортной пластиковой посуды.

Для хранения воды и растворов используют полимерную тару по ГОСТ Р 51760 с завинчивающимися крышками.

При определении следов элементов проводят специальную подготовку посуды к испытаниям. Новую посуду обрабатывают концентрированными кислотами или парами кислот и тщательно промывают. Перед проведением испытания посуду заполняют растворами соляной или азотной кислоты и выдерживают в течение суток, а затем промывают водой. Чистоту лабораторной посуды проверяют путем анализа промывной воды.

5.3 Приготовление пробы

Во всех стандартных методах определения микроэлементов проба твердого минерального топлива представляет собой аналитическую пробу, измельченную до -212 мкм, в воздушно-сухом состоянии, приготовленную по ГОСТ 10742, ГОСТ 23083 или ГОСТ 11303.

Одновременно со взятием навески для испытания отбирают навески для определения содержания аналитической влаги по ГОСТ Р 52917, ГОСТ 27589 или ГОСТ 11305 для пересчета результатов на другие состояния топлива, отличные от воздушно-сухого.

Если на первой ступени анализа твердое топливо озоляют при (450 ± 10) °С, то для пересчета результатов определения микроэлементов на твердое топливо проводят определение зольности пробы в отдельных навесках в условиях озоления (5.4).

Если разложение твердого топлива проводят другими методами без отдельной процедуры озоления, зольность определяют стандартным методом при (815 ± 10) °С по ГОСТ 11022 или ГОСТ 11306.

5.4 Приготовление золы для определения микроэлементов

Процедура озоления проб при (450 ± 10) °С изложена в ГОСТ Р 54241. Пробы озоляют в лотках из огнеупорной керамики или в тиглях/чашах из платины или прозрачного кварцевого стекла в лабораторной муфельной печи с естественной вентиляцией, предназначенной для озоления. Толщина слоя топлива в тигле не должна превышать $0,15$ г/см². Тигли с навесками помещают в холодную муфельную печь. Печь медленно, в течение 1—3 ч, нагревают до температуры (450 ± 10) °С и выдерживают пробу при этой температуре до полного окисления углеродсодержащего материала, но не более 18 ч. Скорость нагрева подбирают так, чтобы избежать воспламенения и механических потерь пробы.

6 Обзор методов определения микроэлементов

6.1 Общие положения

Все методы, используемые для определения микроэлементов в твердом топливе, должны иметь чувствительность, достаточную для обнаружения этих элементов в диапазоне концентраций, присутствующих в топливе.

В таблице 2 приведены типичные предельные значения массовой доли микроэлементов в товарных углях, пределы обнаружения и требуемая прецизионность анализа.

Т а б л и ц а 2 — Предельные значения массовой доли микроэлементов в товарных углях, пределы обнаружения и требуемая прецизионность методов анализа

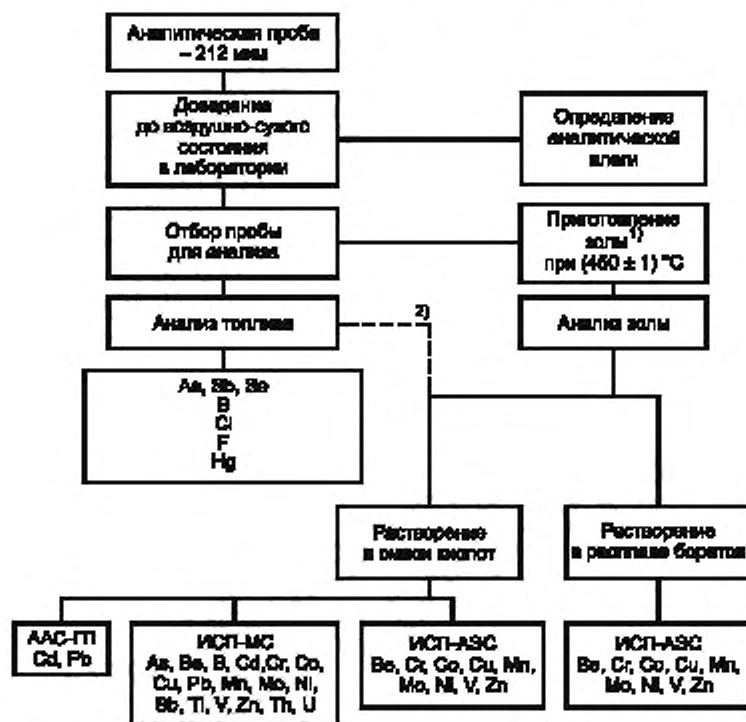
Элемент	Массовая доля, мг/кг ¹⁾	Предел обнаружения, мг/кг ¹⁾	Требуемая прецизионность ²⁾ , мг/кг ¹⁾
As	От 0,5 до 25,0	0,1	0,1
B	От 5 до 400	5	5
Be	От 0,1 до 20	0,1	0,1
Cd	От 0,05 до 0,090	0,01	0,005
Cl	От < 0,01 % до 0,2 %	0,01 %	0,01 %
Co	От 0,5 до 30	1	1
Cr	От 0,5 до 60	1	1
Cu	От 0,5 до 50	1	1
F	От 20 до 500	50	10
Hg	От 0,01 до 1,0	0,01	0,005
Mn	От 5 до 300	1	1
Mo	От 0,1 до 10	1	0,1
Ni	От 0,5 до 50	1	1
Pb	От 2 до 80	1	1
Sb	От 0,1 до 10	0,1	0,1
Se	От 0,2 до 10	0,1	0,1
Th	От 0,5 до 10	0,1	0,1
Ti	От 0,1 до 10	0,1	0,1
U	От 0,5 до 10	0,1	0,1
V	От 2 до 100	1	1
Zn	От 5 до 300	1	1

¹⁾ За исключением случаев, где указана единица — % абсолютный.

²⁾ Как указана, но не более 10 % относительных.

При выборе инструментального метода анализа для каждого микроэлемента, при прочих равных условиях, исходят из чувствительности метода и представленных в таблице 2 предельных значений массовой доли микроэлементов в товарных углях.

На рисунке 1 приведена схема испытания твердых топлив при определении микроэлементов.



¹⁾ Отдельно определяют зольность пробы при (450 ± 10) °C для пересчета результатов на топливо.

²⁾ Обозначенный на схеме пунктирной линией способ получения анализируемого раствора путем обработки топлива смесью кислот является альтернативным растворению в смеси кислот предварительно озоленной пробы.

Рисунок 1 — Схема испытания при определении микроэлементов

6.2 Мышьяк и селен

Мышьяк и селен определяют в виде их водородных соединений методом атомно-абсорбционной или атомно-флуоресцентной спектроскопии с генерацией гидридов (ААС-ГГ, АФС-ГГ). Пробу спекают со смесью Эшка при температуре 800 °C, а затем обрабатывают соляной кислотой. Метод определения мышьяка и селена в твердых топливах регламентирован в ГОСТ Р 54242.

Мышьяк может быть определен в золе твердого топлива, полученной в лаборатории при температуре не более 500 °C. Селен теряется в значительной степени или полностью при температуре даже ниже чем 500 °C и поэтому в золе не определяется. Стандартные методы определения мышьяка в золе отсутствуют. Для определения мышьяка в золе топлива может быть рекомендована методика, включающая в себя растворение зола путем сплавления со смесью метабората/тетрабората лития или путем разложения смесью кислот (азотной, соляной и фтористоводородной). В растворе определяют мышьяк в виде водородного соединения методом ААС-ГГ или АФС-ГГ. Мышьяк также может быть определен методами ИСП-АЭС и ИСП-МС, если есть возможность устранить интерференцию, вызванную хлоридом аргона.

Процедура сплавления зола топлива с боратами с последующим растворением плава подробно изложена в ГОСТ Р 54237. Процедура разложения зола кислотами представлена в ГОСТ Р 54241.

6.3 Бор

Бор относится к летучим элементам, поэтому даже медленное озоление топлива при $(450 \pm 10)^\circ\text{C}$ с доступом воздуха не гарантирует количественного сохранения бора в золе.

Для определения бора пробу топлива спекают со смесью Эшка при 800°C , а затем растворяют в соляной кислоте. Процедура приготовления анализируемого раствора аналогична той, которая изложена в стандартном методе определения мышьяка и селена по ГОСТ Р 54242.

Бор в растворе определяют методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

6.4 Кадмий

Кадмий определяют по ГОСТ Р 54241. Пробу озоляют при $(450 \pm 10)^\circ\text{C}$, золу разлагают смесью кислот. Кадмий определяют в растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в графитовой печи (ААС-ГП).

Массовые доли кадмия, присутствующего в углях (см. таблицу 2), значительно ниже тех, что могут быть определены методом ИСП-АЭС, но с достаточной точностью кадмий определяют методом ИСП-МС.

6.5 Сурьма и таллий

Сурьма и таллий относятся к элементам, которые частично теряются при озолении пробы топлива при $(450 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Для определения сурьмы и таллия пробу топлива подвергают обработке смесью концентрированных кислот (соляной, азотной и фтористоводородной) в герметически замкнутом пространстве (см. приложение А). Состав и концентрация растворяющих агентов, их соотношение с навеской пробы и объем реакционной емкости автоклава, а также температурные режимы подбирают так, чтобы обеспечить полную растворения пробы и извлечения микроэлементов.

Сурьму и таллий определяют в растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в графитовой печи (ААС-ГП) или методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС).

6.6 Бериллий, хром, кобальт, медь, свинец, марганец, молибден, никель, ванадий, цинк, торий и уран

Пробу угля озоляют при максимальной температуре $(450 \pm 10)^\circ\text{C}$ для удаления углеродсодержащего материала. Приготовленную для анализа золу сплавляют со смесью метабората и тетрабората лития или разлагают смесью кислот (соляной, азотной и фтористоводородной).

Торий и уран могут образовывать нерастворимые фтористые соединения, и для предотвращения такого образования при растворении золы в смеси кислот следует соблюдать некоторые меры предосторожности. Торий и уран следует определять в течение первых двух часов после приготовления раствора золы в смеси кислот или раствор следует частично упарить для удаления фтористоводородной кислоты.

В полученный таким образом раствор добавляют борную кислоту для образования комплексных соединений с фторидами.

Концентрации микроэлементов в растворе определяют спектрометрическими методами. Традиционно использовали метод ААС, в настоящее время его заменили на методы ИСП-АЭС и ИСП-МС.

Примечание — Свинец также может быть определен методом ААС-ГП.

6.7 Хлор

Хлор в топливе определяют по ГОСТ 9326. Хлор относится к легколетучим элементам, поэтому пробу сжигают со смесью Эшка или в калориметрической бомбе, при этом хлор количественно извлекается из топлива и переходит в раствор.

В растворе хлор определяют меркуриметрическим титрованием или ионометрически с хлор-селективными электродами (ИСЭ).

Допускается пиролитическое сжигание навески топлива. Процедура аналогична той, что регламентирована в ГОСТ Р 54222. В поглотительном растворе хлор определяют ионометрически с хлор-селективными электродами (ИСЭ) или методом ИСП-АЭС.

Удобным и точным методом прямого определения хлора в топливе является метод РФА.

Примечание — Хлор обычно относят не к микроэлементам, а к элементам, присутствующим в угле в малых количествах, и выражают его содержание в процентах (см. таблицу 2).

6.8 Фтор

Фтор определяют по ГОСТ Р 54222. Метод заключается в пирогидролитическом разложении пробы и определении в растворе фтора с помощью ион-селективного электрода (ИСЭ) или ионной хроматографии (ИХ). В научной литературе отмечено, что при разложении топлив методом сжигания в калориметрической бомбе результаты определения фтора оказываются заниженными.

6.9 Ртуть

Ртуть определяют по ГОСТ Р 54243. Пробу топлива сжигают в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода, ртуть извлекают разбавленным раствором азотной кислоты, восстанавливают хлоридом олова и определяют методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией методом холодного пара (ААС-ХП).

Известно несколько методов, альтернативных по точности стандартному методу. Так, для разложения топлива можно обработать пробу кислотами в автоклаве, помещенном в микроволновую печь, или в закрытом сосуде на водяной бане, или кипятить в смеси азотной и серной кислот с обратным холодильником.

Существуют инструментальные методы анализа, в которых топливо сжигают, ртуть поглощают в золотом коллекторе или амальгаторе, затем коллектор нагревают и ртуть испаряется; концентрацию ртути определяют методом ААС-ХП.

6.10 Примечания

6.10.1 Некоторые микроэлементы могут быть определены методом РФА, однако чувствительность этого метода не достаточна для точного определения бериллия, кадмия, таллия, тория и урана.

6.10.2 В углях так же, как в природном сырье, содержатся радионуклиды. Их радиоактивность может быть измерена с помощью гамма-спектрометров с высокой разрешающей способностью. Эта радиоактивность обусловлена распадом ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th , а также их дочерних изотопов, таких как ^{40}K и ^{87}Rb .

6.10.3 Проверку выбранного метода проводят путем проведения испытания этим методом соответствующего стандартного образца топлива или золы топлива.

7 Обработка результатов

Массовую долю микроэлемента в сухом топливе, \mathcal{E}^d , выраженную в мг/кг, рассчитывают по формуле:

$$\mathcal{E}^d = \mathcal{E}^a \frac{100}{100 - W^a}, \quad (1)$$

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

\mathcal{E}^a — массовая доля микроэлемента \mathcal{E} в аналитической пробе топлива, мг/кг.

Если определение микроэлемента проводят из предварительно озоленной пробы топлива, величину \mathcal{E}^a рассчитывают по формуле:

$$\mathcal{E}^a = \mathcal{E}_A \frac{A_{450}^a}{100}, \quad (2)$$

где \mathcal{E}_A — массовая доля микроэлемента \mathcal{E} в золе, мг/кг золы;

A_{450}^a — зольность пробы при 450 °С, %.

8 Представление результатов

Результаты испытаний округляют в соответствии с таблицей 3. Микроэлементы в протоколе приводят в виде символов в алфавитном порядке. Исключением является хлор, который, как правило, не относится к микроэлементам.

Т а б л и ц а 3 — Представление результатов

Элемент	Область содержания, мг/кг ¹⁾	Значение округляют до, мг/кг ¹⁾
As, Sb, Se	От 0,1 до 10	0,1
B	От 5 до 50 > 50	5 10 % относительных

Окончание таблицы 3

Элемент	Область содержания, мг/кг ¹⁾	Значение округляют до, мг/кг ¹⁾
Be	От 0,1 до 10,0	0,1
Cd, Hg	От 0,01 до 0,10	0,01
Cl	От 0,01 % до 0,15 %	0,01 %
F	< 100 100 ≤ C _F < 500	1 5
Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Ti, Zn	От 1 до 10 > 10	0,1 10 % относительных
Pb	От 4,5 до 9,5	0,1
Th, U	от 0,1 до 10	0,1

¹⁾ За исключением случаев, где указана единица — %.

9 Прецизионность

Прецизионность измерений указана в таблице 2.

10 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

- полную идентификацию анализируемой пробы;
- ссылку на выбранный метод анализа;
- концентрацию микроэлемента в топливе, выраженную в миллиграммах на килограмм;
- состояние топлива, на которое выражен результат, например воздушно-сухое;
- массовую долю влаги воздушно-сухой пробы угля.

Приложение А
(справочное)**Альтернативные способы приготовления растворов при разложении углей**

Известны различные способы разложения угля или золы угля для приготовления растворов, используемых при определении микроэлементов различными аналитическими методами, такими как ИСП-АЭС и ИСП-МС.

Большинство способов заключается в сплавлении золы или в обработке ее смесью кислот, в состав которой входит фтористоводородная кислота. Другая группа способов заключается в разложении угля смесью кислот, включающей фтористоводородную кислоту, а также в обработке перекисью водорода с целью окисления органической массы угля. Единственный способ переведения угля в раствор, не требующий применения фтористоводородной кислоты, заключается в разложении угля при высокой температуре и давлении в автоклаве с использованием микроволновой печи.

Необходимость применения при разложении угля фтористоводородной кислоты в настоящее время обсуждается. Предметом обсуждения является вопрос о том, все ли определяемые элементы могут быть извлечены из минеральной массы угля в отсутствие фтористоводородной кислоты. Не достигнуто согласие по вопросу о преимуществах и недостатках методов, основанных на разложении непосредственно угля и на предварительном озолении пробы и разложении полученной золы.

Способ разложения угля смесью кислот с целью получения растворов, в которых измеряют содержание микроэлементов, имеет ряд преимуществ. Основной недостаток этого способа — отсутствие уверенности в том, что при разложении угля смесью кислот и перекисью водорода все определяемые элементы переходят из органической массы угля в раствор. С другой стороны, озоление угля может привести к загрязнению пробы, а также к потере некоторых микроэлементов. К загрязнению пробы может привести любая процедура в процессе определения микроэлементов, но риск загрязнения может быть снижен. Также могут быть приняты меры, предотвращающие потери некоторых микроэлементов при озолении. Такие элементы, как В, Hg, Se, Sb, Tl и галогены, при озолении улетучиваются. Потери же других микроэлементов во время озоления угля при температуре, ниже или равной 450 °С, не происходит.

В настоящем стандарте не рассматриваются специальные методы анализа. Каждый химик-аналитик самостоятельно решает, какой метод необходимо применить, проверяя его путем анализа соответствующих стандартных образцов (угля или золы угля). Желательно при выборе метода заранее оценить, не приведет ли какая-либо из процедур к повышенному риску загрязнения пробы или потери определяемых микроэлементов. Так, например, если определяемые элементы не извлекаются из стандартного образца угля или наоборот — улетучиваются при озолении стандартного образца угля, такой метод для определения этих элементов не подходит.

**Приложение ДА
(справочное)**

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002	IDT	ИСО 5725-1:2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения»
ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002	IDT	ИСО 5725-2:2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений»
ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002	IDT	ИСО 5725-3:2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений»
ГОСТ Р ИСО 5725-4—2002	IDT	ИСО 5725-4:2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений»
ГОСТ Р ИСО 5725-5—2002	IDT	ИСО 5725-5:2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений»
ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002	IDT	ИСО 5725-6:2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике»
ГОСТ Р 52501—2005	MOD	ИСО 3696:1987 «Вода для лабораторного анализа. Спецификация и методы испытания»
ГОСТ Р 52917—2008	MOD	ИСО 11722:1999 «Твердые минеральные топлива. Каменный уголь. Определение влаги в аналитической пробе высушиванием в токе азота» ИСО 5068-2:2007 «Угли бурые и лигниты. Определение содержания влаги. Часть 2. Косвенный гравиметрический метод определения влаги в аналитической пробе»
ГОСТ Р 54242—2010	MOD	ИСО 11723:2004 «Твердые минеральные топлива. Определение мышьяка и селена. Метод с применением смеси Эшка и образованием гидридов»
ГОСТ Р 54222—2010	MOD	ИСО 11724:2004 «Твердые минеральные топлива. Определение общего фтора в угле, коксе и зольном уносе»
ГОСТ Р 54243—2010	MOD	ИСО 15237:2003 «Твердые минеральные топлива. Определение содержания общей ртути в угле»
ГОСТ Р 54241—2010	MOD	ИСО 15238:2003 «Твердые минеральные топлива. Определение содержания общего кадмия в угле»
ГОСТ Р 54237—2010	MOD	ASTM D 6349:2008 «Стандартный метод определения макро- и микроэлементов в угле, коксе и твердых остатках от сжигания угля и кокса методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой»

Окончание таблицы ДА.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 9326—2002	MOD	ИСО 587:1997 «Твердые минеральные топлива. Определение хлора с применением смеси Эшка»
ГОСТ 10478—93	MOD	ИСО 601:1981 «Твердые минеральные топлива. Определение мышьяка с использованием стандартного фотометрического метода по ИСО 2590, основанного на применении диэтилдитиокарбамата серебра» ИСО 2590:1973 «Общие методы определения мышьяка. Фотометрический метод с применением диэтилдитиокарбамата серебра»
ГОСТ 10742—71	NEQ	ИСО 5069-2:1983 «Угли бурые и лигниты. Принцип отбора проб. Часть 2. Подготовка проб для определения содержания влаги и для общего анализа» ИСО 13909-4:2001 «Каменный уголь и кокс. Механический отбор проб. Часть 4. Уголь. Подготовка проб для испытаний» ИСО 13909-6:2001 «Каменный уголь и кокс. Механический отбор проб. Часть 6. Кокс. Подготовка проб для испытаний»
ГОСТ 11022—95	MOD	ИСО 1171:1997 «Твердые минеральные топлива. Определение зольности»
ГОСТ 27589—91	MOD	ИСО 687:1974 «Кокс. Определение влаги в аналитической пробе»
<p>Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:</p> <ul style="list-style-type: none"> - IDT — идентичные стандарты; - MOD — модифицированные стандарты; - NEQ — неэквивалентные стандарты. 		

УДК 662.6:543.812:006.354

ОКС 75.160.10

A19

Ключевые слова: топливо твердое минеральное, микроэлементы, озоление, стандартные образцы, чувствительность метода, предел обнаружения, физико-химические методы анализа

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

Сдано в набор 07.09.2011. Подписано в печать 18.10.2011. Формат 60x84^{1/8}. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 1,86.
Уч.-изд. л. 1,50. Тираж 131 экз. Зак. 968.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЗВМ.

Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник»,
105062 Москва, Лялин пер., 6.