

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СТАНДАРТ

**ISO
23380**

Второе издание
2013-09-01

Выбор методов определения микроэлементов в угле

Selection of methods for the determination of trace elements in coal

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 23380:2013](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fcdebac7-683c-4f23-9949-9fb6b9e3c847/iso-23380-2013)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fcdebac7-683c-4f23-9949-9fb6b9e3c847/iso-23380-2013>

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R
(Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер
ISO 23380:2013(R)

© ISO 2013

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 23380:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fcdebac7-683c-4f23-9949-9fb6b9e3c847/iso-23380-2013>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2013

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO, которое должно быть получено после запроса о разрешении, направленного по адресу, приведенному ниже, или в комитет-член ISO в стране запрашивающей стороны.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright @ iso.org
Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

Предисловие	iv
Введение	v
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	1
4 Аббревиатуры	1
5 Обзор методов	2
5.1 Общие положения	2
5.2 Мышьяк и селен	2
5.3 Бор	2
5.4 Сурьма, бериллий, кадмий, хром, кобальт, медь, свинец, марганец, молибден, никель, таллий, ванадий, цинк, торий и уран	2
5.5 Хлор	3
5.6 Фтор	3
5.7 Ртуть	4
6 Использование сертифицированных материалов сравнения	4
7 Обработка результатов	4
8 Чувствительность	5
9 Представление результатов	5
10 Прецизионность	6
11 Протокол испытания	6
Приложение А (информативное) Схема анализа при определении микроэлементов	7
Приложение В (информативное) Альтернативные способы получения раствора при анализе угля	8
Библиография	9

Предисловие

ISO (Международная организация по стандартизации) является всемирной федерацией национальных органов по стандартизации (членов ISO). Работа по подготовке Международных стандартов проводится Техническими Комитетами ISO. Каждый член ISO имеет право быть представленным в Комитете, занимающемся интересующими его проблемами. В работе Комитетов принимают участие также различные правительственные и неправительственные международные организации, связанные с ISO. В своей работе ISO тесно взаимодействует с Международной электро-технической комиссией (IEC) по вопросам стандартизации в области электротехники.

Процедуры, в соответствии с которыми был разработан и утвержден настоящий документ, изложены в Директивах ISO/IEC, Часть 1. В частности, соблюдены все требования, касающиеся правил согласования документов ISO разного типа. Настоящий документ издан в соответствии с редакционными правилами, приведенными в Директивах ISO/IEC, Часть 2. www.iso.org/directives

Обращаем Ваше внимание на то, что некоторые положения настоящего стандарта могут являться субъектами патентного права. ISO не несет ответственности за соблюдение патентных прав. Сведения о патентных правах, зарегистрированных в период подготовки настоящего документа, приведены в разделе Введение и/или в реестре патентных деклараций ISO. www.iso.org/patents

Торговые названия, использованные в настоящем документе, приведены для удобства пользователей, что не является нарушением авторских прав.

Комитетом, ответственным за этот документ, является ISO/TC 27, *Твердые минеральные топлива*, Подкомитет ПК 05, *Методы анализа*.

Настоящее второе издание отменяет и заменяет первое издание (ISO 23380:2008) в результате его пересмотра и внесения минимальных изменений.

ISO 23380:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fcdeba7-683c-4f23-9949-9fb6b9e3c847/iso-23380-2013>

Введение

Значимость определения микроэлементов в угле и коксе в настоящее время возрастает в связи с тем, что большое внимание стало уделяться влиянию этих элементов на окружающую среду. Для получения правильных и точных результатов определения микроэлементов необходимо, чтобы стандартные методы их определения были доступны и были основаны на надежных и правильных процедурах.

Целью настоящего Международного стандарта является оказание помощи в выборе доступного метода, подходящего для определения содержания микроэлементов в угле.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 23380:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fcdebac7-683c-4f23-9949-9fb6b9e3c847/iso-23380-2013>

Выбор методов определения микроэлементов в угле

1 Область применения

Настоящий Международный стандарт является руководством при выборе методов определения микроэлементов в угле. 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. К этому перечню можно добавить радиоактивные микроэлементы торий и уран.

Настоящий Международный стандарт не регламентирует методов определения отдельных микроэлементов. Для подтверждения правильности любого используемого метода проводят анализ подходящего сертифицированного материала сравнения (см. ISO Руководство 33).

2 Нормативные ссылки

Данный Международный стандарт содержит ссылки на следующие нормативные документы или их части, обязательные к применению. Если ссылка на документ содержит дату, обязательным к применению является именно данное издание. Если ссылка на документ не содержит даты, обязательным к применению является последнее издание (включая все изменения).

ISO 1213-2, *Твёрдые минеральные топлива. Словарь. Часть 2. Термины, относящиеся к отбору, испытанию и анализу проб*

ISO 5725 (все части), *Точность (правильность и прецизионность) методов измерений и результатов*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fcdeba7-683c-4f23-9949-9fb6b9e3c847/iso-23380-2013>

ISO Руководство 33, *Материалы сравнения. Практика использования материалов сравнения*

3 Термины и определения

В настоящем стандарте использованы термины и определения по ISO 1213-2.

4 Аббревиатуры

AAS	атомно-абсорбционная спектрометрия
AFS	атомно-флуоресцентная спектрометрия
CVAAS	атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией методом холодного пара
GFAAS	атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизацией в графитовой печи
IC	ионная хроматография
ICP-AES	атомно-эмиссионная спектрометрия с возбуждением спектра индуктивно связанной плазмой, часто обозначают как ICP-OES – оптическая эмиссионная спектрометрия с возбуждением спектра индуктивно связанной плазмой
ICP-MS	масс-спектрометрия с возбуждением спектра индуктивно связанной плазмой

INAA	инструментальный нейтронно-активационный анализ
ISE	ион-селективный электрод
XRF	рентгенофлуоресцентная спектрометрия

5 Обзор методов

5.1 Общие положения

Краткое описание методов определения каждого из микроэлементов приведено ниже. Процедуры, проводимые при определении микроэлементов, схематично отражены в Приложении А.

Обязательно проводят определение влаги в пробе для пересчета результатов на другие состояния топлива, отличные от "воздушно-сухого".

ПРИМЕЧАНИЕ 1 При анализе возможно использовать разложение проб не озоленных углей. Обзор таких методов разложения приведен в Приложении В.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Бор, хлор, фтор, ртуть и селен улетучиваются при озолении угля, поэтому невозможно оценить содержание этих элементов в угле, анализируя его золу, полученную стандартным методом.

Если для разложения пробы проводят ее озоление, необходимо определять зольность пробы при данных условиях озоления для дальнейшего пересчета содержания микроэлемента на уголь (см. раздел 7). Процедуры озоления описаны в ISO 15238 [6]. Угли озоляют в лотках из огнеупорной керамики или кварца или в тиглях/чашках из платины или платинового сплава в муфельной печи, предназначенной для озоления углей в лаборатории. Печь медленно, в течение 1-3 часов, нагревают до температуры не более 500°C 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. [ISO 23380:2013](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fcdebac7-683c-4f23-9949-9fb6b9e3c847/iso-23380-2013)

5.2 Мышьяк и селен

Мышьяк и селен определяют в виде их водородных соединений методом атомно-абсорбционной или атомно-флуоресцентной спектрометрии, для чего пробу угля озоляют в присутствии смеси Эшка при температуре 800°C, а затем обрабатывают соляной кислотой. Рекомендуемый метод определения мышьяка и селена в угле установлен ISO 11723 [3].

Мышьяк в угле может быть определен путем анализа золы, полученной в лаборатории при температуре не более 500°C. Селен испаряется при более низких температурах и поэтому в золе не накапливается. Международный стандарт на метод определения мышьяка в золе угля отсутствует. Подходящая процедура анализа состоит в переведении золы в раствор путем сплавления или обработки золы смесью кислот (азотной, соляной и фтористоводородной), получении водородного соединения мышьяка путем гидрирования и определении мышьяка методом AAS или AFS. Мышьяк также может быть определен методом ICP-MS, если есть возможность устранить интерференцию, вызванную хлоридом аргона.

5.3 Бор

Бор определяют методом ICP-AES, для чего пробу угля озоляют в присутствии смеси Эшка при температуре 800°C, а затем растворяют в соляной кислоте (см. AS 1038.10.3). Процесс приготовления анализируемого раствора аналогичен тому, который используется при определении мышьяка и селена, и описан в ISO 11723[3].

5.4 Сурьма, бериллий, кадмий, хром, кобальт, медь, свинец, марганец, молибден, никель, таллий, ванадий, цинк, торий и уран

5.4.1 Общие положения

Сурьму, бериллий, кадмий, хром, кобальт, медь, свинец, марганец, молибден, никель, таллий, ванадий, цинк, торий и уран определяют с помощью различных спектрометрических приборов (см. ASTM D 6357).

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Некоторые из этих микроэлементов могут быть определены методом XRF, однако чувствительности этого метода недостаточно для точного определения бериллия, кадмия, таллия, тория и урана.

Рекомендуемый ход анализа описан ниже.

- a) Пробу угля озоляют при максимальной температуре 500°C для удаления углеродсодержащего материала.
- b) Приготовленную для анализа золу растворяют сплавлением (см. AS 1038.14.1) или обработкой смесью кислот (азотной, соляной и фтористоводородной). Такой способ перевода анализируемого вещества в раствор применим при анализе золы угля. Следует отметить, что торий и уран могут образовывать нерастворимые фтористые соединения, и для предотвращения такого образования в присутствии фтористоводородной кислоты необходимо предпринимать специальные меры. 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.

Полученный таким образом раствор, в который добавляют борную кислоту для связывания в комплекс ионов фтора, используют для определения микроэлементов методами ICP-AES и ICP-MS.

- c) Концентрации микроэлементов в растворе определяют спектрометрическими методами. Традиционно в качестве такового использовался метод AAS. В настоящее время он по большей части заменен на метод ICP-AES, который используют для определения большинства этих микроэлементов, за исключением сурьмы, кадмия, свинца, таллия, тория и урана. Эти шесть элементов присутствуют в углях в концентрациях значительно ниже тех, которые могут быть определены методом ICP-AES, с достаточной точностью их определяют методом ICP-MS.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Кадмий (см. ISO 15238) и свинец также могут быть определены методом GFAAS.

5.4.2 Радионуклиды

В углях, как в природном сырье, содержатся радионуклиды. Их радиоактивность может быть измерена с помощью гамма-спектрометров с высокой разрешающей способностью см. Фарди и др. ^[14]. Эта радиоактивность обусловлена распадом ²³⁸U, ²³⁵U и ²³²Th, а также их дочерних изотопов, таких как ⁴⁰K и ⁸⁷Rb.

5.5 Хлор

Хлор может быть определен различными методами, например, по ISO 587^[1] и ASTM D 4208^[9]. Регламентированные данными стандартами методы предусматривают сжигание навески угля и поглощение хлора смесью Эшка или щелочным раствором. Методы недостаточно чувствительны и, при таком способе получения анализируемого раствора, расхождение между результатами параллельных определений велики. Раствор, получаемый путем пирогидролита (см. 5.6), также может быть использован для определения хлора методом IC или ICP-AES. Удобным и точным методом прямого определения хлора в угле является также метод XRF.

ПРИМЕЧАНИЕ Хлор обычно относят не к микроэлементам, а к элементам, присутствующим в угле в малых количествах, и выражают его содержание в процентах.

5.6 Фтор

Фтор определяют по ISO 11724^[4]. Этот метод заключается в пирогидролите пробы и определении в растворе фтора с помощью ион-селективного электрода (ISE) или ионной хроматографии (IC). Этот метод может быть использован для анализа золы угля. В научной литературе отмечено, что при

разложении угля методом сжигания в бомбе с кислородом результаты определения фтора оказываются заниженными.

5.7 Ртуть

Ртуть определяют по ISO 15237^[5]. Этот метод устанавливает следующую процедуру: пробу угля сжигают в бомбе с кислородом, ртуть абсорбируют разбавленным раствором азотной кислоты. Для определения ртути существует несколько альтернативных по точности методов. Так, для разложения угля можно применить обработку пробы кислотами в аппарате высокого давления, помещенном в микроволновую печь, или в закрытом сосуде на водяной бане. Для разложения пробу также можно кипятить в смеси азотной и серной кислот с обратным холодильником (см. ASTM D 6414 ^[11]). Существуют инструментальные методы анализа, в которых уголь сжигают, а ртуть поглощают в коллекторе с проволокой из золота, являющейся накопителем. Затем ртуть высвобождают, нагревая коллектор (см. ASTM D 6722 ^[12]).

6 Использование сертифицированных материалов сравнения

Для проверки точности методов определения микроэлементов в угле необходимо использовать соответствующие сертифицированные материалы сравнения (см. ISO Руководство 33). Материалы сравнения углей широко распространены и применяются во всех случаях для контроля возможных потерь определяемого элемента при озолении. Материалы сравнения зол углей используют для контроля в тех методах, в которых озоление угля является составной частью методики определения.

Важно, чтобы проверка метода, выбранного для определения микроэлементов, была проведена в соответствии с ISO 5725 (все части), и результаты такой проверки были задокументированы.

Рекомендуют проводить анализ материалов сравнения одновременно с каждой партией проб и результат этого анализа, а также величину, указанную в сертификате, отражать в протоколе испытаний.

ISO 23380:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fcdebaac7-683c-4f23-9949-9fb6b9e3c847/iso-23380-2013>

7 Обработка результатов

Если определение элемента X проводят без озоления пробы, концентрацию элемента $C_{X,coal ad}$, выраженную в миллиграммах на килограмм угля в сухом состоянии, рассчитывают по Формуле (1):

$$C_{X,coal dry} = C_{X,coal ad} \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (1)$$

где

M_{ad} концентрация элемента X в воздушно-сухом угле, мг/кг;

$C_{X,coal ad}$ массовая доля влаги в воздушно-сухом угле, %.

Если определение элемента проводят из предварительно озоленной пробы, концентрацию элемента в воздушно-сухом угле $C_{X,coal ad}$, выраженную в миллиграммах на килограмм угля в сухом состоянии, рассчитывают по Формуле (2):

$$C_{X,coal ad} = C_{X,ash} \times \frac{A_{500}}{100} \quad (2)$$

где

$C_{X,ash}$ концентрация элемента X в золе, мг/кг золы;

A_{500} зольность пробы при 500 °C, %.

8 Чувствительность

Все методы, используемые для определения микроэлементов в угле, должны иметь чувствительность, достаточную для обнаружения концентраций этих элементов, характерных для угля. Типичные концентрации микроэлементов в добываемых углях приведены в Таблице 1. Там же указаны минимальные пределы обнаружения и требуемая прецизионность методов.

Таблица 1 — Концентрации микроэлементов в добываемых углях, пределы обнаружения и требуемая прецизионность методов анализа

Элемент	Диапазон концентрации ^{a, b} мг/кг ^c	Предел обнаружения мг/кг ^c	Требуемая прецизионность ^d мг/кг ^c
As	0,5 до 5,0	0,1	0,1
B	5 до 400	5	5
Be	0,1 до 20	0,1	0,1
Cd	0,05 до 0,090	0,01	0,005
Cl ^e	< 0,01 до 0,2 %	0,01 %	0,01 %
Co	0,5 до 30	1	1
Cr	0,5 до 60	1	1
Cu	0,5 до 50	1	1
F	20 до 500	50	10
Hg	0,01 до 1,0	0,01	0,005
Mn	5 до 300	1	1
Mo	0,1 до 10	1	0,1
Ni	0,5 до 50	1	1
Pb	2 до 80	1	1
Sb	0,1 до 10	0,1	0,1
Se	0,2 до 10	0,1	0,1
Th	0,5 до 10	0,1	0,1
Tl	0,1 до 10	0,1	0,1
U	0,5 до 10	0,1	0,1
V	2 до 100	1	1
Zn	5 до 300	1	1

^a Из Swaine^[15].

^b Диапазоны приведены только из справки.

^c За исключением случаев, где указана единица измерения — %.

^d Требуемая прецизионность как указана или 10 % относительные (принимаю то значение, которое больше).

^e Концентрация хлора выражают в процентах (масс.).

9 Представление результатов

Результаты следует представлять с точностью до десятичного знака, указанного в Таблице 2. Микроэлементы в протоколе представляют в алфавитном порядке обозначающих их символов. Исключением является хлор, который, как правило, не относится к микроэлементам.