

**РОССИЙСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ЭНЕРГЕТИКИ И ЭЛЕКТРИФИКАЦИИ
«ЕЭС РОССИИ»**

Департамент научно-технической политики и развития

**ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ
И ЖИДКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ
(МИКРОЭЛЕМЕНТОВ)
МЕТОДОМ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**



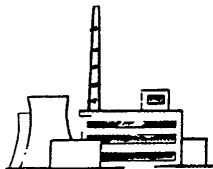
РД 153-34.0-44.220-2000

**АООТ «ВТИ»
Москва 2002**

РОССИЙСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ЭНЕРГЕТИКИ И ЭЛЕКТРИФИКАЦИИ
«ЕЭС РОССИИ»

Департамент научно-технической политики и развития

**ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ
И ЖИДКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ (МИКРОЭЛЕМЕНТОВ)
МЕТОДОМ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**



РД 153-34.0-44.220-2000

АООТ «ВТИ»
Москва 2002

Разработано Акционерным обществом открытого типа "Всероссийский теплотехнический научно-исследовательский институт" (АООТ "ВТИ")

Исполнитель *Н.В. КИСЕЛЕВА*

Утверждено Департаментом научно-технической политики и развития РАО «ЕЭС России» 29 декабря 2000 г.

Первый заместитель
начальника департамента

А.П. ЛИВИНСКИЙ

**Срок первой проверки РД – 2006 г.,
периодичность проверки – один раз в 5 лет**

Ключевые слова: уголь, зола, нефть, мазут, микроэлементы, концентрация, атомная абсорбция

**ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ И ЖИДКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
(МИКРОЭЛЕМЕНТОВ) МЕТОДОМ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

РД 153-34.0-44.220-2000

Введено впервые

*Срок действия установлен
с 2001-07-01
до 2011-07-01*

Настоящий руководящий документ распространяется на бурые и каменные угли, антрацит, горючие сланцы, торф (твердое топливо) и мазут (жидкое топливо) и устанавливает метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) определения тяжелых металлов: бериллия, ванадия, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, хрома, цинка, стронция, германия в диапазоне массовых концентраций 0,00001–0,01 % или 0,1–100 г/т(ррм).

Метод основан на селективном поглощении атомным паром определяемого элемента резонансного излучения, испускаемого источником излучения (лампой с полым катодом). Резонансное излучение определяемого элемента, создаваемое спектральной лампой, пропускают через пламя, выделяют монохроматором и измеряют аналитический сигнал с помощью регистрирующей системы.

Издание официальное

Настоящий руководящий документ не может быть полностью и частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения РАО "ЕЭС России" или АООТ "ВТИ"

1 АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ, МАТЕРИАЛЫ

Для проведения анализа применяют:

Спектрофотометр атомно-абсорбционный фирмы «PYE UNICAM» (тип SP 2900) или любой другой прибор подобного типа с чувствительностью $1 \cdot 10^{-5} \%$.

Лампы спектральные (с полым катодом или газоразрядные).

Шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающим температуру нагрева 110–120 °С.

Печь муфельная электрическая с терморегулятором для поддержания температуры нагрева (1000 ± 25) °С.

Весы лабораторные 2-го класса по ГОСТ 24704 с погрешностью взвешивания $\pm 0,0002$ г.

Гири (меры массы) Г-2-210 по ГОСТ 7328.

Электроплитка с закрытой спиралью.

Эксикатор – по ГОСТ 25336.

Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147.

Чашки платиновые по ГОСТ 6563.

Бюксы стеклянные с крышками.

Колбы мерные вместимостью 50, 100, 200, 500, 1000 см³ – по ГОСТ 1770.

Стаканы стеклянные вместимостью 100, 200, 400 см³ – по ГОСТ 25336.

Пипетки мерные вместимостью 1, 5, 10, 100 см³ по ГОСТ 29227.

Груши резиновые.

Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

Фляги полиэтиленовые емкостью 100, 200, 500, 1000 см³.

Кислота хлористоводородная по ГОСТ 3118.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота хлорная по ТУ 6-09-2878.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Ацетилен растворенный технический по ГОСТ 5457. Перед применением ацетилен пропускают через твердые поглотительные смеси на основе серной кислоты или через серную кислоту (уд. вес 1,84 г/см³).

Воздух сжатый для питания контрольно-измерительных приборов.

Азота закись (медицинская), сжиженный газ.

Стандартные образцы растворов металлов

Cd	ГСО 5222	Mn	ГСО 5226
Fe	ГСО 5219	Mo	ГСО 5228
Ni	ГСО 5230	Pb	ГСО 6077
Cu	ГСО 6073	Sr	ГСО 5235

Zn	ГСО 5237	Ge	ГСО 6067
Cr	ГСО 5236	V	ГСО 5818
Co	ГСО 5232	Be	ГСО 5217, также ГСОРМ-1, ГСОРМ-2, ГСОРМ-3

(ГСОРМ-1: ртуть, кадмий, марганец, цинк, свинец;
ГСОРМ-2: медь, кобальт, никель, стронций, хром, железо;
ГСОРМ-3: ванадий, сурьма, молибден, висмут, титан, олово).

Примечания

1 При отсутствии ГСО для приготовления стандартных растворов можно использовать препараты квалификации «х. ч.» (приложение А).

Фильтры обеззоленные (белая лента) по ТУ 6-09-1678.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

2 Допускается применение других средств измерения с метрологическими характеристиками и лабораторного оборудования с техническими характеристиками, а также реактивов по качеству не хуже указанных в настоящем документе.

2 ПОДГОТОВКА К ПРОВЕДЕНИЮ ИСПЫТАНИЙ

2.1 Взвешивание навесок анализируемой пробы и реактивов, применяемых для анализа (в граммах), ведут с точностью до четвертого десятичного знака.

2.2 Отбор и подготовка проб

2.2.1 Для анализа топлива следует использовать аналитическую пробу, приготовленную по ГОСТ 10742.

2.2.2 Для озоления навеску пробы массой 1–2 г переносят в предварительно взвешенный фарфоровый тигель и помещают в холодную муфельную печь. Температуру в печи медленно повышают в течение 2 ч до 500 °С (± 10 °С) и затем выдерживают пробу в течение 3 ч при этой температуре. Озоление проводят при свободном доступе воздуха.

Тигли с зольным остатком вынимают, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают. Затем проводят контрольное прокаливание в течение 30 мин и определяют массы остатка.

Если масса золы изменится менее, чем на 0,001 г, то озоление заканчивают и для расчета зольности принимают последнюю массу.

При изменении массы более, чем на 0,001 г, проводят дополнительное контрольное прокаливание продолжительностью 30 мин до тех пор, пока разность масс при последующих взвешиваниях не будет менее 0,001 г. Расчет величины зольности проводят по ГОСТ 11022. Полученную золу используют для определения содержания тяжелых металлов (микроэлементов).

2.2.3 Для пересчета результатов анализа на сухую массу одновременно из той же пробы топлива берут навески для определения влаги по ГОСТ 27314.

2.3. **Отбор** проб мазута производится в соответствии с требованиями ГОСТ 2517. Для получения золы используют методику озоления по ГОСТ 1461 (п. 3.3), далее в чашку с навеской добавляют серную кислоту (уд. вес $1,84 \text{ г/см}^3$; 1 см^3 кислоты на каждые 10 г навески) и продолжают упаривать до полного прекращения выделения паров, после чего чашку с коксообразным остатком переносят в муфельную печь и продолжают озоление при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Зольность мазута (или нефтяного остатка), %, вычисляется по формуле ГОСТ 1461 (пп. 4.1 и 5.1).

3 ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1 Стандартные растворы

3.1.1 Основные растворы

Готовят из государственных стандартных образцов растворов металлов ГСО или ГСОРМ согласно прилагаемым к ним инструкциям. При отсутствии ГСО для приготовления стандартных растворов используют препараты квалификации «о.с.ч.», «х.ч.» (приложение А).

3.1.2 Рабочие растворы

Готовят из основных соответствующим разбавлением, доводя содержание металлов в рабочих растворах от 0,01 до $10,0 \text{ мкг/см}^3$.

Растворы хранят в посуде из полимерного материала.

3.2 Приготовление анализируемого раствора

Для приготовления анализируемого раствора берут навеску золы мас-сой 0,3 г (взвешивание с точностью $\pm 0,0002 \text{ г}$), полученную по п. 2.2.2, помещают в платиновую чашку, смачивают небольшим количеством воды, добавляют 10 см^3 фтористоводородной и 10 см^3 хлорной кислот и выпаривают до получения влажных солей, затем добавляют 10 см^3 хлорной кислоты и снова выпаривают до влажных солей, затем добавляют 5 см^3 хлорной кислоты и выпаривают досуха, стараясь не перекалить остаток.

К сухому остатку приливают $20\text{--}25 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и $2\text{--}2,5 \text{ см}^3$ хлористоводородной кислоты и нагревают до полного растворения солей.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью $50\text{--}100 \text{ см}^3$, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Для приготовления анализируемого раствора золы мазута, полученно-го по п. 2.3, используют методику, описанную в РД 34.44.208.

4 ПОДГОТОВКА АППАРАТУРЫ

Перед проведением испытаний проводят проверку и наладку спектрофотометра в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

В приложении Б указаны условия определения элементов.

5 ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЙ

5.1 Для проведения испытаний от 3 до 5 эталонных (рабочих) растворов, содержащих каждый из определяемых элементов в пределах всего диапазона изменения концентрации элемента в пробе (от 0,01 до 10 мкг/см³ в зависимости от чувствительности элемента и используемого спектрофотометра), вводят в атомизатор прибора и записывают значение аналитического сигнала.

5.2 Каждое измерение проводят по 3 раза и вычисляют среднее арифметическое значение. На основании полученных значений эталонных растворов строятся градуировочный график для каждого элемента. Значения аналитических сигналов эталонных растворов наносят на ось ординат, а по оси абсцисс откладывают значения концентраций определяемых элементов.

5.3 Анализируемый раствор пробы также вводят в атомизатор прибора и записывают значение аналитического сигнала. Измерение проводят 3 раза. По полученному среднеарифметическому значению и графику определяют концентрацию элемента в пробе.

6 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ

6.1 Массовую долю (X_3) каждого элемента в пробе топлива, г/т, вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{c \cdot V}{10000 \text{ (или } 20000) \cdot m}, \quad (1)$$

где c – массовая концентрация определяемого элемента в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мг/дм³;

V – объем анализируемого раствора, см³;

m – масса навески пробы, г;

10000–20000 – величины пересчета, учитывающие объем анализируемого раствора и соотношение размерности величин, входящих в формулу.

6.2 Массовую долю (X_7) каждого элемента в пробе угля, г/т, вычисляют по формуле

$$X_y = \frac{A \cdot B}{100}, \quad (2)$$

где A – массовая доля микроэлемента в золе, г/г;
 B – зольность угля, %.

7 ТОЧНОСТЬ МЕТОДА

7.1 Повторяемость

Абсолютная величина разности двух результатов не должна превышать 10 % измеряемой величины при условии, что использовались для анализа равные объемы одного и того же раствора, анализы проводились при одних и тех же условиях (один и тот же экспериментатор, одно и то же оборудование, одна и та же лаборатория).

7.2 Воспроизводимость

Абсолютная величина разности двух результатов не должна превышать 25 % измеряемой величины при условии, что для анализа использовались равные объемы одного и того же раствора, анализы проводились при различных условиях (разные экспериментаторы, разная аппаратура, разные лаборатории) и через значительный промежуток времени.

8 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ

По результатам испытаний составляют протокол. В протокол заносят сведения: наименование заказчика, место отбора проб, дата отбора, наименование пробы, результаты анализа. Протокол подписывается руководителем лаборатории и ответственным исполнителем (приложение В).

9 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

При работе со спектрофотометром необходимо соблюдать меры, предусмотренные Инструкцией к прибору. Кроме того, следует соблюдать «Правила работы в химических лабораториях».

10 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Определение тяжелых металлов в энергетических топливах методом атомной абсорбции должен выполнять оператор со специальным химическим образованием, прошедший обучение работе на атомно-абсорбционном спектрофотометре «SP 2900» (фирмы PYE UNICAM) или другого типа.

Приложение А
(обязательное)

Таблица А.1 Таблица приготовления стандартных растворов, 1000 мг/дм³

Элемент	Реагент	Вес, г	Раствор
1 Алюминий	Al метал.	1.000	25 см ³ HCl (уд. вес 1,18) + + несколько капель HNO ₃ (уд. вес 1,42)
2 Сурьма	Sb метал.	1.000	10 см ³ HCl (уд. вес 1,18) + + несколько капель HNO ₃ (1,42) + + 10 г соли винной кислоты (тартар)
3 Барий	BaCO ₃	1.438	20 см ³ HCl (1M)
4 Висмут	Bi метал.	1.000	50 см ³ HNO ₃ (уд. вес 1,42)
5 Кадмий	Cd метал.	1.000	20 см ³ HCl (5 M) + несколько капель HNO ₃ (уд. вес 1,42)
6 Кальций	CaCO ₃	2.497	25 см ³ HCl (1 M)
7 Хром	Cr метал.	1.000	50 см ³ HCl (уд. вес 1,18) + + 2 см ³ HNO ₃ (уд. вес 1,42)
8 Кобальт	Co метал.	1.000	50 см ³ HCl (5 M)
9 Медь	Cu метал.	1.000	50 см ³ HNO ₃ (5 M)
10 Железо	Fe метал.	1.000	20 см ³ HCl (5 M)
11 Свинец	Pb метал.	1.000	50 см ³ HNO ₃ (2 M)
12 Магний	Mg метал.	1.000	50 см ³ HCl (5 M)
13 Марганец	Mn метал.	1.000	50 см ³ HCl (уд. вес 1,18)
14 Молибден	Mo метал.	1.000	20 см ³ HCl (1:1) + 1 см ³ HNO ₃ (уд. вес 1,42)
15 Никель	Ni метал.	1.000	20 см ³ HNO ₃ (уд. вес 1,42)
16 Калий	KCl (высушен.)	1.907	Дистиллир. вода
17 Натрий	NaCl (высушен.)	2.542	— " —
18 Олово	Sn метал.	1.000	200 см ³ HCl (уд. вес 1,18) + + 5 см ³ HNO ₃ (уд. вес 1,42)
19 Ванадий	V метал.	1.000	25 см ³ HNO ₃ (уд. вес 1,42)
20 Цинк	Zn метал.	1.000	30 см ³ HCl (5 M)
21 Бериллий	Be	19.639	250 см ³ дистилл. вода
22 Литий	LiCl или Li ₂ CO ₃	6.1090 5.3240	100 см ³ дистилл. вода 25 см ³ HCl (2 M)
23 Стронций	Sr(NO ₃) ₂ или SrCO ₃	2.4150 1.6840	200 см ³ дистилл. вода 20 см ³ HCl (M)
24 Галлий	Ga метал.	1.000	15 см ³ HCl (уд. вес 1,18) + + несколько капель HNO ₃ (уд. вес 1,42)
25 Германий	GeO ₂	1.4407	15 см ³ HCl (уд. вес 1,18) + + 5 см ³ HNO ₃ (уд. вес 1,42)

Приложение Б
(обязательное)

Таблица Б.1 Параметры измерения абсорбции при определении элементов (спектрофотометр «PYE UNICAM» тип SP 2900)

Элемент	Длина волно-резонансной линии, λ, нм	Ширина щели, нм	Ток лампы, мА	Высота горелки, мм	Воздух, л/мин	Ацетилен, л/мин	Закись азота, л/мин
1 Алюминий	309,3	0,2	7	8–12	–	4,3–4,8	4,5–5,5
2 Барий	553,5	0,4	10	– " –	–	– " –	4,5–5,5
3 Висмут	223,1	0,4	4	– " –	4,5–5,5	0,8–1,0	–
4 Кадмий	228,8	0,4	4	– " –	4,5–5,5	0,8–1,0	–
5 Кальций	422,7	0,4	7	– " –	–	4,0–4,5	4,5–5,5
6 Хром	357,9	0,2	6	– " –	–	4,0–4,5	4,5–5,5
7 Кобальт	240,7	0,2	8	– " –	4,5–5,5	1,0–1,2	–
8 Медь	324,8	0,4	4	– " –	4,5–5,5	1,0–1,2	–
9 Железо	248,3	0,2	8	– " –	4,5–5,5	1,0–1,2	–
10 Свинец	217,0 или 283,3	0,4	4	– " –	4,5–5,5	1,0–1,2	–
11 Магний	285,2	0,4	3	– " –	4,5–5,5	1,0–1,2	–
12 Марганец	279,5	0,2	7	– " –	4,5–5,5	1,0–1,2	–
13 Молибден	313,3	0,4	8	– " –	–	4,3–4,8	4,5–5,5
14 Никель	232,0	0,2	8	– " –	4,5–5,5	1,0–1,2	–
15 Калий	766,5	0,4	5	– " –	4,5–5,5	1,0–1,2	–
16 Натрий	589,0	0,2	5	– " –	4,5–5,5	1,0–1,2	–
17 Ванадий	318,4	0,4	8	– " –	–	4,5–5,0	4,5–5,5
18 Цинк	213,9	0,4	8	– " –	4,5–5,5	1,0–1,2	–
19 Олово	224,6	0,4	5	– " –	–	4,3–4,8	4,5–5,5
20 Бериллий	234,9	0,4; 0,8	7	8–12	–	4,5–5,0	4,5–5,5
21 Литий	670,8	0,4; 0,8	4–7	– " –	4,5–5,0	0,8–1,0	–
22 Стронций	460,7	0,4	9	– " –	4,5–5,0	1,0–1,2	–
23 Сурьма	217,6	0,4	9	– " –	4,5–5,5	1,0–1,2	–
24 Галлий	287,4	0,4; 0,8	9–11	– " –	4,5–5,0	0,8–1,0	–
25 Германий	265,2	0,2; 0,4	7–11	– " –	–	4,5–5,0	4,5–5,0

Приложение В
(рекомендуемое)

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

Заказчик _____

Метод анализа – определение тяжелых металлов (микроэлементов) в энергетическом топливе и продуктах его сжигания на ТЭС

Дата проведения анализа _____

№ анализа _____

Наименование пробы _____

Место и дата отбора пробы _____

Метод анализа _____

Примечания _____

Заведующий лабораторией _____
Ф.И.О.

Ответственный исполнитель _____
Ф.И.О.

Приложение Г
(справочное)

**ПЕРЕЧЕНЬ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ, НА КОТОРЫЕ
ДАНЫ ССЫЛКИ В РД 153–34.0–44.220–2000**

Нормативный документ	Обозначение и наименование НД	Пункт, в котором имеется ссылка
1	2	3
ГОСТ 1461–75	Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности	2.3
ГОСТ 1770–74	Посуда мерная, лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия	1
ГОСТ 2517–85	Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб	2.3
ГОСТ 3118–77	Кислота хлористоводородная. Технические условия	1
ГОСТ 4204–77	Кислота серная. Технические условия	1
ГОСТ 4212–76	Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализов	1
ГОСТ 4461–77	Кислота азотная. Технические условия	1
ГОСТ 5457–75	Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия	1
ГОСТ 6563–73	Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия	1
ГОСТ 6709–72	Вода дистиллированная. Технические условия	1
ГОСТ 7328–82	Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия	1
ГОСТ 9147–82	Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия	1
ГОСТ 10484–78	Кислота фтористоводородная. Технические условия	1

Окончание приложения Г

1	2	3
ГОСТ 10742–71	Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и обработки проб для лабораторных испытаний	2.2.1
ГОСТ 11022–90	Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности	2.2.2
ГОСТ 24104–88	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия	1
ГОСТ 25336–82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры	1
ГОСТ 27314–91	Топливо твердое. Определение содержания влаги	2.3
ГОСТ 29227–91	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования	1
ТУ 6–09–1678–77	Фильтры обеззоленные (белая, синяя, красная ленты)	1
ТУ 6–09–2878–84	Хлорная кислота. Технические условия	1, 2
РД 34.44.208–96	Топливо нефтяное. Мазут. Определение состава золы	4.2

Содержание

1 Аппаратура, реактивы, материалы	4
2 Подготовка к проведению испытаний	5
3 Подготовка к анализу	6
4 Подготовка аппаратуры	7
5 Проведение испытаний	7
6 Обработка результатов испытаний	7
7 Точность метода	8
8 Оформление результатов испытаний	8
9 Техника безопасности	8
10 Требования к квалификации оператора	8
Приложение А	9
Приложение Б	10
Приложение В	11
Приложение Г	12



ВТИ

Редактор *И.К. Соколова*
Технический редактор *И.Р. Шанто*
Корректор *Н.Н. Кюева*
Компьютерная верстка *Е.В. Беспалова*

Подписано в печать 08.02.02. Формат 60×90^{1/16}.
Печ. л. 0,75. Тираж 150 экз. Заказ № 16.

ПМБ ВТИ. 109280, Москва, ул. Автозаводская, 14/23