



Обозначение: D 4239 – 00

Стандартный метод исследования серы при анализе проб угля и кокса с использованием методов сжигания в высокотемпературной трубчатой печи



Обозначение: D 4239 – 00

Стандартный метод исследования серы при анализе проб угля и кокса с использованием методов сжигания в высокотемпературной трубчатой печи¹

Данный стандарт имеет неизменное обозначение D 4239. Номер, следующий непосредственно за обозначением, указывает год первоначального принятия или, в случае изменений, год последнего изменения. Номер в круглых скобках указывает год последнего одобрения. Верхний индекс ипсилон (ϵ) указывает на редакторские изменения, внесенные с момента последнего одобрения или издания.

1. Область применения

- 1.1. Данные методы исследования охватывают три альтернативные процедуры с использованием методов сжигания в высокотемпературной трубчатой печи с целью быстрого определения содержания серы в пробах угля и кокса.
- 1.2. Данные методы исследования изложены в следующем порядке:

	Разделы
<i>Метод А</i> – Высокотемпературный метод сжигания, включающий процедуры определения содержания серы посредством кислотно-основного титрования	6-9
<i>Метод В</i> – Высокотемпературный метод сжигания, включающий процедуры определения содержания серы посредством йодометрического титрования	10 –13
<i>Метод С</i> – Высокотемпературный метод сжигания, включающий процедуры определения содержания серы посредством поглощения инфракрасного излучения	14 –16

- 1.2.1. При использовании автоматического оборудования для выполнения любого из этих методов исследования данные процедуры могут быть классифицированы как инструментальные методы. Для определения содержания серы в пробах угля и кокса некоторые производители предлагают оборудование для угольной промышленности, предусматривающее возможность такого проведения анализа.
- 1.3. *Данный стандарт не подразумевает адресацию вопросов по технике безопасности, связанных с его применением. Установление надлежащих мер по технике безопасности и охране здоровья, а также определение применимости нормативных ограничений до начала применения данного стандарта является ответственностью пользователя. См. пп.7.8 и 15.2.*

¹ Данный метод исследования находится в юрисдикции Комитета ASTM D-5 по Углю и Коксу и является прямой ответственностью Подкомиссии D02.21 по Методам Анализа. Текущее издание было одобрено 10 апреля 2000г. Опубликовано в июле 2000г. Первоначально опубликовано как D 4239 – 83. Предпоследнее издание D 4239 – 97 ϵ ¹.

2. Нормативные ссылки

2.1. Стандарты ASTM:

D 346 Методика отбора и подготовки проб кокса для проведения лабораторных анализов²

D 1193 Спецификации по реагентной воде³

D 2013 Метод подготовки проб угля для проведения анализа³

D 2361 Метод исследования содержания хлора в угле²

D 3173 Метод исследования процента влажности при анализе проб угля и кокса²

D 3176 Методика первичного анализа угля и кокса²

D 3180 Методика расчета анализов угля и кокса по разным массам²

D 4208 Метод исследования общего хлора в угле посредством сжигания в кислородной бомбе/ методом с использованием электрохимического датчика²

D 4621 Инструкция по контролю качества в организациях, проводящих отбор проб или исследование угля и кокса²

D 5142 Методы исследования при проведении технического анализа проб угля и кокса посредством инструментальных процедур²

3. Краткое изложение методов исследования

3.1. *Метод А – Высокотемпературный метод сжигания, включающий процедуры определения содержания серы посредством кислотно-основного титрования* – Взвешенная проба сжигается в трубчатой печи в потоке кислорода при минимальной рабочей температуре 1350⁰С. В процессе горения вся сера, содержащаяся в пробе окисляется до газообразных оксидов серы (диоксид серы, SO₂, и триоксид серы, SO₃), а хлор, содержащийся в пробе высвобождается в виде Cl₂. Эти продукты, затем абсорбируются в растворе перекиси водорода (H₂O₂), где они растворяются с образованием разбавленных растворов серной (H₂SO₄) и соляной (HCl) кислот. Количество обоих получившихся кислот напрямую зависит от количества серы и хлора, присутствующих в первоначальной пробе угля. Как только объемы каждой из присутствующих кислот определены, становится возможным рассчитать процентное содержание серы в пробе.

3.1.1. Данный метод разработан с учетом использования анализаторов серы серийного производства, которые должны быть калиброваны на эталонных веществах (SMRs) для установления коэффициентов извлечения или создания калибровочной кривой, основанной на диапазоне содержания серы в анализируемых пробах угля и кокса.

² Ежегодный сборник стандартов ASTM, том 05.06.

³ Ежегодный сборник стандартов ASTM, том 11.01.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 – Элементы, изначально присутствующие в угле, не мешают исследованию при проведении метода А (пп.3.1), за исключением хлора. Результаты должны быть скорректированы с учетом содержания хлора в пробе (пп.9.1).

3.2. *Метод В – Высокотемпературный метод сжигания, включающий процедуры определения содержания серы посредством йодометрического титрования* – Взвешенная проба сжигается в трубчатой печи при минимальной рабочей температуре 1350⁰С в потоке кислорода для обеспечения окисления серы. Эти продукты, затем абсорбируются в водном растворе, содержащем йод. Когда диоксид серы отделяется при помощи разжижающего газа, микроэлементы йода, изначально присутствующего в растворе, восстанавливаются до йодида, таким образом повышая сопротивление. Система обнаружения прибора состоит из поляризованного сдвоенного платинового электрода. Любое изменение сопротивления раствора в сосуде определяется немедленно. Затем титрант йодида пропорционально добавляется в сосуд для проведения реакции, пока микроэлементы йода снова не обновятся в избытке, и сопротивление раствора не понизится до своего первоначального уровня. Объем израсходованного титранта используется для расчета концентрации серы в пробе. Данный метод является эмпирическим, и поэтому аппарат должен быть калиброван с использованием эталонного вещества (SRM).

3.2.1. Данный метод разработан для использования с серийными анализаторами серы, оборудованными для автоматического выполнения предшествующей операции, и должен быть калиброван на соответствующей пробе (пп.5.4), основанной на диапазоне процентного содержания серы в каждой анализируемой пробе угля или кокса.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 – Для проведения процедур титрования можно использовать неавтоматическое оборудование, при этом расчеты выполняются вручную квалифицированным персоналом лаборатории. Результирующая потеря в точности или скорости, или и то и другое, могут свести на нет преимущества использования полностью автоматического инструментального подхода.

3.3. *Метод С – Высокотемпературный метод сжигания, включающий процедуры определения содержания серы по поглощению инфракрасного излучения* – Проба сжигается в трубчатой печи в потоке кислорода при минимальной рабочей температуре 1350⁰С с целью окисления серы. Влага и твердые частицы удаляются из газа ловушками (уловителями), наполненными безводным перхлоратным магнием. Поток газа проходит через элемент, в котором детектором поглощения инфракрасного излучения (ИФК) измеряется содержание диоксида серы. Диоксид серы поглощает ИФК энергию с точной длиной волны в пределах ИФК спектра. Энергия поглощается по мере прохождения газа через корпус элемента, где передается ИФК

энергия, и, таким образом, детектор получает меньшее количество энергии. Вся другая ИФК энергия удаляется при помощи точного волнового фильтра до того, как она достигнет детектора. Итак, поглощение ИФК энергии может быть приписано только диоксиду серы, концентрация которого пропорциональна изменению энергии в детекторе. Один элемент используется в качестве обеих камер – как контрольной, так и измерительной. Общая сера, в виде диоксида серы, определяется в непрерывном режиме. Данный метод является эмпирическим, и, поэтому, аппарат должен быть калиброван с использованием эталонного вещества (SRM).

- 3.3.1. Данный метод разработан для использования с серийными анализаторами серы, оборудованными для автоматического выполнения предшествующих операций, и должен быть калиброван с использованием соответствующего эталонного вещества (угля) с известным содержанием серы, основанном на диапазоне процентного содержания серы в каждой анализируемой пробе угля или кокса.

4. Значение и использование

- 4.1. Определение серы является, по определению, частью технического анализа угля.
- 4.2. Результаты анализа серы используются в нескольких целях как то: оценка подготовки угля, оценка потенциальных выбросов серы при сжигании угля или при процессах переработки, а также оценка качества угля по отношению к спецификации контракта, а кроме того данный параметр используется и для других научных целей.
- 4.3. Инструментальный анализ обеспечивает надежный и быстрый метод определения концентрации серы в партии угля или кокса, и особенно ценен, когда необходимо быстро получить результаты для скорого успешного выполнения оценки промышленной ценности при обогащении, продаже и для других видов оценки.

5. Пробы

- 5.1. Проба должна представлять собой материал, растертый так, чтобы пройти ячейки фильтра № 60 (250µм), и тщательно перемешанный в соответствии с методом D 2013 или методикой D 346.

ПРИМЕЧАНИЕ 3 – Выполнение положений о точности раздела 18 может оказаться затруднительным, если уголь с высоким содержанием минеральных веществ растолчен так, чтобы пройти фильтр с ячейками 60 меш. Когда рекомендуемая точность выполнения анализа не может быть достигнута, рекомендуется, чтобы уголь был бы размельчен, чтобы пройти через сетчатый фильтр № 100 (150-µм). Более мелкий размер частиц делает пробу более однородной.

- 5.2. Отдельная порция пробы для анализа должна быть исследована на содержание влаги в соответствии с методом исследования D 3173, с тем, чтобы можно было произвести расчеты, для масс, отличных от установленной массы.
- 5.3. Процедура для преобразования определенных значений содержания серы, полученных при анализе пробы, в другие массы, описаны в методиках D 3176 и D 3180.
- 5.4. Эталонное вещество (SRM), как например, SRM №№ 2682 по 2685-*Sulfur in Coal*⁴, которые состоят из четырех различных типов угля, которые были измельчены индивидуально для прохождения сетчатого фильтра № 60 меш, и упакованы в 50-г ампулы, или другие серийные эталонные типы угля с сертифицированным процентным содержанием серы, имеющиеся в наличии.

МЕТОД А – ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МЕТОД СЖИГАНИЯ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ ПРОЦЕДУРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ ПОСРЕДСТВОМ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ⁵

6. Оборудование

- 6.1. *Трубчатая печь* – Печь, допускающая нагревание от 150 до 175мм участка (горячей зоны) трубки горения (пп. 6.2) до температуры, как минимум, 1350⁰С. Как правило, такая печь нагревается электрическими приспособлениями такими как стержни сопротивления, провод сопротивления или молибденовыми десилицидными элементами. Конкретные размеры могут варьироваться в зависимости от заводской конструкции.

ПРИМЕЧАНИЕ 4 – Методики с использованием индукционной печи могут применяться при условии подтверждения их соответствия требованиям по точности, указанным в разделе 18.

- 6.2. *Трубка горения* – Трубка с приблизительным внутренним диаметром 28мм, толщиной стенок 3мм и длиной 750мм, выполненная из фарфора, циркона или муллита. Она должна быть газонепроницаема при рабочей температуре. Сжигание может осуществляться в трубке с коническим концом, которая герметично соединена с поглотителем газа при помощи жаропрочной трубки с газонепроницаемыми соединениями. Приемлемая конфигурация включает соединительную трубку с

⁴ Имеется в наличии в Офисе Эталонных Веществ, комната В314, Chemistry Bldg., National Bureau of Standards, DC 20234.

⁵ Основан на методе Мотта (Mott R.A.) и Вилкинсона (Wilkinson H.C.) «Определение содержания серы в угле и коксе посредством высокотемпературного метода Шеффилда (Sheffield)», *Fuel*, Fuel B, том 35, 1956г., стр.6. Данный метод разработан для быстрого определения содержания серы в угле и коксе. Он не может быть применен к плотным фракциям угля и кокса, которые рекомендуется обрабатывать хлорированными углеводородами, из-за потенциально высокой кислотности горючих газов.

коническим концом, подсоединенную напрямую с коленчатым патрубком фритованного барботера газа или со стандартным 10/30 притертым коническим соединением, которое прикреплено к правому угловому колену из жаропрочного стекла. Температура на коническом конце трубки должна сохраняться достаточно высокой, чтобы предотвратить конденсацию в самой трубке.

- 6.2.1. В качестве альтернативы можно использовать жаропрочную тугоплавкую трубку (если имеется в наличии). Такая трубка требует использование кварцевого переходника с раструбным концом, который прилегает к трубке горения изнутри и служит для отвода газов.
- 6.3. *Расходомер* – служит для измерения скорости потока кислорода до 2.0л/мин.
- 6.4. *Лодочки для сжигания пробы* – лодочки должны быть изготовлены из несодержащего железа материала и иметь соответствующий размер, подходящий к размерам используемого измерительного прибора.
- 6.5. *Устройство для подачи лодочки* – стержень из жаропрочного материала с изогнутым или кольцеобразным концом, чтобы помещать и извлекать лодочки из трубки горения.
 - 6.5.1. Если устройство для подачи лодочки остается в трубке горения, пока лодочка установлена в горячую зону, необходимо пропустить устройство подачи через тройник, который прикреплен на резиновом стопоре на входном отверстии трубки горения. Открытый конец тройника уплотнен резиновым стопором, чтобы разрешить движение устройства подачи и предотвратить утечку кислорода, который поступает в боковое ответвление тройника. Резиновый стопор или трубку следует часто проверять во избежание утечки.
- 6.6. *Газовый поглотитель или сосуд анализатора для титрования* – Узкий сосуд с таким диаметром, чтобы конец трубки, из которого газ поступает внутрь сосуда, был погружен на глубину не менее 90мм, в тот момент, когда 200мл раствора перекиси добавляется в сосуд (пп.7.1).
 - 6.6.1. В качестве альтернативы для поглощения газа можно использовать флаконы с объемом 125мл с фриттованными дисками. Флаконы должны иметь такой диаметр, чтобы фриттованный конец был покрыт раствором перекиси до глубины не менее 50мм. Пористость конца из фритованного стекла должна быть от 15 до 40μм. Флаконы прикреплены в ряд на выходном конце трубки горения.

- 6.7. *Агрегат для очистки газа* – может быть использован агрегат, сконструированный для использования с указанными измерительными приборами, или сифонная трубка, наполненная натровым асбестом. См. конфигурацию на рис. 1.
- 6.8. *Источник вакуума* – источник вакуума необходим, если для транспортировки газов и продуктов горения через систему используется отрицательное давление.
- 6.9. *Баллон для регулировки вакуума*, содержащий ртуть с трубкой, имеющей открытый конец, погруженный в ртуть; используется с вакуумным источником.
- 6.10. *Кварцевый переходник* – 300мм длиной и внешним диаметром 8мм с раструбом на одном конце, достигающим до диаметра 26мм. Должен использоваться с прямой жаропрочной трубкой горения.
- 6.11. *Другие конфигурации аппарата* – Имеются в наличии укомплектованные серийные сборные установки анализатора серы, сконструированные для выполнения функций, подобным данному методу исследования, и с автоматическими возможностями для выполнения анализа серы в более быстром режиме. Эти приборы должны иметь размеры трубки горения и аппарата очистки кислорода, который слегка отличается от подобных аппаратов, описанных в данном методе, но они являются пригодными, при условии достижения эквивалентных значений в пределах положения по точности, указанного в разделе 18. (см. рис. 2 и рис.3.)

7. Реагенты

- 7.1. *Чистота реагентов* – Во всех исследованиях должны использоваться химические препараты реагентного класса. Если иначе не указано, то подразумевается, что все реагенты соответствуют спецификациям Комитета по Существующим Реагентам Американского Химического Общества, которое располагает такими спецификациями⁶. Другие классы могут использоваться при условии, что они имеют подтверждение достаточно высокого класса чистоты, чтобы разрешить их использование без лицензирования погрешности определения.
- 7.2. *Чистота воды* – Если иначе не указано, то все ссылки на воду подразумевают реагентную воду, типа IV, соответствующую спецификации D 1193.

⁶ *Химические вещества реагентного класса, Спецификации Американского Химического Общества*, American Chemical Society, Washington, DC. За рекомендациями по исследованию реагентов, не перечисленных Американским Химическим Обществом, См. «*Эталоны Лабораторных Химических Веществ*», BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., и «*Фармакопея США и Национальная Рецептатура*», U.S. Pharmacopeial Convention, Inc., (USPC), Rockville, MD.

- 7.3. Оксид алюминия (Al_2O_3) – Тонко диспергированный и высушенный при температуре $1350^{\circ}C$.
- 7.4. Раствор перекиси водорода (H_2O_2) – Один объемный процент (50мл 30% H_2O_2 с 1450мл воды). pH доводится (с использованием NaOH или H_2SO_4 соответственно) до значения pH, которое используется для конечной точки титрования. Раствор следует выбрасывать через два – три дня.
- 7.5. Индикатор – Рекомендуются индикаторы, которые изменяют цвет (в конечной точке титрования) между 4 и 5 pH, но ни в коем случае pH не должно превышать 7. Для обеспечения надлежащего определения конечной точки необходимо соответствующее освещение и перемешивание. Разрешается использовать индикаторы по выбору или использовать pH-метр (примечание 5). Указания по приготовлению двух пригодных смешанных индикаторов следующие:
- 7.5.1. Смешайте одну часть раствора красного метила (растворите 0.125г в 60мл этанола и разбавьте до 10мл водой) с тремя частями раствора зеленого бромкрезола (растворите 0.083г в 20мл этанола и разбавьте до 100мл водой). Выбрасывайте смешанный раствор через неделю.
- 7.5.2. Смешайте равные объемы раствора красного метила (растворите 0.125г в 60мл этанола и разбавьте до 100мл водой) и раствора синего метила (растворите 0.083г в 100мл этанола и храните в темном стеклянном флаконе). Выбрасывайте смешанный раствор через неделю.

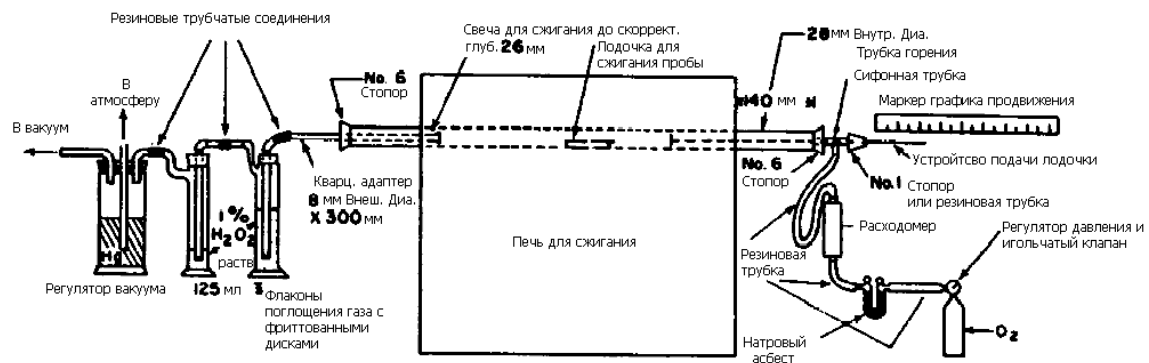


Рис. 1 Аппарат для определения серы с использованием кислотно-щелочного титрования

ПРИМЕЧАНИЕ 5 – Несмотря на то, что дано описание двух индикаторов конечной точки или метод с использованием pH-метра, считается, что применение pH-метра дает более точное определение конечной точки процесса титрования и более воспроизводимые результаты.

- 7.6. Натровый асбест (Soda-Asbestos) – от 8 до 20 меш, если используется сифонная трубка.

7.7. *Гидроксид натрия, эталонный раствор, 0.05N* – Растворите 2.05г гидроксида натрия (NaOH) в воде и разбавьте до 1л. стандартизируйте по первичному эталону.

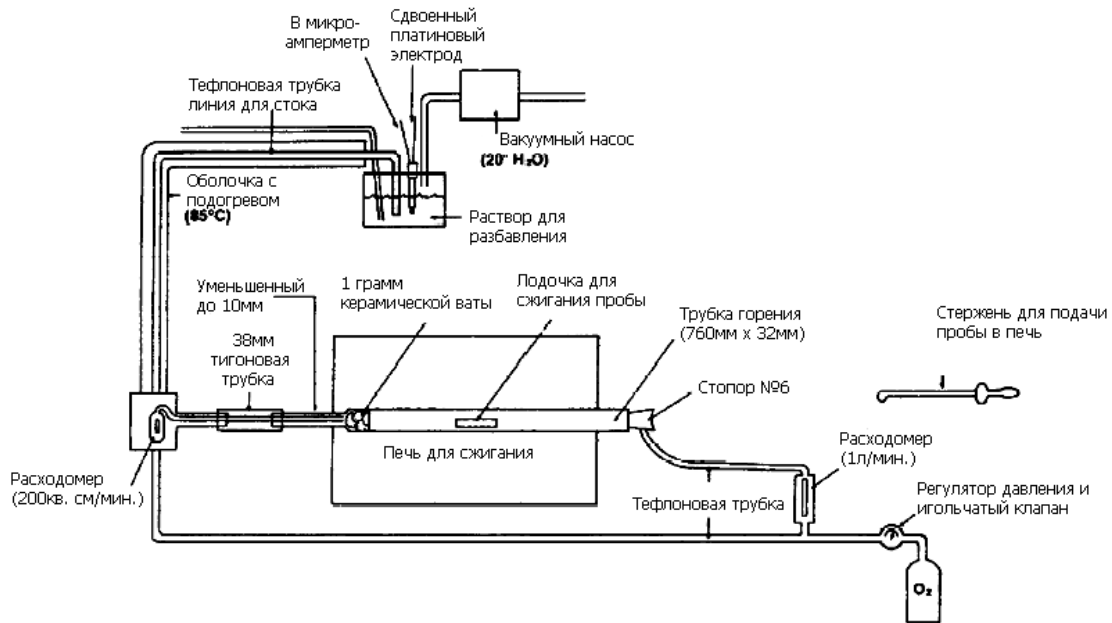


Рис. 2 Аппарат для определения содержания серы посредством метода йодометрического обнаружения

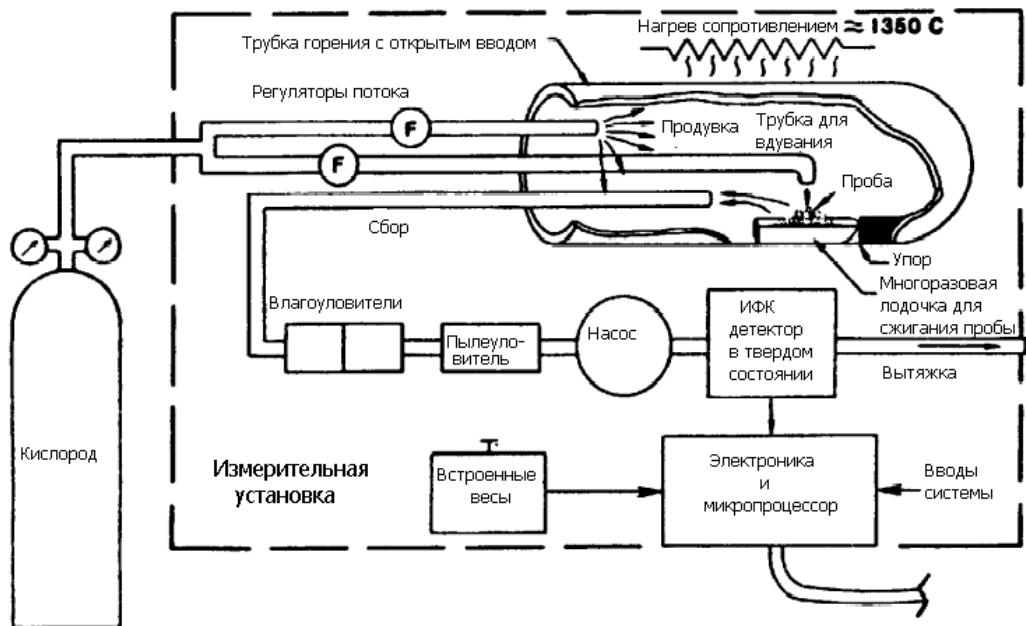


Рис.3 Аппарат для определения содержания серы методом инфракрасного обнаружения

7.8. *Кислород, 99,5% чистоты* – Сжатый газ, содержащийся в баллоне, оборудованном соответствующим регулятором давления и иглычатым клапаном для контролирования потока газа. (**Предупреждение** – Чистый кислород сильно ускоряет процесс горения. Все регуляторы, линии и клапаны не должны содержать смазки или масла.)

8. Процедура

- 8.1. Соберите аппарат, как указано, следуя руководству производителя прибора. В качестве альтернативы, можно собрать аппарат, показанный на рис. 1, за исключением того, что не соединяйте в начале резиновую трубку от источника кислорода с сифонной трубкой, наполненной натровым асбестом.
- 8.2. *Калибровка* – Анализаторы серы должны быть калиброваны как минимум раз в день в период их использования, следуя процедуре анализа, изложенной в разделе 8, с использованием эталонов угля или кокса (пп.5.4), имеющих значение содержания серы в диапазоне анализируемых проб. Коэффициент извлечения (F) или калибровочная кривая должны быть определены, и соответственно использоваться в каждом расчете.

$$F = \frac{\text{Фактическая сера в эталоне, сухая масса}}{\text{Проанализированная сера в эталоне, сухая масса}} \quad (1)$$

- 8.3. *Регулировка печи* – Поднимите температуру печи, как минимум, до 1350⁰С. Повышайте температуру медленно, допуская повышение в течении приблизительно 3-4 часов заблаговременно и оставив достаточно времени для стабилизации температуры. Удостоверьтесь, что вы следуете руководству производителя при повышении температуры печи, принимая все меры предосторожности для защиты нагреваемых элементов от преждевременного износа и термоудара.
- 8.4. *Подготовка сосуда для титрования* – Наполните сосуд для титрования в соответствии с руководством производителя приблизительно 200мл поглощающей газ жидкостью (перекисью водорода) (пп.7.4). Посредством добавления серной кислоты доведите рН раствора до такого значения, чтобы он был определенно кислым. Если используются химические индикаторы (вместо рН-метра), то добавьте шесть капель индикатора, и затем очень малое количество (по требованию) разбавленного гидроксида натрия (NaOH) для достижения цвета конечной точки, которая будет получена при анализе серы.
- 8.4.1. Если используется аппарат с двумя флаконами для поглощения газа, добавьте 100мл 1% H₂O₂ (пп.7.4) во флаконы так, чтобы не менее 50мм фритованного диска в первом флаконе было покрыто реактивом.
- 8.5. *Поток кислорода* – Соедините систему подачи кислорода и доведите скорость потока кислорода приблизительно до 2л/мин., при этом турбулизатор кислорода должен быть вставлен во входной конец трубки горения. Следуйте руководству производителя. Скорость потока при температуре 1350⁰С должна быть достаточной, чтобы предотвратить формирование оксидов

азота. Кислород следует пропускать через трубку горения не менее чем в течение минуты до начала подачи пробы. Проверьте систему на герметичность.

- 8.5.1. Если используется вакуумный источник, прогоняйте воздух через аппарат со скоростью как минимум 350мл/мин., затем подсоедините систему подачи кислорода к сифонной трубке и отрегулируйте поток кислорода до 300мл/мин. Скорость потока регулируется посредством изменения глубины проникновения в ртуть, находящуюся в открытой стеклянной трубке на баллоне регулировки вакуума. Предварительная регулировка до 350мл/мин. воздуха обеспечивает то, что соединения на выходном конце трубки горения находятся под слегка пониженным внутренним давлением и, что не произойдет утечки продуктов горения.

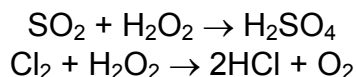
ПРИМЕЧАНИЕ 6 – Необходимо установить газонепроницаемую цепь устройств сжигания с соответствующим потоком (приблизительно 300мл/мин.) чистого, свободного от кислоты кислорода до начала проведения анализов проб в оборудовании. Эту операцию лучше всего выполнять в то время, когда высокотемпературная трубчатая печь доведена до своей рабочей температуры 1350°C. Требуемый поток газа может быть установлен при помощи пониженного внутреннего давления, или, если производитель указал (или по предпочтению лаборанта), этот требуемый поток может быть получен с использованием агрегата (цепи устройств) положительного давления, работающего под давлением, немного превышающим атмосферное, с целью получения требуемой скорости потока кислорода. В любом случае рекомендуется следовать руководству производителя оборудования, что также относится к добавлению достаточного количества поглощающей газ жидкости, и к сборке аппарата.

- 8.6. *Объем пробы для анализа* – Взвесьте 0.5г пробы для анализа с точностью до 0.25мг (для угля, содержащего до 4.0% серы), и с точностью до 0.1мг пробы для анализа (для угля, содержащего более чем 4.0% серы). Равномерно распределите пробу в лодочке для сжигания.
 - 8.6.1. Можно использовать тонкий слой Al_2O_3 для того, чтобы обложить лодочку для сжигания и покрыть пробу с целью обеспечения полного сжигания и понижения распыления или потери пробы.
- 8.7. *Сжигание пробы* – Удалите турбулизатор кислорода или резиновый стопор или и то и другое из трубки горения и поместите наполненную пробой лодочку во входной конец трубки горения приблизительно на 270мм от центра горячей зоны трубки горения. Закройте трубку горения поместив на место турбулизатор кислорода или резиновый стопор или и то и другое, и, если необходимо, повторно отрегулируйте поток кислорода. Оставьте лодочку в этом положении на 1-3 мин., пока летучие вещества не будут удалены, что также исключит «сжигание» и осаждение сажи в правом угловом изгибе. Удалите турбулизатор кислорода или резиновый стопор, и медленно передвиньте лодочку с пробой

вперед, пока лодочка не окажется в центре горячей зоны. Рекомендуемый график продвижения для обеспечения медленной скорости нагревания – это приблизительно 30мм в начале каждой минуты в течении 6 минут. Проверьте, что вы вытащили устройство для подачи лодочки из горячей зоны, и вставьте на место турбулизатор или стопор после каждого продвижения. Подождите пока проба сгорит в горячей зоне (приблизительно 3-4 мин.) и вся сера окислится до диоксида серы (SO₂) (сернистого ангидрида) или триоксида серы (SO₃). Время полного сжигания пробы составляет не более 14-15 мин. Эта программа нагревания должна быть установлена для всех типов угля. Там, где она укорочена для отдельных видов угля или в соответствии с руководством производителя конкретного анализатора серы, результаты следует проверять по результатам, полученным при использовании более длительного графика нагрева.

8.7.1. Если используется резиновый стопор с тройником (пп. 6.5.1), то резиновый стопор должен оставаться в конце трубки горения, а устройство для подачи лодочки должно допускать продвижение в печь через тройник. См. рис.1.

8.8. *Титрование* – Газы, образующиеся при горении, выводятся из трубки горения через выходной конец и растворяются в перекиси водорода во флаконах поглощения газа или в сосуде для титрования анализатора, с формированием разбавленной серной кислоты. Титрируйте содержимое этого сосуда с 0.05N раствором гидроксида натрия (пп.7.7), промойте сосуд для титрования и входные трубки в соответствии с руководством производителя. Общая кислотность, вследствие присутствия оксидов серы и хлора, дается в соответствии со следующими реакциями:



8.8.1. Если содержимое флаконов поглощения газа должно быть перелито в подходящую колбу для титрования, обеспечьте промывку флаконов и входной трубки или кварцевого переходника водой (пп.7.2) и добавьте эти смывы и пять-шесть капель индикатора в колбу для титрования до начала титрования с раствором 0.05N NaOH (пп.7.7).

8.8.2. Высокотемпературные анализаторы серы с возможностью сжигания пробы и кислотно-щелочного титрования могут быть сконструированы так, чтобы обеспечить показания бюретки непосредственно в процентном содержании серы для пробы угля, но все равно обязательно надо вносить поправку на кислотность, вызванную присутствием в пробе хлора, используя методы исследования D 2361 или D 4208.

ПРИМЕЧАНИЕ 7 – Часто *никакой* поправки на присутствие хлора в пробе не вносится, или процентное значение (найденное в виде относительно неизменного значения, основанного на предварительном знании анализируемого угля) отнимается из определенного процентного значения серы. Этот метод может быть приемлем для типов угля с известным содержанием хлора. Тем не менее, при проведении работы, требующей высочайшей точности, процент присутствующего в пробе хлора должен быть определен аналитически, а поправка на его присутствие вносится посредством вычитания равноценного значения из величины, эквивалентной общей кислотности, определенной при титровании на анализ серы.

9. Расчеты

- 9.1. Некоторые анализаторы серы сконструированы, чтобы давать показания бюретки в процентах серы, если титрант доведен и стандартизирован точно до $0.05N$, а вес пробы составляет точно 0.500г . После того, как наблюдаемый процент серы был доведен с использованием коэффициента извлечения или калибровочной кривой, его необходимо скорректировать с учетом хлора, используя следующий расчет:

$$S_c = 1.603(S_b / 1.603 \times F - Cl, \% / 3.546) \quad (2)$$

где:

S_c = сера с поправкой на хлор (как определено), %;

S_b = сера по показаниям бюретки, %;

F = коэффициент извлечения или коэффициент, взятый для анализатора по калибровочной кривой;

$Cl, \%$ = хлор в пробе (как определено), %.

- 9.2. При работе с анализаторами, которые сконструированы, чтобы давать показания бюретки в процентах серы, но где нормальность титранта или вес пробы может отличаться от предписанного, надо использовать следующий расчет:

$$S_c = 1.603 [(S_b \times N_1 \times F \times 10) - Cl, \% / 3.546] / W \quad (3)$$

где:

S_c = сера с поправкой на хлор (как определено), %;

S_b = сера по показаниям бюретки, %;

N_1 = нормальность гидроксида натрия;

F = коэффициент извлечения или коэффициент, взятый для анализатора по калибровочной кривой;

$Cl, \%$ = хлор в пробе (как определено), %;

W = вес пробы, г.

- 9.3. Когда используются анализаторы серы, которые предусматривают показания бюретки в миллилитрах титранта, то будет применяться следующий расчет:

$$S_c = 1.603 \left[(V_1 \times N_1 \times F) - Cl, \% / 3.546 \right] / W \quad (4)$$

где:

S_c = сера с поправкой на хлор (как определено), %;

S_b = сера по показаниям бюретки, %;

V_1 = гидроксид натрия, мл;

N_1 = нормальность гидроксида натрия;

F = коэффициент извлечения или коэффициент, взятый для анализатора по калибровочной кривой;

$Cl, \%$ = хлор в пробе (как определено), %;

W = вес пробы, г.

МЕТОД В – ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МЕТОД СЖИГАНИЯ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ ПРОЦЕДУРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ ПОСРЕДСТВОМ ЙОДОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

10. Оборудование

10.1. *Аналитическое оборудование* – Сконструированное для автоматического выполнения процедуры, описанной в пп. 3.2.

ПРИМЕЧАНИЕ 8 – Рекомендуется, чтобы аналитическое оборудование представляло собой автоматический анализатор серы. В противном случае, применяйте ограничения, данные в примечании 3 для неавтоматических систем.

10.2. *Трубчатая печь* – См. пп.6.1.

10.3. *Трубка горения* – Трубка, выполненная из фарфора, циркона или муллита, с приблизительным внутренним диаметром 27мм, внешним диаметром 33мм и длиной 750мм, и с последним участком 23мм, использованным для выходного конца, уменьшенного до внешнего диаметра 10мм и внутреннего – 5мм для обеспечения отвода и сбора газов в сосуде для титрования.

10.4. *Лодочки для сжигания пробы* – См. пп.6.4.

10.5. *Устройство для подачи лодочки* – См. пп.6.5.

11. Реагенты

11.1. *Чистота реагентов* – См. пп.7.1.

11.2. *Чистота воды* – См. пп.7.2.

11.3. *Титрант йода* – Растворите 2.5г йода в 280мл пиридина. Хорошо перемешайте и убедитесь, что йод растворился. Добавьте 700мл метанола и 20мл воды.(См. примечание 9.)

- 11.4. *Разбавитель* – Смешайте 280мл пиридина с 700мл метанола и 20мл воды. Хорошо перемешайте.

ПРИМЕЧАНИЕ 9 – Можно использовать другие рецепты, при условии, что они демонстрируют получение равноценных результатов относительно погрешности и точности.

- 11.5. *Кислород* – См. 7.8.

12. Процедура

12.1. Подготовка прибора:

- 12.1.1. Соберите аналитический аппарат в соответствии с руководством производителя. Тщательно проверьте все соединения на герметичность во избежание утечки.

- 12.1.2. Установите температуру печи на 1350⁰С.

- 12.1.3. Установите скорость потока кислорода в соответствии с руководством производителя оборудования.

- 12.1.4. Поместите приблизительно 150мг пробы угля в лодочку и расположите ее на участке печи с температурой 1350⁰С. Лодочка с пробой должна оставаться в границах зоны нагрева не менее 2 мин., или до тех пор, пока проба не будет полностью сожжена. Это действие послужит подготовке аппарата к функционированию.

12.2. Калибровка:

- 12.2.1. Выберите эталонное вещество (SRM), как указано в пп. 5.4., значение содержания серы которого находится в диапазоне анализируемых проб. Взвесьте около 150мг предварительно высушенного эталона угля и запишите вес с точностью до 0.1мг.

- 12.2.2. Введите данные по весу и содержанию серы в эталонном веществе в память анализатора.

- 12.2.3. Поместите пробу SMR на участок печи с температурой 1350⁰С.

- 12.2.4. После того, как конечная точка будет достигнута, но не менее, чем через 2 мин. запишите коэффициент титранта в виде миллиграммов серы на миллилитр титранта (мгS/мл). если анализатор не имеет интегрированного компьютера, то запишите объем использованного титранта и рассчитайте коэффициент титранта, как указано в пп. 13.1.

- 12.2.5. Извлеките лодочку с пробой и повторите этапы 12.2.1 – 12.2.4 еще два раза.

12.2.6. Если анализатор не выводит автоматически среднее значение коэффициентов титранта, полученных на этапе калибровки и не вводит значение в микропроцессор, то выполните это действие вручную. Успешная калибровка должна давать коэффициенты титранта в пределах погрешности между коэффициентами 0.01 мгS/мл.

12.3. Процедура анализа:

12.3.1. Используйте прибор, который был подготовлен и калиброван в соответствии с пп. 12.1. и 12.2.

12.3.2. Взвесьте с точностью до 0.1мг приблизительно 150мг пробы угля для анализа в лодочке.

12.3.3. Введите вес пробы в память анализатора серы.

12.3.4. Поместите пробу угля на участок печи с температурой 1350⁰С.

12.3.5. После того, как конечная точка будет достигнута (но не менее, чем через 2мин.), запишите концентрацию серы в пробе. Если анализатор не имеет интегрированного компьютера, запишите объем использованного титранта и рассчитайте концентрацию серы, как указано в пп. 13.2.

13. Расчеты

13.1. При работе с анализаторами, которые не рассчитывают коэффициент титранта автоматически, необходимо использовать следующий расчет:

$$T = S_s \times W / 100 \times V_t \quad (5)$$

где:

T = коэффициент титранта, мг серы/мл;

S_s = концентрация серы в эталоне, сухая масса;

W = вес эталона, мг;

V_t = объем титранта, мл.

13.2. При работе с анализаторами, которые не рассчитывают процент серы в анализируемой пробе автоматически, необходимо использовать следующий расчет:

$$S = 100(T \times V_t) / W \quad (6)$$

где:

S = процент серы, (как определено);

T = коэффициент титранта (см. пп.13.1);

V_t = объем титранта, мл

W = вес пробы, мг.

МЕТОД С – ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МЕТОД СЖИГАНИЯ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ ПРОЦЕДУРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ ПОСРЕДСТВОМ ПОГЛОЩЕНИЯ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

14. Оборудование

14.1. *Измерительный прибор* – Оборудованный для автоматического сжигания пробы, как описано в пп.3.3. (См. примечание 8.)

14.2. *Трубчатая печь* – См пп.6.1.

14.3. *Трубка горения* – Трубка, выполненная из фарфора, циркона или муллита с устройствами, обеспечивающими прохождение газов, полученных при сжигании через инфракрасный элемент.

14.4. *Лодочки для сжигания пробы* – См. пп.6.4.

14.5. *Устройство для подачи лодочки* – См. пп.6.5.

15. Реагенты

15.1. *Чистота реагентов* – См. пп.7.1.

15.2. *Перхлорат магния* – (**Предупреждение** – перхлорат магния – это сильный окислитель. Не пробуйте восстанавливать абсорбент. Не допускайте контакта с органическими веществами или восстановителями).

15.3. *Кислород* – См. пп.7.8.

15.4. *Эталонное вещество (SRM)* – Должны использоваться эталонные вещества, как например, SRM №№ 2682 по 2685-Sulfur in Coal^A, типы эталонного угля или калибровочные реактивы с сертифицированными значениями содержания серы в сухой массе. Материалы должны поставляться или контролироваться международными признанными организациями по сертификации, такими как Национальный Институт Стандартов и Технологий.

15.4.1. Все эталонные вещества, эталонные типы угля или калибровочные реактивы должны иметь значения погрешности меньше или равные методу повторяемости (случайной погрешности). Такие эталонные вещества, эталонные типы угля или калибровочные реактивы должны быть стабильны в отношении содержания влаги, и быть измельченными так, чтобы 100% пройти через стандартный сетчатый фильтр 0.250мм (№60) США. Эталонные вещества, типы эталонного угля или

калибровочные реактивы должны быть тщательно перемешаны перед каждым использованием.

16. Процедура

16.1. *Подготовка прибора* – Проводите повторные проверки работы системы в соответствии с руководством производителя оборудования.

16.1.1. *Калибровка весов* – Калибруйте внутренние весы в соответствие с руководством производителя оборудования.

16.2. *Калибровка инфракрасной системы обнаружения* – Выберите эталонное вещество (SRM), типы эталонного угля или калибровочные реактивы с известными значениями концентрации серы (сухой массы) в диапазоне анализируемых проб. При проведении начальной калибровки или периодической поверки линейности прибора рекомендуется использовать не менее трех таких эталонных веществ (SRM), типов эталонного угля или калибровочных реактивов для каждого диапазона исследуемых значений серы. При выполнении одноточечной калибровки (примечание 10) для калибровки следует использовать SRM, эталонный уголь или калибровочный реактив с максимальным значением концентрации серы для предполагаемого диапазона. Два других SRM, типов эталонного угля или калибровочные реактивы рекомендуется, чтобы они присутствовали в низкой и средней концентрации предполагаемого диапазона. При выполнении многоточечной калибровки рекомендуется, чтобы два SRM, типы эталонного угля или калибровочные реактивы ограничивали (максимальная и минимальная концентрация серы) диапазон исследуемых значений серы при третьем веществе, имеющим значение, попадающее в границы данного диапазона. Все полученные результаты должны быть в пределах допустимых ограничений для SRM (эталонные вещества), типов эталонного угля или калибровочных реактивов. Журналы всех калибровок должны вестись в соответствие с инструкцией D 4621.

16.2.1. Все эталонные вещества (SRM), типы эталонного угля или калибровочные реактивы, использованные для калибровки прибора, должны соответствовать положениям пп. 15.4. (**Предупреждение** – Указанная проблема с линейностью прибора во время калибровки может проистекать от загрязнения эталонных веществ (SRM), типов эталонного угля или калибровочных реактивов, происходящим по мере того как контейнер опустошается. В связи с этим рекомендуется применять крайние меры предосторожности при перемешивании эталонных веществ (SRM), типов эталонного угля или калибровочных реактивов до извлечения пробы из контейнера, и эти вещества должны выбраковываться (выбрасываться), когда в контейнере остается менее 5г.

ПРИМЕЧАНИЕ 10 – При выполнении одноточечной калибровки методика калибровки прибора с использованием SRM, типов эталонного угля или калибровочных реактивов с соответствующими максимальными значениями содержания серы для ожидаемого диапазона используют оптимальный линейный диапазон, имеющийся для калибровки. Одноточечная калибровка максимально линейна от точки калибровки до нуля.

16.2.2. *Процедура калибровки* – До проведения калибровки системы проведите как минимум два определения, чтобы подготовить оборудование. Определенное значение содержания серы эталонного вещества (SRM), эталонного угля или калибровочного реактива, использованного для калибровки прибора, должно быть предварительно рассчитано по сертифицированному значению сухой массы серы и остаточной влажности, определенной с использованием одного из методов D 3173 или D 5142. В качестве альтернативы, количество SRM, эталонного угля или калибровочного реактива, предназначенного для использования на протяжении стандартного периода работы (примечание 11) может быть высушено с применением одного из методов – D 3173 или D 5142, и в этом случае будет использоваться значение сухой массы серы. Высушенный материал следует хранить в эксикаторе, а любой остаток, после окончания стандартного периода работы следует выбраковывать. Взвесьте пять проб эталонного вещества (SRM), эталонного угля или калибровочного реактива (примечание 12), выбранного представлять диапазон исследуемых значений серы. Следуйте процедуре калибровки, рекомендованной производителем оборудования. Для поверки калибровочной кривой, используйте эталонные вещества (SRMs), эталонные типы угля или калибровочные реактивы, которые ограничивают диапазон исследуемых значений. Все полученные результаты должны быть в пределах допустимых ограничений для эталонных веществ (SRMs), типов эталонного угля или калибровочных реактивов. Журналы всех калибровок должны вестись в соответствии с инструкцией D 4621.

ПРИМЕЧАНИЕ 11 – За стандартный период работы обычно берется смена, продолжительностью 8 часов. Высушенные эталонные вещества (SRMs), типы эталонного угля или калибровочные реактивы не должны храниться для использования в целях проведения калибровки прибора более одного дня. (**Предупреждение** – Предварительно высушенный материал следует повторно высушивать, так как окисление происходит быстро.)

ПРИМЕЧАНИЕ 12 – Взвешивайте вещества с точностью до 0.1мг. Поскольку содержание серы в эталонных веществах (SRMs), типах эталонного угля или калибровочных реактивах ограничивает (верхний и нижний пределы) диапазон определяемых значений серы в пробах, масса эталонного вещества, типов эталонного угля или калибровочных реактивов, использованных при калибровке, и проб, подлежащих анализу, должна быть приблизительно одинаковой с тем, чтобы оба вещества генерировали приблизительно одинаковую степень поглощения в элементе инфракрасного излучения (от 60 до 70%).

16.2.3. *Периодическая поверка калибровки* – Периодически проверяйте стабильность работы прибора и его калибровку посредством анализа порций эталонного вещества (SRM), эталонного угля или калибровочного реактива, использованного для калибровки прибора. Значение, определенное для этого материала, когда он используется в качестве неизвестной пробы, должно быть в пределах сертифицированного значения плюс-минус установленные предельные значения погрешности для данного материала. Если критерии успешной поверки калибровки, в соответствии с методом исследования D 4621, не выполняются, то процедура калибровки, указанная в пп. 16.2.1 должна быть повторена, а анализы проб, проанализированных с момента последней успешной поверки должны быть повторены.

16.3. *Процедура анализа* – Стабилизируйте и калибруйте анализатор (см. пп. 16.2).

16.3.1. Поднимите температуру печи, как то рекомендовано производителем оборудования, как минимум, до 1350⁰С. Взвесьте пробы (примечание 12). Равномерно распределите пробу в лодочке для сжигания и используйте устройство подачи лодочки для помещения пробы в печь не менее, чем на 2 мин. (примечание 13), или пока проба не будет полностью сожжена.

ПРИМЕЧАНИЕ 13 – Аналитический цикл должен начинаться автоматически, как только сера будет обнаружена.

16.3.2. Когда анализ завершается, прибор должен указать значение концентрации серы. См. рекомендованную производителем оборудования процедуру.

17. Отчет

17.1. Значение процентного содержания серы, полученное с использованием любого из описанных методов, определяется по массе.

17.2. Результаты анализа на содержание серы могут быть зарегистрированы для любого количества масс, отличающихся друг от друга способом трактовки влажности.

17.3. Используйте процент влажности в пробе, проходящей сетчатый фильтр № 60 (250-µм), для расчета результатов анализов проб по сухой массе.

17.4. Процедуры для преобразования значения, полученного при анализе проб, в другие массы описываются в методиках D 3176 и D 3180.

18. Точность и систематическая погрешность

18.1. Эти эмпирические методы сильно зависят от калибровки оборудования, приближенности эталонов к пробам по процентному содержанию серы, хлора, железа и т.д.

18.2. *Положение по точности высокотемпературного метода сжигания, включающего процедуры определения содержания серы посредством кислотно-основного титрования* – относительная погрешность данного метода при определении общей серы охватывает диапазон концентрации от 0.5 до 6.0%.

18.2.1. *Повторяемость (случайная погрешность)* – Разница в абсолютной величине между двумя последовательными результатами исследования, проведенного на одной и той же пробе в мягкой массе 60 меш, в одной и той же лаборатории, одним и тем же лаборантом, с использованием одного и того же оборудования, не должна превышать интервал повторяемости $I(r)$ более чем на 5% такой пары значений (95% уровень достоверности). Когда обнаруживается, что данная разница превысила интервал повторяемости, то под сомнение ставится один или оба результата исследования. Интервал повторяемости может быть рассчитан с использованием следующего уравнения:

$$I(r) = 0.06 + 0.03\bar{x} \quad (7)$$

где \bar{x} - это среднее значение двух результатов исследования.

ПРИМЕЧАНИЕ 14 – Данное уравнение применяется к относительному разбросу измерений, который выражается как процент, и выводится по статистической оценке результатов анализов, полученных при проведении совместных исследований по круговой системе. Например: результаты повторных анализов на общую серу дают значение 1.52 и 1.57%. Среднее значение концентрации серы результата повторного анализа составляет 1.55%, а рассчитанная повторяемость $I(r)$ - 0.11. Разница между этими двумя значениями концентрации серы составляет 0.05 и не превышает $I(r) = 0.11$, следовательно, эти два значения допустимы при уровне достоверности 95%.

18.2.2. *Воспроизводимость* – Разница в абсолютной величине между средними значениями результатов повторных определений, проведенных в разных лабораториях на представительных пробах в мягкой массе 60 меш, приготовленных из одной валовой пробы после последней стадии восстановления, не должна превышать интервал воспроизводимости $I(R)$ более чем на 5% такой пары значений (95% уровень достоверности). Когда обнаруживается, что данная разница превысила интервал воспроизводимости, то под сомнение ставится один или оба результата исследования. Интервал воспроизводимости может быть рассчитан с использованием следующего уравнения:

$$I(R) = 0.03 + 0.11\bar{x} \quad (8)$$

где \bar{x} - это среднее значение двух результатов межлабораторного исследования.

ПРИМЕЧАНИЕ 15 – Данное уравнение применяется к относительному разбросу измерений, который выражается как процент, и выводится по статистической оценке результатов анализов, полученных при проведении совместных исследований по круговой системе. Например: результаты повторных анализов на общую серу дают значение 3.81%, а значение 4.00% было получено в другой лаборатории. Среднее значение межлабораторных результатов значений концентрации серы составляет 3.91%, а рассчитанный интервал $I(R)$ - 0.46%, разница между значениями, полученными в разных лабораториях составляет 0.19%. Так как это значение меньше интервала $I(R)$, то эти два значения допустимы при уровне достоверности 95%.

18.3. *Положение по точности высокотемпературного метода сжигания, включающего процедуры определения содержания серы посредством йодометрического титрования* – относительная погрешность данного метода при определении общей серы охватывает диапазон концентрации от 0.5 до 6.0%.

18.3.1. *Повторяемость (случайная погрешность)* – Разница в абсолютной величине между двумя последовательными результатами исследования, проведенного на одной и той же пробе в мягкой массе 60 меш, в одной и той же лаборатории, одним и тем же лаборантом, с использованием одного и того же оборудования, не должна превышать интервал повторяемости $I(r)$ более чем на 5% такой пары значений (95% уровень достоверности). Когда обнаруживается, что данная разница превысила интервал повторяемости, то под сомнение ставится один или оба результата исследования. Интервал повторяемости может быть рассчитан с использованием следующего уравнения:

$$I(r) = 0.08\bar{x} \quad (9)$$

где \bar{x} - это среднее значение двух результатов исследования.

ПРИМЕЧАНИЕ 16 – Данное уравнение применяется к относительному разбросу измерений, который выражается как процент, и выводится по статистической оценке результатов анализов, полученных при проведении совместных исследований по круговой системе. Например: результаты повторных анализов на общую серу дают значение 1.52 и 1.57%. Среднее значение концентрации серы результата повторного анализа составляет 1.55%, а рассчитанная повторяемость $I(r)$ - 0.12. Разница между этими двумя значениями концентрации серы составляет 0.05 и не превышает $I(r) = 0.12$, следовательно, эти два значения допустимы при уровне достоверности 95%.

18.3.2. *Воспроизводимость* – Разница в абсолютной величине между средними значениями результатов повторных определений, проведенных в разных лабораториях на представительных пробах в мягкой массе 60 меш, приготовленных из одной валовой пробы после последней стадии восстановления, не должна превышать интервал воспроизводимости $I(R)$ более чем на 5% такой пары значений (95% уровень достоверности).

Когда обнаруживается, что данная разница превысила интервал воспроизводимости, то под сомнение ставится один или оба результата исследования. Интервал воспроизводимости может быть рассчитан с использованием следующего уравнения:

$$I(R) = 0.08 + 0.09\bar{x} \quad (10)$$

где \bar{x} - это среднее значение двух результатов межлабораторного исследования.

ПРИМЕЧАНИЕ 17 – Данное уравнение применяется к относительному разбросу измерений, который выражается как процент, и выводится по статистической оценке результатов анализов, полученных при проведении совместных исследований по круговой системе. Например: результаты повторных анализов на общую серу дают значение 3.81%, а значение 4.00% было получено в другой лаборатории. Среднее значение межлабораторных результатов значений концентрации серы составляет 3.91%, а рассчитанный интервал $I(R)$ - 0.43%, разница между значениями, полученными в разных лабораториях составляет 0.19%. Так как это значение меньше интервала $I(R)$, то эти два значения допустимы при уровне достоверности 95%.

18.4. *Положение по точности высокотемпературного метода сжигания, включающего процедуры определения содержания серы посредством поглощения инфракрасного излучения:*

18.4.1. *Точность* – для проб 250 μ m (№60) – относительная погрешность данного метода при определении общей серы охватывает диапазон концентраций от 0.28 до 5.61%.

18.4.1.1. *Повторяемость (случайная погрешность)* – Разница в абсолютной величине между двумя последовательными результатами исследования, проведенного на одной и той же пробе, в одной и той же лаборатории, одним и тем же лаборантом, с использованием одного и того же оборудования, не должна превышать интервал повторяемости $I(r)$ (ограничение) более чем на 5% такой пары значений (95% уровень достоверности). Когда обнаруживается, что данная разница превысила интервал повторяемости (ограничение), то под сомнение ставится один или оба результата исследования. Интервал повторяемости по сухой массе может быть рассчитан с использованием следующего уравнения:

$$I(r) = 0.02 + 0.08\bar{x} \quad (11)$$

где \bar{x} - это среднее значение двух результатов исследования (см. примечание 18).

18.4.1.2. *Воспроизводимость* – Разница в абсолютной величине между средними значениями результатов повторных определений, проведенных в разных лабораториях на представительных пробах, приготовленных из одной валовой пробы после последней стадии восстановления, не должно превышать интервал воспроизводимости $I(R)$ (ограничение) более чем на

5% такой пары значений (95% уровень достоверности). Когда обнаруживается, что данная разница превысила интервал воспроизводимости (ограничение), то под сомнение ставится один или оба результата исследования. Интервал воспроизводимости может быть рассчитан по сухой массе с использованием следующего уравнения:

$$I(R) = 0.02 + 0.09\bar{x} \quad (12)$$

где \bar{x} - это среднее значение двух результатов исследования (см. примечание 18).

ПРИМЕЧАНИЕ 18 – Данные уравнения применяются к относительному разбросу измерений, который выражается как процент, и выводится по статистической оценке результатов анализов, полученных при проведении совместных исследований по круговой системе.

18.4.2. *Точность – для проб 2.63мм (№ 8) – относительная погрешность данного метода при определении общей серы охватывает диапазон концентрации от 0.2 до 3.0% для каменного угля, и от 0.3 до 1.6% для полубитуминозного и бурого угля (лигнита).*

18.4.2.1. *Повторяемость (случайная погрешность) – Разница в абсолютной величине между двумя последовательными результатами исследования, полученными в одной и той же лаборатории, одним и тем же лаборантом, с использованием одного и того же оборудования, проведенными с одним образцом для исследования на двух отдельных порциях угля для исследования 2.36мм (№8), полностью восстановленных до 250µм (№ 6) и приготовленных из одной и той же валовой пробы, не должна превышать интервал повторяемости более чем на 5% такой пары значений (95% уровень достоверности). Когда обнаруживается, что данная разница превысила интервал повторяемости (ограничение), то под сомнение ставится один или оба результата исследования. Интервал повторяемости для данного метода исследования следующий:*

Каменный уголь	0.05%
Полубитуминозный и бурый уголь	0.08%

18.4.2.2. *Воспроизводимость – Разница в абсолютной величине между результатами исследований, полученных в лабораториях и рассчитанных как среднее значение определений по отдельным образцам для исследования на двух отдельных полностью восстановленных до 250µм (№ 8) и приготовленных из одной и той же валовой пробы, не должна превышать интервал воспроизводимости более чем на 5% такой пары значений (95% уровень достоверности). Когда обнаруживается, что данная разница превысила интервал воспроизводимости (ограничение), то под сомнение ставится один или оба*

результата исследования. Интервал воспроизводимости для данного метода исследования следующий:

Каменный уголь	0.09%
Полубитуминозный и бурый уголь	0.13%

ПРИМЕЧАНИЕ 19 – Вспомогательные данные по углю 2.36мм (№8) задокументированы в центральных офисах ASTM и могут быть приобретены по запросу RR:D05 – 1015.

- 18.5. *Систематическая погрешность* – Систематическая погрешность исключается, если прибор калиброван надлежащим образом по сертифицированным эталонам. Соответствующая калибровка включает сравнение инструментальных результатов с сертифицированными значениями концентраций серы. Результаты исследования вышеназванных сертифицированных эталонов, превышающие или меньшие ожидаемых результатов анализа пробы, должны находиться в пределах уровней сертифицированной погрешности для всех эталонов по всему диапазону калибровки прибора.

Американское общество по исследованиям и материалам (American Society for Testing and Materials) не принимает ничью сторону в отношении действительности каких-либо патентных прав, отстаиваемых в связи с положениями, приведенными в настоящем стандарте. Пользователям настоящего стандарта однозначно заявляется, что определение действительности каких-либо такого рода патентных прав, и риск нарушения этих прав, является их исключительной ответственностью.

Настоящий стандарт в любой момент может быть пересмотрен ответственной технической комиссией, а также должен пересматриваться каждые пять лет, и если не был пересмотрен в указанный срок, то должен быть повторно одобрен или отозван. Ваши замечания и комментарии будут учтены при пересмотре настоящего стандарта или использоваться в дополнительных стандартах. Просим направлять их в адрес головного офиса ASTM. Ваши замечания будут всесторонне рассмотрены на собрании ответственной технической комиссии, на котором вы также можете присутствовать. Если вам кажется, что ваши замечания не были должным образом выслушаны, то вам следует довести ваше мнение до сведения комитета по стандартам ASTM, по адресу приведенному ниже:

На настоящий стандарт распространяются авторские права ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA19428-2959, United States, Индивидуальную копию (в единственном экземпляре или нескольких) настоящего стандарта можно получить, обратившись в ASTM по вышеуказанному адресу или по тел. 610-832-9585, либо по факсу 610-832-9555. E-mail service@astm.org или через интернет-страницу www.astm.org