

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

*На правах рукописи*

Голынец Ольга Станиславовна

**МЕТОДИЧЕСКОЕ И МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА, РТУТИ И ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА  
ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ УГЛЕЙ И ОТХОДОВ ИХ  
ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ**

Специальность 2.5.22 – «Управление качеством продукции.  
Стандартизация. Организация производства»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук, старший научный сотрудник,  
профессор кафедры БЭГП, руководитель НУИЛ «Физико-химии угля»  
Эпштейн Светлана Абрамовна

Москва – 2026

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 Современное состояние аналитического и метрологического обеспечения контроля качества и безопасности углей и продуктов их переработки .....	10
1.1 Требования к качеству и безопасности углей .....	10
1.2 Концентрация и формы нахождения потенциально опасных элементов в углях в России и в мире.....	12
1.3. Современное состояние методического и метрологического обеспечения определения фтора и ртути в углях.....	18
1.4 Результаты межлабораторных сличительных испытаний углей .....	22
1.5 Органический углерод в отходах добычи, переработки и сжигания углей .....	24
1.6 Нормативная база по разработке и утверждению методического и метрологического обеспечения.....	29
Глава 2 Методы и объекты исследования .....	34
2.1 Методы исследования.....	34
2.2 Средства измерений, стандартные образцы, вспомогательное оборудование.	37
2.3 Объекты исследований .....	39
Глава 3 Разработка методик с улучшенными метрологическими характеристиками для определения фтора и ртути в углях .....	43
3.1 Разработка методики определения массовой доли общего фтора в углях ...	43
3.2 Разработка методики определения массовой доли общей ртути в углях .....	66
3.3 Сравнительный анализ точности разработанных методик с действующими стандартами.....	82
Глава 4 Разработка методики определения органического углерода в отходах добычи и переработки углей.....	86

4.1 Изучение поведения отходов добычи и переработки углей при нагреве методом ТГА/МС .....	86
4.2. Разработка методики определения органического углерода .....	93
4.3 Установление диапазона и метрологических характеристик методики определения органического углерода .....	99
Глава 5 Разработка и оценка метрологических характеристик стандартных образцов состава углей и отходов их добычи и переработки .....	110
5.1 Общие положения .....	110
5.2 Создание стандартных образцов состава угля каменного Кузнецкого (УК-1 СО МИСиС) и Южно-Якутского (комплект УК-4 СО МИСиС) бассейнов с аттестованным значением массовой доли общего фтора .....	111
5.3 Создание стандартного образца состава угля каменного Кузнецкого бассейна с аттестованным значением массовой доли общей ртути (УК-2 СО МИСиС) .....	122
5.4 Создание стандартных образцов состава отходов добычи и переработки углей с аттестованным значением массовой доли органического углерода .....	128
Глава 6 Практическое применение разработанных методик и стандартных образцов .....	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	145
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	148
Приложение А .....	159
Приложение Б .....	162
Приложение В .....	165
Приложение Г .....	168
Приложение Д .....	176

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Современная угольная промышленность сталкивается с растущими вызовами, связанными с необходимостью обеспечения как безопасности и качества угольного сырья, так и максимально полной переработки образующихся отходов. Качество угольной продукции для экспорта помимо технологических характеристик определяется нормированным содержанием таких потенциально опасных элементов как фтор, ртуть, мышьяк и хлор. В свою очередь, содержание остаточного угля или продуктов его неполного сжигания характеризует полноту извлечения полезного ископаемого при добыче, обогащении и переработке углей, безопасность размещения отходов и успешность их вторичного использования. Управление качеством и безопасностью угольной продукции и образующихся отходов основано на производственном технологическом и экологическом контроле и системе подтверждения соответствия на внутреннем и экспортном рынках. Однако, в настоящее время определение таких элементов как фтор и ртуть в углях и угольной продукции, особенно для целей экспорта, основано на использовании национальных и международных стандартов, имеющих значительные различия по способу пробоподготовки, по методам, и, соответственно, диапазонам и характеристикам погрешности. Такое разнообразие методов, в первую очередь, связано с различием форм нахождения фтора и ртути в угле, в том числе в его минеральной и органической составляющих. Для определения органического углерода, представляющего остаточный уголь или продукты его неполного сжигания в отходах добычи и переработки, традиционно используют разные методы озоления, что не обеспечивает учет минерального (карбонатного) углерода, разных форм влаги и изменение массы за счет окисления соединений железа.

Все вышеуказанное создает существенные проблемы при подтверждении соответствия угольной продукции, аттестации отходов, приводит к претензиям по качеству экспортируемых углей и появлению недостоверной информации о

составе отходов. С другой стороны, отсутствие на отечественном рынке метрологического обеспечения определения фтора, ртути и органического углерода в виде методик измерений, с установленными показателями точности (правильности и прецизионности), стандартных образцов состава углей и отходов в части аттестованных показателей содержаний указанных элементов, препятствует объективной и достоверной оценке результатов их измерений. В связи с этим, разработка надежного методического и метрологического обеспечения измерений массовой доли фтора, ртути и органического углерода для получения достоверной информации о качестве и безопасности углей и отходов их добычи и переработки является актуальной научной задачей. Решение этой задачи позволит создать надежную основу для подтверждения соответствия, каталогизации продукции, а также для внедрения эффективных систем управления качеством и безопасностью углей и отходов их переработки.

Работа выполнена в рамках Стратегического проекта «Технологии устойчивого развития» Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

**Цель работы** заключается в разработке методик с улучшенными метрологическими характеристиками, достаточными для создания отечественных стандартных образцов содержания фтора и ртути в углях, а также органического углерода в отходах их добычи и переработки для обеспечения современных требований по точности и прослеживаемости измерений при производственном и экологическом контроле.

#### **Основные научные положения, выносимые на защиту:**

1. Повышение точности разработанных методик определения фтора и ртути в углях основано на использовании информации о формах нахождения элементов в составе органической и минеральной части углей, а также на снижении составляющих погрешности, обусловленных способом пробоподготовки и принятым методом анализа.

2. Определение органического углерода в минеральных отходах добычи и переработки углей основано на исключении мешающего влияния разных форм влаги, карбонатов и окисления соединений железа.

3. Разработанные стандартные образцы содержания фтора, ртути и органического углерода позволяют повысить достоверность информации при контроле показателей качества и безопасности углей и отходов их добычи и переработки.

**Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается:** применением современного аналитического оборудования и статистической обработки полученных результатов; применением методов добавок и разбавления для установления показателей точности в разных диапазонах концентрации элементов; применением углей разных угольных бассейнов и месторождений, реальных отходов и модельных образцов с контролируемым количеством углерода; прослеживаемость и подтверждение повышения точности разработанных методик и стандартных образцов обеспечивается реализацией экспериментальных исследований на государственном первичном эталоне единиц массовой доли и массовой концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173 (далее – ГЭТ 173), хранение и применение которого осуществляется в УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева».

**Методы исследований.** В работе использованы инструментальные методы химического и физико-химического анализа веществ и материалов, в том числе гравиметрический метод, атомно-абсорбционная спектрометрия с пиролитической приставкой; ион-селективное титрование; атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; термогравиметрический анализ с масс-спектрометрическим детектированием, волюмометрическое титрование.

#### **Научная новизна работы**

1. На основании данных, полученных с применением термогравиметрического анализа, синхронизированного с масс-

спектрометрическим детектированием, экспериментально доказано, что изменение массы при озолении отходов добычи и переработки углей происходит преимущественно за счет углерода, содержащегося как в органической, так и в минеральной форме, который выделяется в форме оксидов совместно с водой (свободной и кристаллизационной) и оксидами серы.

2. Разработаны методики определения фтора и ртути в углях, для которых подтверждено повышение точности по сравнению с применяемыми стандартизованными методиками.

3. Впервые разработана методика определения органического углерода в отходах добычи и переработки углей, основанная на применении стадии предварительной деминерализации проб для снижения мешающего влияния соединений железа, разных форм влаги и карбонатов на изменение массы пробы при озолении.

4. Впервые созданы и охарактеризованы отечественные стандартные образцы состава углей с аттестованными значениями массовой доли фтора, ртути, а также стандартные образцы твердых отходов добычи и переработки углей с аттестованными значениями массовой доли органического углерода.

### **Практическая значимость работы**

Разработанные стандартные образцы состава углей с аттестованными значениями массовой доли фтора, ртути, а также стандартные образцы состава твердых отходов добычи и переработки углей с аттестованными значениями массовой доли органического углерода утверждены в качестве ГСО 11484-2020, ГСО 12118-2023, ГСО 12825-2025/ГСО12827-2025 и ГСО 13055-2025, отвечают современным требованиям по метрологической прослеживаемости и позволяют существенно упростить процедуры контроля качества и безопасности углей и отходов их добычи и переработки, в том числе при таможенном контроле, а также повысить точность и качество калибровки, градуировки экспрессных анализаторов состава углей.

Разработанные стандартные образцы серийно выпускаются в НИТУ МИСИС и УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», внедрены в практику производственных лабораторий угольной промышленности, а также аккредитованных лабораторий, функционирующих в области подтверждения соответствия угля и продуктов его переработки.

«Методика измерений массовой доли органического углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива гравиметрическим методом» (далее – Методика) используется на разрезе «Черногорский» ООО «СУЭК-Хакасия» для определения органического углерода во вскрышных и вмещающих горных породах, образующихся при добыче углей. Применение этой Методики позволило обосновать ранжирование пород по склонности к самовозгоранию. Методика включена в Стандарт по производственному контролю и управлению окислительными процессами на отвалах горных пород разреза «Черногорский».

**Апробация работы.** Основные положения работы докладывались на IV Съезде аналитиков России 2022 г (ОНТИ ГЕОХИ РАН г. Москва); международной научно-технической конференции «Метрология физико-химических измерений» 2021, 2023 гг (ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская область); международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» 2022, 2024 гг (ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», Екатеринбург); международном научном симпозиуме «Неделя горняка» в 2023, 2024 и 2025 гг (НИТУ МИСИС, г. Москва); Ежегодном собрании ассоциации «Аналитика» в 2023, 2024 и 2025 гг (Ассоциация Аналитика, Москва); международной научно-технической конференции Метрология 2024 г (БелГИМ, Республика Беларусь); VIII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» 2024 г (Пермь); Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» 2023, 2024, 2025 гг (УрФУ, Екатеринбург); международной научно-

технической конференции «Метрология физико-химических измерений» 2025 г (ФГУП «ВНИИФТРИ», Ярославль).

**Публикации.** Основные положения и результаты работы опубликованы в 17 печатных изданиях, из них – 5 в изданиях, входящих в перечень ВАК, Scopus и RSCI, в том числе 2 в журналах, рекомендуемых ВАК по специальности защищаемой диссертации и 12 в сборниках трудов международных и российских конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа включает введение, 6 глав, заключение, список используемой литературы из 95 источников, 5 приложений. Общий объем работы составляет 176 страниц, включая 14 рисунков, 58 таблиц.

#### **Благодарности.**

Автор выражает признательность руководству УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» за оказанное доверие и возможность на протяжении более пятнадцати лет заниматься научной деятельностью в направлении прикладной и фундаментальной влагометрии, разработкой и производством стандартных образцов; особая признательность коллективу лаборатории 241 УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». Глубокая благодарность прежде всего научному руководителю, Эпштейн Светлане Абрамовне, а также доктору химических наук Медведевских Марии Юрьевне, за поддержку на всех этапах выполнения работы. Автор благодарит коллектив лаборатории «Физико-химия угля» НИТУ МИСИС за совместные исследования в области контроля состава и свойств угля и продуктов их добычи и переработки, а также за налаженный выпуск стандартных образцов. Отдельная благодарность коллегам из АО «Западно-Сибирский испытательный центр» за предоставленные для исследований стандартные образцы состава аргиллита ГСО 7223-96, а также предприятиям угольной промышленности группы компаний «Сибирская угольная энергетическая компания» – за интерес, проявленный к диссертационной работе и готовность к внедрению ее результатов.

# Глава 1 Современное состояние аналитического и метрологического обеспечения контроля качества и безопасности углей и продуктов их переработки

## 1.1 Требования к качеству и безопасности углей

Показатели качества, отражающие безопасность угольной продукции, устанавливаются в том числе по содержанию потенциально опасных элементов (ПОЭ) [1-7]. В Российской Федерации такие показатели нормируются ГОСТ 32464-2013 «Угли бурые, каменные и антрацит. Общие технические требования» (таблица 1.1). К показателям качества, определяющим безопасность углей, относят: серу, хлор и мышьяк. Эти показатели подлежат обязательному включению в документацию, по которой изготавливается продукция.

Таблица 1.1 – Показатели качества углей, определяющие их безопасность по ГОСТ 32464-2013

Наименование показателя	Норма для различных видов продукции		
	Обогащенный уголь	Необогащенный рассортированный уголь	Рядовой уголь, промпродукт, отсеб, шлам
1. Зольность (на сухое состояние), %, не более:			
— для каменного угля и антрацита	29,00	38,00	45,00
— для бурого угля	34,00	38,00	45,00
2. Массовая доля общей серы (на сухое состояние), %, не более	2,80	3,00	4,5
3. Массовая доля хлора (на сухое состояние), %, не более	0,60	0,60	0,60
4. Массовая доля мышьяка (на сухое состояние), % (ppm)*	0,02 (200)	0,02 (200)	0,02 (200)
* 1 ppm = 1 мкг / г = $1 \cdot 10^{-4}$ %			

Регулирование качества угольной продукции осуществляется посредством национальных нормативных документов как в странах-экспортерах, так и в странах-импортерах. Ключевым стратегическим партнером России в сфере экспорта угля является Китай (КНР). В КНР действует документ «Interim Measures for the Administration of Commercial Coal Quality» (Временные меры по управлению

качеством товарного угля), принятый 3 сентября 2014 г. Министерством охраны окружающей среды, Министерством торговли, Главным таможенным управлением, Государственным управлением по промышленности и коммерции, а также Главным государственным управлением КНР по контролю качества, инспекции и карантину. Документ вступил в силу 1 января 2015 г. В разделе 2 устанавливаются требования к качеству угольной продукции на всех стадиях производства, переработки, транспортировки, продажи, импорта и использования.

Согласно документу, уголь должен соответствовать следующим основным требованиям:

- содержание золы ( $A^d$ ):  $\leq 30\%$  для бурого угля и  $\leq 40\%$  для каменного;
- содержание серы ( $S_t^d$ ):  $\leq 1,5\%$  для бурого и  $\leq 3\%$  для каменного угля.

Дополнительные показатели включают:

- содержание ртути:  $\leq 0,6$  мкг/г;
- содержание мышьяка:  $\leq 80$  мкг/г;
- содержание фосфора:  $\leq 0,15\%$ ;
- содержание хлора:  $\leq 0,3\%$ ;
- содержание фтора:  $\leq 200$  мкг/г.

В соответствии с правилами КНР, грузополучатель импортного угля или его агент обязан уведомить учреждение инспекции и карантина в порту разгрузки для проведения проверки. Учреждение проводит контроль импортного угля по параметрам безопасности, санитарно-гигиеническим и экологическим показателям, а также оценивает качество, количество и массу груза. По результатам проверки, проводимой в течение 10 рабочих дней, выдается сертификат. Уголь, не прошедший проверку, не допускается к продаже или использованию на территории КНР. При обнаружении проблем с качеством ответственность за груз несет грузополучатель или его агент.

Сопоставление требований Российской Федерации и Китая в части показателей безопасности углей показывает, что нормативы КНР по показателям мышьяка и хлора намного жестче, чем в России. Анализ нормативных требований к ПОЭ в угольной продукции выявил существенные различия в подходах к контролю качества. При сопоставлении российских и китайских стандартов выявлено, что для осуществления импорта и экспорта товарного угля на рынке КНР требуется расширенный контроль

качества. К традиционным для российского рынка показателям добавляются три дополнительных - фтор, ртуть и фосфор.

## **1.2 Концентрация и формы нахождения потенциально опасных элементов в углях в России и в мире**

Исследования российских и зарубежных ученых, таких как Арбузов С.И., Дворников А.Г., Кетрис М.П., Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Сауков А.А., Середин В.В., Силютин С.А., Шпирт М.Я., Эпштейн С.А., Юдович Я.Э., Bjørklund G., Chen J., Cucuel F., Dai S. F., Finkelman R. B., Liu G. J., Palmer C. A., Stock, F. Cucuel, Faïn X. показали, что такие микроэлементы как фтор и ртуть могут находиться в углях в разных минеральных формах и в составе органического вещества, что осложняет их определение при использовании разных способов пробоподготовки.

Исследования форм нахождения ПОЭ в основном проводятся в контексте экологической безопасности и контроля за загрязнением окружающей среды [8-15]. Формы нахождения ПОЭ в углях могут существенно различаться в зависимости от стадии метаморфизма, петрографического состава и условий образования угольного пласта. Это определяет выбор конкретных аналитических методов исследования.

*Фтор* естественным образом присутствует в большинстве регионов Земли в виде различных минералов, таких как плавиновый шпат, криолит, а также в подземных водах, реках, океанах и т. д. [12, 13]. Фтор может накапливаться в угле в результате геологических процессов [16]; в процессе добычи и переработки угля фтор может выделяться в атмосферу и оседать на поверхности почвы [2]. Некоторые исследования связывают высокие уровни как фтора, так и ртути с неврологическими проблемами, особенно у детей [4,17]. Высокая химическая активность соединений фтора обуславливает их токсичность [1,17,18]. Фторсодержащие соединения могут выделяться в процессе сжигания угля и переработки угольных отходов. Они могут вызывать коррозию металлов, ухудшать качество грунтовых и поверхностных вод, а также негативно влиять на здоровье человека и экосистемы.

В углях фтор может присутствовать в следующих формах: 1) галоидные минералы; 2) появление в кристаллической решетке минералов путем замещения; 3) твердые и жидкие включения в минералах; 4) растворенное состояние в стекловидных минералах (обсидиан, смоляной камень, ретинит) [19]. В монографии

[20] приведены данные о формах фтора в горных породах и почвах, где он присутствует в виде флюорита, фтор-апатита, а также в составе глинистых минералов – разнообразных слюд (замещение  $\text{OH}^-$  на  $\text{F}^-$ ). Эти данные дополняют представления о силикатной и фосфатной формах фтора в углях, подчеркивая их генетическую связь с вмещающими породами.

Содержание фтора в углях может варьироваться от 60 до 700 г/т. Но попытки нормировать фтор в углях являются противоречивыми. Авторы [21] считают порог токсичности фтора в товарных углях может составлять 500 г/т, тогда как другие исследования снижают этот показатель до 200 г/т [3].

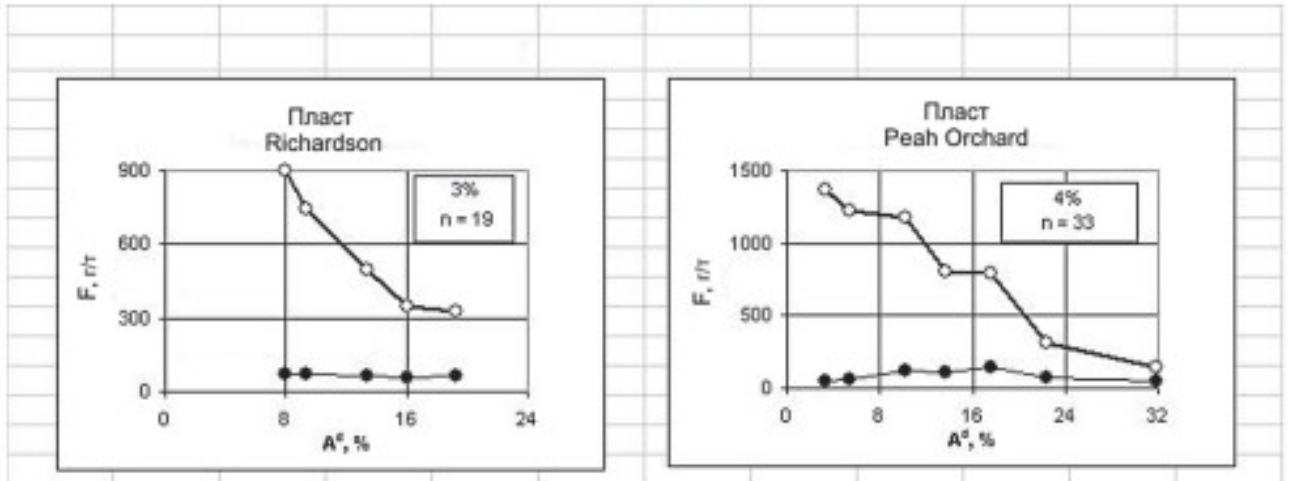
Средние содержания фтора в углях мира (угольные кларки) и коэффициент углефилльности изучены в работах [18,19], в которых приведены уточненные оценки, выполненные на значительном аналитическом материале (более 12,8 тыс. анализов). Среднее содержание фтора приведено в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Средние содержания (кларки) фтора в углях [18]

Тип угля	Содержание F в угле, г/т	Содержание F в золе, г/т
Бурые угли	$85 \pm 7$	$680 \pm 60$
Каменные угли	$90 \pm 6$	$580 \pm 20$

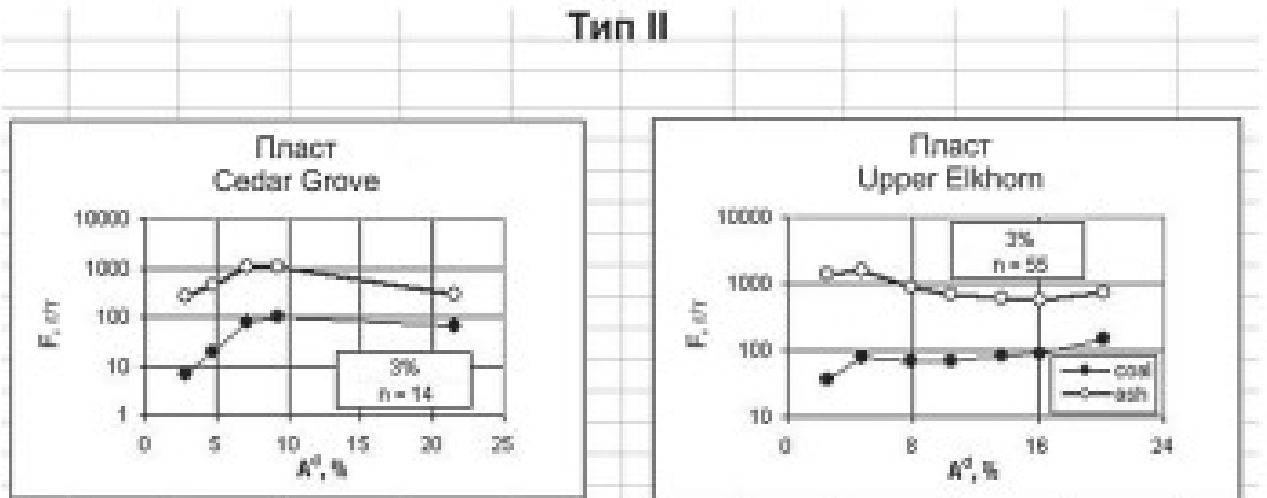
Авторами работ [18,19] установлена зависимость содержания фтора в углях от зольности. На основе обработки около 1300 анализов углей Центральных Аппалачей (база данных USGS) авторы выделили три основных типа корреляционных связей между содержанием фтора и зольностью, которые отражают соотношение различных форм нахождения элемента. Выделение типов и подтипов, различающихся характером изменения концентрации фтора в золе, позволило выявить наличие или отсутствие корреляции. На рисунке 1.1 представлены соответствующие графики.

## Тип I



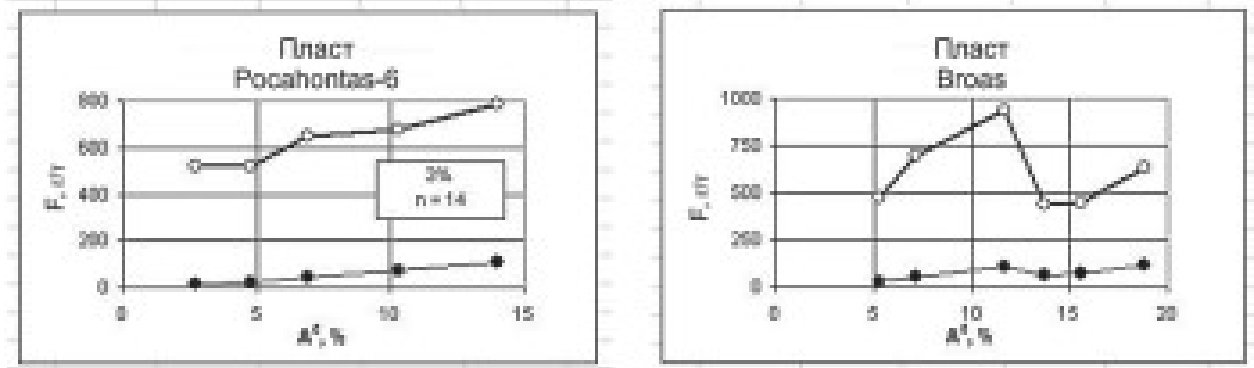
а) Тип I. Характеризуется тем, что содержание фтора в золе наименее зольных углей значительно выше, чем в золе более зольных углей. При этом содержания фтора в угле либо не коррелируются с зольностью, либо показывают позитивную корреляцию

## Тип II



б) Тип II. В золе малозольных углей содержание фтора лишь незначительно выше (или не выше), чем в золе высокзольных углей, но проходит через максимум в золе средне- или высокзольных углей. Содержания фтора в угле либо не коррелируются с зольностью, либо показывают нелинейную позитивную корреляцию.

### Тип III



в) Тип III. Содержание фтора в угле с ростом зольности возрастает  
 Рисунок 1.1 – Соотношения «Зольность – F в угле» (черные кружки), «Зольность – F в золе» (пустые кружки) для Каменных углей Центральных Аппалачей: а) Связь типа I; б) Связь типа II; в) Связь типа III [18]

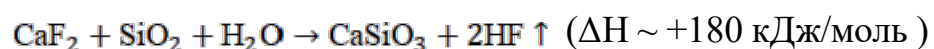
Таким образом, детальная характеристика каждого типа и подтипа с указанием конкретных угольных пластов позволяет прогнозировать формы нахождения фтора по данным о зольности.

*Термодинамические закономерности при температурном воздействии на фторсодержащие минералы*

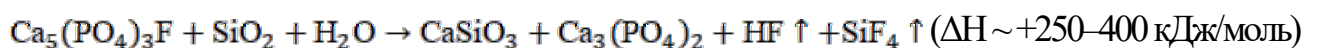
В углях фтор присутствует преимущественно в минеральной составляющей в виде: флюорита  $\text{CaF}_2$ ; апатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ; слюд (флогопит, биотит) с изоморфным замещением  $\text{OH}^-$  на  $\text{F}^-$ ; фосфатов, глинистых минералов.

При температурном воздействии протекают следующие реакции.

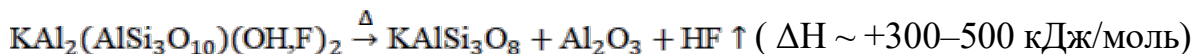
Флюорит ( $\text{CaF}_2$ ) термодинамически стабилен до высоких температур (температура плавления  $1418^\circ\text{C}$ ). Его разложение в инертной атмосфере незначительно. Для эффективного выделения фтора необходимо присутствие оксидов кремния и алюминия, а также водяного пара, которые снижают энергию активации разложения. При высокотемпературной обработке в кислородной или пароводяной среде протекает эндотермическая реакция, которая имеет вид:



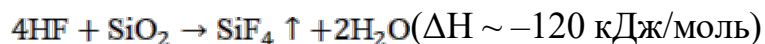
Разложение апатита происходит с образованием HF и  $\text{SiF}_4$  по реакции:



Разложение фторсодержащих слюдов (мусковит) происходит по реакции:



Взаимодействие HF с оксидами и силикатами (побочные процессы, влияющие на полноту выделения) происходят в ходе реакции:



Показано, что при нагревании угля фтор последовательно высвобождается из органической матрицы (200–500 °С), затем из слюдов и глинистых минералов (400–700 °С), и наконец из термостабильных фторидов (CaF<sub>2</sub>, апатит) при 600–900 °С при участии SiO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Основными газообразными продуктами являются HF и SiF<sub>4</sub>. Для количественного определения фтора необходимо обеспечить полное разложение всех форм.

Таким образом, формы нахождения фтора в составе минеральной части углей будут определять температурный режим и условия их разложения при аналитическом контроле.

*Ртуть* широко известный токсичный элемент, который нормируется в почвах, грунтовых водах, атмосфере, продуктах питания [11]. При сжигании материалов, содержащих ртуть, выделяются токсичные пары, которые распространяются на большие расстояния, попадают в живые существа через дыхательные пути и вызывают заболевания органов дыхания [10,11,22, 23]. Ртуть включена Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ), Программой ООН по окружающей среде (ЮНЕП), Агентством США по охране окружающей среды (US-EPA) и Европейским союзом (ЕС) в число приоритетных загрязнителей [24]. Конвенция Минамата о ртути принята 10 октября 2013 г. в г. Кумамото (Япония), которая документально закрепила регулирование процесса использования ртути в мире. Конвенцию ратифицировали 84 страны, в том числе Россия [25].

Содержание ртути в углях может быть значительным. При энергетическом использовании угля происходит выброс в атмосферу газообразных соединений ртути, практически не улавливаемых очистными сооружениями, что создает потенциальную опасность загрязнения окружающей среды. При высоких температурах в присутствии кислорода часть ртути может оставаться в виде оксидов или сульфатов, которые менее летучи, однако при дальнейшем нагреве

или взаимодействии с хлором, серой, водяным паром возможно образование летучих соединений ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgO}$  — последний разлагается при  $>500\text{ }^\circ\text{C}$ ). Все перечисленные обстоятельства приводят к загрязнению воздуха, почвы и водоемов. Ртуть может метаболизироваться в более токсичную метилртуть, которая накапливается в пищевых цепочках и представляет особую угрозу для здоровья человека.

В углях ртуть доминирует в двух формах: ртуть, связанная с пиритом, и ртуть, связанная с органическим веществом [19]. Исследователи [26] отмечают, что в более сернистых углях с высоким содержанием пирита, вклад пиритной ртути более значителен. Для углей с низкой зольностью может наблюдаться прямая зависимость пиритной формы ртути от зольности. Содержание ртути ( $\text{Hg}$ ) в углях варьируется в широких пределах в зависимости от месторождения и типа угля. В среднем концентрация ртути в углях составляет от 0,1–15 г/т [27]. Средние содержания ртути (кларки) изучены в работах [26, 28], обобщенные данные приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Средние содержания ртути в углях [26]

Тип угля	Содержание $\text{Hg}$ в угле, г/т	Содержание $\text{Hg}$ в золе, г/т
Бурые угли	$0,10 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,08$
Каменные угли	$0,10 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,06$

Однако встречаются месторождения с аномально высоким содержанием ртути, превышающим кларк в 1–2 раза, как в России (Приморье, Ханкайский бассейн), так и в США (Аппалачи), Китае (провинция Гуйчжоу) и других странах. Авторы [26] анализируют кларки ртути в углях и золе, а также рассматривают факторы, влияющие на распределение этого элемента. В работе показано, что характер корреляции между зольностью угля и содержанием ртути определяется соотношением форм элемента: органически связанной, пиритной и силикатной.

*Термодинамические закономерности при температурном воздействии на ртутьсодержащие соединения*

Процесс выделения ртути при нагревании начинается при температуре около  $200\text{ }^\circ\text{C}$  и достигает максимума в диапазоне  $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ , что соответствует

разложению органически связанной ртути и ртути, ассоциированной с пиритом. Полное выделение всех форм ртути, включая ртуть, связанную с силикатной и алюмосиликатной составляющими, происходит при температуре 700–800 °С результаты термогравиметрического анализа представлены в работах [26, 29].

В работе [26] освещено влияние недожога как одного из важных факторов фиксации ртути в золе уноса. Авторы, приравнивают понятия потери при прокаливании, недожога и процентного содержания органического углерода в золе и заключают, что частицы несгоревшего угля (ококсованный углерод) выступают в роли эффективного сорбента для ртути из дымовых газов. В условиях кислой газовой среды этот «естественный» сорбент модифицируется, приобретая дополнительные хемосорбционные свойства. В результате на поверхности частиц формируется смешанная фаза (например,  $\text{HgS}_x\text{Cl}_{2(1-x)}$ ), а количество уловленной ртути линейно зависит от величины недожога.

Таким образом, формы нахождения ртути в составе углей определяют температурный режим и условия ее выделения при аналитическом контроле: разложение органической и пиритной ртути завершается к 500 °С, тогда как ртуть, ассоциированная с силикатной и алюмосиликатной составляющими, требует нагрева до 700–800 °С для полного извлечения. Учет этих закономерностей необходим при выборе параметров пробоподготовки и интерпретации результатов анализа, особенно для углей с аномально высоким содержанием ртути.

### **1.3. Современное состояние методического и метрологического обеспечения определения фтора и ртути в углях**

Следует отметить, что такие ПОЭ как фтор и ртуть невозможно проанализировать методами, традиционно используемыми для количественного определения микроэлементов, в частности методами спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, оптической эмиссии, нейтронно-активационного анализа. Особенности распределения данных микроэлементов по неорганическим и органическим компонентам состава углей обуславливают выбор методов их анализа – перевод в раствор и последующее определение методами мокрой химии или инструментальными методами анализа [30].

### 1.3.1. Анализ нормативных документов (стандартов)

Выбор метода определения *фтора*, согласно стандартизованным в России методам, обуславливается зольностью и выбором способа перевода анализируемой пробы в раствор либо путем сжигания в пирогидролитической среде, либо в калориметрической бомбе и последующим определением фторид-ионов с помощью фторселективного электрода.

При определении *ртути* анализируемую пробу переводят в раствор несколькими способами: сжигание в калориметрической бомбе, кислотное разложение, обработка окислителями и катализаторами под действием температуры [27]. После этого содержание ртути анализируют методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС); атомно-абсорбционной спектроскопии с холодным паром; флуоресцентным методом; инструментальным методом, основанным на термическом разложении пробы с последующей атомизацией ртути и измерением ее атомного поглощения (с поправкой на неселективное поглощение) на основе эффекта Зеемана.

В России и за рубежом действуют различные нормативные документы, регламентирующие процедуру анализа *фтора* и *ртути* в углях. Широко применяемые методы представлены в таблицах 1.4 и 1.5. В указанных стандартах единицы измерения массовой доли ( $\text{млн}^{-1}$ , ppm, %, мкг/г) и способы представления точностных характеристик (абсолютные или относительные значения) различаются, что затрудняет их прямое сопоставление. Для удобства анализа в настоящей работе в таблицах 1.4, 1.5 и далее по тексту использована единица « $\text{млн}^{-1}$ », при этом принято, что  $1 \text{ млн}^{-1} = 1 \text{ ppm} = 1 \text{ мкг/г} = 1 \cdot 10^{-4} \%$ .

Таблица 1.4 – Сравнение стандартов по определению фтора в углях в России и зарубежных странах

Стандарт	Диапазон	Пределы повторяемости $r$ воспроизводимости $R$
ГОСТ 32982-2014 (ISO 11724:2004) Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора	от 10 до 200 $\text{млн}^{-1}$ св. 200 до 1000 $\text{млн}^{-1}$	$r=10 \text{ млн}^{-1}$ $r=20 \text{ млн}^{-1}$
	от 10 до 200 $\text{млн}^{-1}$ св. 200 до 1000 $\text{млн}^{-1}$	$R=20 \text{ млн}^{-1}$ $R=15 \%$
GB/T 4633-2014 Методика определения количественного состава фтора в угле (Китай)	до 150 $\text{млн}^{-1}$ св. 150 $\text{млн}^{-1}$	$r=15 \text{ млн}^{-1}$ $r=10\%$
	до 150 $\text{млн}^{-1}$ св. 150 $\text{млн}^{-1}$	$R=20 \text{ млн}^{-1}$ $R=15 \%$

Стандарт	Диапазон	Пределы повторяемости $r$ воспроизводимости $R$
ГОСТ Р 59014-2020 Угли бурые каменные и антрацит. Определение содержания фтора	от 10 до 200 млн <sup>-1</sup>	$r=10$ млн <sup>-1</sup>
	св. 200 до 500 млн <sup>-1</sup>	$r=20$ млн <sup>-1</sup>
	от 500 до 1000 млн <sup>-1</sup>	$r=10\%$
ГОСТ Р 59014-2020 Угли бурые каменные и антрацит. Определение содержания фтора	от 10 до 200 млн <sup>-1</sup>	$R=20$ млн <sup>-1</sup>
	св. 200 до 500 млн <sup>-1</sup>	$R=30$ млн <sup>-1</sup>
	от 500 до 1000 млн <sup>-1</sup>	$R=15\%$
ASTM D8247-19 Standard test method for determination of total fluorine and total chlorine in coal by oxidative pyrohydrolytic combustion followed by ion chromatography detection (США)	от 20 до 100 млн <sup>-1</sup>	$r=10$ млн <sup>-1</sup> $R=20$ млн <sup>-1</sup>
ISO 11724:2019 Solid mineral fuels - Determination of total fluorine in coal, coke and fly ash	до 100 млн <sup>-1</sup> св. 100 млн <sup>-1</sup>	$r=10$ млн <sup>-1</sup> $r=10\%$

Таблица 1.5 – Сравнение стандартов по определению ртути в углях в России и зарубежных странах

Стандарт	Диапазон	Пределы повторяемости $r$ воспроизводимости $R$ , млн <sup>-1</sup>
ASTM D 6722-19 Standard Test Method for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Direct Combustion Analysis (США)	от 0,017 до 0,586	$r=0,008+0,06 X$ $R=0,007+0,13 Y$
ГОСТ 32980-2014 Топливо твердое минеральное. Определение содержания общей ртути	от 0,01 до 3,0	$r=8+0,14 X$ $R=20+0,25 Y$
ГОСТ Р 59176-2020 Топливо твердое минеральное. Определение ртути на основе прямого сжигания	от 0,01 до 4,0	$r=0,01+0,1 X$ $R=0,01+0,2 Y$
ГОСТ Р 59177-2020 Топливо твердое минеральное. Определение содержания общей ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии в «холодном паре».	от 0,032 до 0,585	$r=0,012+0,11 X$ $R=0,003+0,25 Y$
GB/T 16659 – 2008 Уголь. Способы определения ртути.	от 0–10	$r<0,06$
Обозначения в таблице: X — среднее значение результатов параллельных измерений, полученных в одной лаборатории Y — среднее значение двух измерений, полученных в разных лабораториях		

Из анализа таблиц 1.4 и 1.5 можно сделать вывод об отсутствии гармонизации между стандартами Российской Федерации, КНР, ISO и ASTM, что создает метрологические проблемы при экспорте российской угольной продукции, в частности в Китай, где установлены нормативы на фтор ( $\leq 200$  млн<sup>-1</sup>) и ртуть ( $\leq 0,6$  млн<sup>-1</sup>). В таблице приведены разные формы представления метрологических характеристик, разные диапазоны, отсутствие единых подходов к расчету затрудняет прямое сопоставление результатов, полученных по разным

стандартам. Более подробный анализ стандартов, касающийся различий в пробоподготовке, переводе пробы в раствор и способах детектирования, представлен в Главе 3. Таким образом, отсутствие гармонизации между национальными стандартами, приводит к трудностям при сопоставлении результатов анализа фтора и ртути в углях. Решением данной проблемы является использование единой метрологической основы, ключевым элементом которой выступают стандартные образцы

### **1.3.2 Обзор выпускаемых стандартных образцов**

В мировой и отечественной аналитической практике надежным инструментом сопоставления результатов признаны стандартные образцы (СО). Использование СО является одним из наиболее широко применяемых и эффективных методов контроля качества результатов количественного химического анализа согласно Руководству ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». СО необходимы для построения градуировочной (калибровочной) характеристики универсальных анализаторов, для их поверки и калибровки, а также контроля точности аттестованных и стандартизованных методик измерений, в частности для выполнения требований для испытательных лабораторий ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». В России требования к компетентности производителей стандартных образцов устанавливает ГОСТ Р ИСО 17034–2021 «Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов».

В рамках исследования были проанализированы базы данных и имеющиеся в открытом доступе каталоги международных метрологических институтов NIST (США), GBW (Китай), JRC (Бельгия), NMIJ CRM (Япония), BAM (Германия), SMÍ (Чехия). Отмечено, что у трех последних производителей СО состава угля в каталогах отсутствуют.

Результаты мониторинга СО состава углей российских и международных изготовителей СО с аттестованными характеристиками показателей качества и безопасности угля приведены на рисунке 1.2.

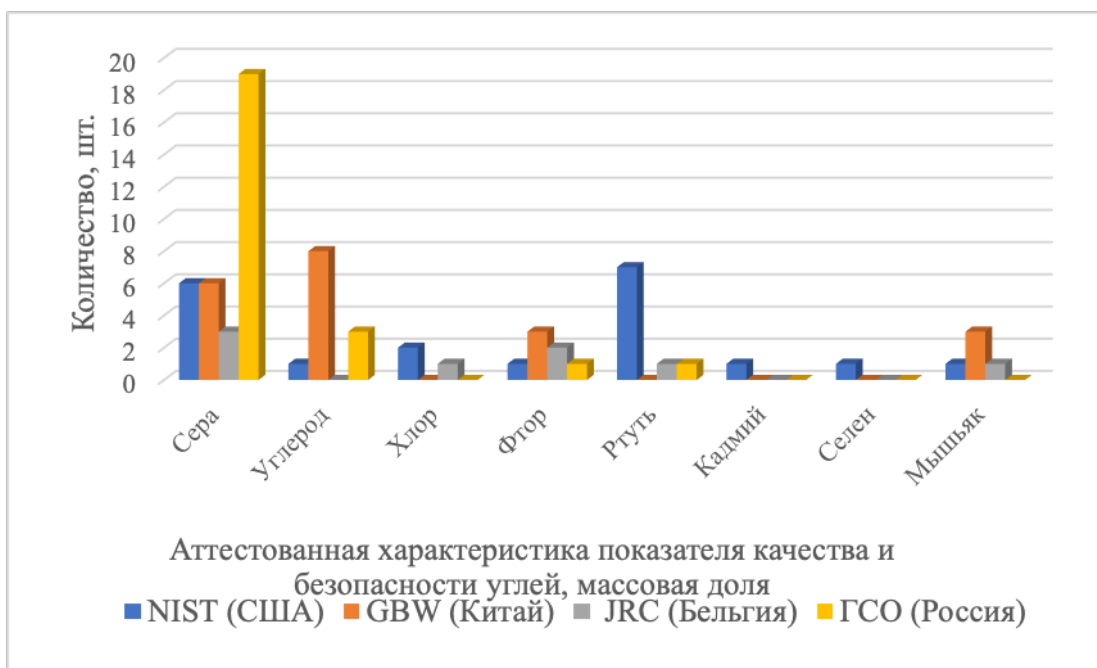


Рисунок 1.2 – Стандартные образцы- аналоги произведенные в Российской Федерации и зарубежных странах [31]

На рисунке 1.2 приведены данные по состоянию на декабрь 2023 года, обзор опубликован в [31]. Проведенный мониторинг показал недостаток СО состава углей российских месторождений с аттестованными характеристиками по ряду показателей (фтора, ртути, хлора, кадмия, селена, мышьяка). Приведенные на рисунке два СО с аттестованной характеристикой массовая доля фтора и ртути, производства (Россия) разработаны в рамках настоящего диссертационного исследования.

#### 1.4 Результаты межлабораторных сличительных испытаний углей

С целью оценки достоверности и сопоставимости результатов, полученных различными методами при определении показателей качества углей, характеризующих их безопасность (массовые доли ртути, хлора, фтора, мышьяка, серы, фосфора и др.) в период 2020 – 2023 гг. были проведены межлабораторные сличительные испытания (МСИ). В МСИ приняли участие лаборатории угольной промышленности, а также лабораторий, аккредитованных на проведение оценки соответствия твердого минерального топлива – всего 23 участника [30].

По показателям (содержание фтора и ртути) результаты получены только от десяти участников, причем один результат был признан сомнительным. При

определении фтора (рисунок 1.3) – результаты сгруппировались по способу вскрытия пробы (завершающей стадией анализа у всех участников используется потенциометрия с фтор-селективным электродом). При определении ртути наблюдаются межметодные расхождения (рисунок 1.4): результаты, полученные методами атомно-эмиссионной спектроскопии с холодным паром и индуктивно-связанной плазмой (АЭС ХП и АЭС ИСП), систематически ниже, чем результаты, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

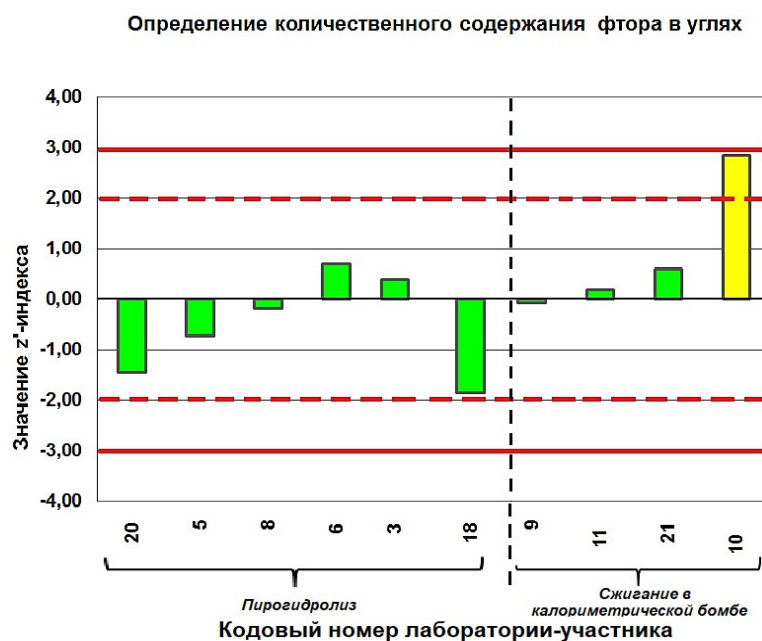


Рисунок 1.3 – Результаты МСИ по показателю «массовая доля фтора»

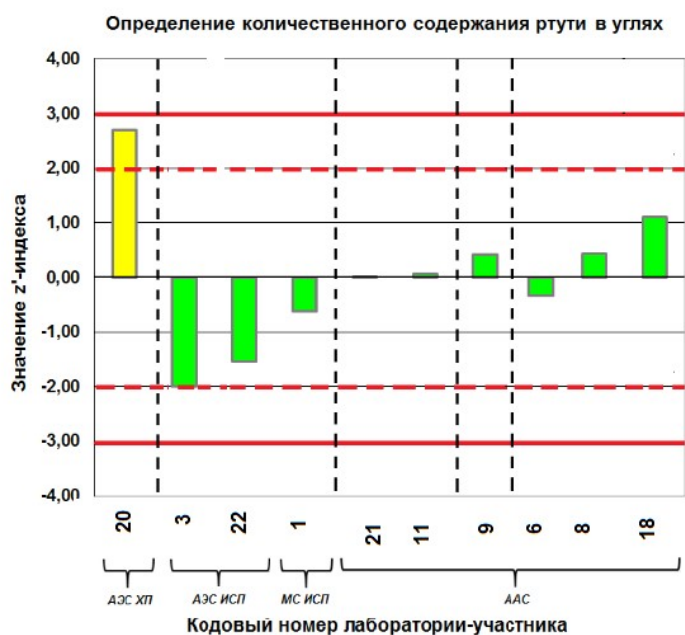


Рисунок 1.4 – Результаты МСИ по показателю «массовая доля ртути»

Проведенный анализ полученных данных позволяет сделать некоторые выводы о состоянии методического и метрологического обеспечения показателей качества и безопасности углей:

- в нормативных документах, устанавливающих методики измерений должны быть учтены основные положения ГОСТ Р 8.563-2009 «(ГСИ). Методики (методы) измерений» и ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», которые в явном виде в настоящее время отсутствуют, а именно отсутствует иерархия методов, не выбран арбитражный метод, к которому можно было бы обратиться при возникновении разногласий между Поставщиком и Потребителем;

- в пересмотренных за последние 7-10 лет стандартах в ранге ГОСТ Р в разделе «контроль погрешности результатов измерений» предусмотрено проведение контроля с использованием стандартных образцов с матрицей и составом максимально соответствующим анализируемым пробам, но анализ показал, что таких образцов крайне недостаточно либо они вовсе отсутствуют;

- проведенные межлабораторные сличительные испытания подтвердили выявленные недостатки в метрологическом обеспечении и показали необходимость создания надежной метрологической опоры, которая может быть представлена методикой определения и (или) стандартными образцами.

### **1.5 Органический углерод в отходах добычи, переработки и сжигания углей**

Наряду с определением потенциально опасных элементов важным показателем экологической безопасности твердых отходов добычи и переработки углей является содержание в них органического углерода. Этот параметр служит маркером остаточного несгоревшего угля, влияющим на дальнейшее использование отходов: при высоком содержании углерода золошлаковые отходы (ЗШО) становятся нежелательным компонентом для цементной и строительной промышленности, способствуют образованию смога и негативно влияют на здоровье человека [32]. В то же время ЗШО с высоким содержанием углерода

рассматриваются как перспективное сырье для производства адсорбентов и строительных материалов [33-38]. С другой стороны, значительный объем твердых отходов угольной промышленности формируют породные отвалы, образующиеся при добыче и обогащении угля [15, 39]. Ключевым фактором, определяющим экологическую опасность и пожароопасность таких объектов, является содержание в них остаточного органического углерода (частиц угля) во вскрышных и вмещающих горных породах [40–42]. Следовательно, определение содержания органического углерода в отходах добычи и переработки угля необходимо для своевременного планирования мероприятий по минимизации рисков самовозгорания.

Наличие органического углерода в количестве, как правило, превышающем 10–15 %, инициирует экзотермические реакции окисления в толще отвала, которые при достаточном доступе кислорода приводят к самонагреванию, а затем и к самовозгоранию [42, 43]. Данный процесс представляет собой серьезную экологическую угрозу: горящие отвалы выделяют в атмосферу газообразные продукты горения, такие как угарный газ (CO), сероводород (H<sub>2</sub>S), оксиды азота (NO<sub>x</sub>) и другие [44]. Исследования [45] показывают, что пиролиз органического вещества отходов при температурах 300–400 °С, характерных для очагов самовозгорания, сопровождается интенсивным выделением токсичных сероорганических соединений.

Вопросам определения органического углерода в отходах добычи и переработки углей занимались российские и зарубежные специалисты. В частности, известны работы таких ученых, как Авгушевич И.В., Когут Б.М., Сиротюк В.В., Троян Т.П., Тюрин И.В., Черепанова А.М., Alvarez-Salgado X.A., Bartonova L., Bisutti I., Feuerborn H.J., Heidrich C., Knorr W., Lei Liu, Meador J.P., Styszko-Grochowiak K., Zhiqiang Gong.

Содержание органического углерода определяют в самых разных областях: при контроле загрязнения и очистки сточных вод [46-48], для оценки содержания белка в белковых растворах [49]; в нефтяной геологии [50], в гляциологии [51-54],

при изучении глобального климата [55–58] и гумификации [59, 60], а также для оценки потерь полезного ископаемого при добыче, обогащении и сжигании угля [37, 61, 62].

Методы определения органического углерода многообразны [63, 64] и делятся на прямые и косвенные. Для контроля качества золошлаковых материалов, используемых в строительстве, в Российской Федерации действует система нормативных документов, включающая: ГОСТ 25818–2017 «Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия», ГОСТ 25592–2019 «Смеси золошлаковые тепловых электростанций для бетонов. Технические условия», а также ГОСТ 26644–85 «Щебень и песок из шлаков тепловых электростанций для бетона. Технические условия». Прямые методы основаны на удалении неорганического углерода кислотой с последующим высокотемпературным сжиганием остатка либо на химическом окислении пероксидом водорода или бихроматом калия [65–68]. Косвенные методы используют расчёт органического углерода по уравнению регрессии с учётом карбонатного углерода и гидратной влаги [69], однако этот подход неприменим для отходов добычи угля из-за нестабильности соотношения между различными формами углерода в разных пробах.

В Российской Федерации использование отходов сжигания угля в дорожном строительстве и производстве цемента регламентируется содержанием углерода, оцениваемым косвенно — как потеря массы при прокаливании (ППП). Метод основан на предположении, что при выбранной температуре органический углерод превращается в  $\text{CO}_2$ , а карбонаты остаются неизменными.

Для бетонов и строительных растворов ГОСТ 25818–2017 «Межгосударственный стандарт. Золоуноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия» и ГОСТ 25592–2019 «Смеси золошлаковые тепловых электростанций для бетонов. Технические условия» устанавливают ППП для золы-уноса и золошлаковых смесей в пределах 5–25 %; для шлака в качестве заполнителя (ГОСТ 26644–85 «Щебень и песок из шлаков тепловых

электростанций для бетона. Технические условия») — 3–7 %. Для цементной промышленности

(ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия») допустимая ППП для зол-уноса составляет 5–7 %, для шлака — 5,0 %. Для дорожного строительства золошлаки классифицируют по содержанию горючих: низкое (менее 5–7 % в зависимости от типа угля), среднее (5–15 %) и высокое (более 7–15 %) (ГОСТ 8269.1-97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ»).

Важно отметить, что температурные режимы прокаливания не унифицированы (обычно  $815 \pm 10$  °С для углей (ГОСТ Р 55661-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности») и  $1000 \pm 50$  °С для некоторых золошлаков (ГОСТ 8269.1-97 «Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ»)), а само понятие «органический углерод» применительно к угольным отходам стало использоваться относительно недавно, что свидетельствует о недостаточной методической базе.

Метод определения органического углерода в почвах, описанный в [70], – модификация термогравиметрического анализа (ТГА) в двух разных атмосферах: гелий для общего углерода и воздух в качестве окислительной атмосферы для измерения истинного содержания органического углерода. В ходе исследования было показано, что сжигание почв при высоких температурах сопровождается потерей массы, связанной не только с окислением углерода, но и с рядом других реакций дегидратации и разложения. Было выявлено, что точность результата методом ТГА может определяться составом минеральной части исследуемых образцов. Изменения, происходящие с неорганическими компонентами во время высокотемпературного воздействия, сказываются на точности полученного результата, поэтому метод определения потерь при прокаливании может быть использован только в качестве оценочного [71, 72]. Также было установлено, что значительную погрешность может внести выделение кристаллогидратной воды из минералов группы каолинита в температурном

диапазоне от 400 до 600 °С. Согласно результатам исследования [73], на завышении результатов также могут сказаться процессы окисления/дегидратации гипса, сульфидов и оксигидроксидов.

В работах [64, 74, 75] показано, что результаты, полученные методом определения потерь массы при прокаливании, завышены. В качестве причин предложено рассматривать следующее: разрушение карбонатов и кальцита, удаление химически связанной воды из сульфатов, выделение серы (в форме сероводорода и диоксида серы).

#### *Обзор аналитических методов.*

Метод Либиха (сжигание в токе кислорода с оксидом меди, гравиметрическое определение  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) практически не используется из-за длительности и сложности. Его недостаток — одновременное определение углерода, водорода, а также искажения со стороны карбонатов минеральной массы и гидратной воды. Содержание органического углерода рассчитывают как разность между общим углеродом и углеродом карбонатов, определённым отдельно по ГОСТ 13455-9 (ИСО 925-97) «Топливо твердое минеральное. Методы определения диоксида углерода карбонатов».

Ускоренный метод (ГОСТ 2408.1-95 (ИСО 625-96) Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода (с Изменением N 1)) основан на том же принципе, но процесс горения разнесён по времени, что предпочтительнее. Метод высокотемпературного сжигания (1350 °С) также использует гравиметрическое определение  $\text{CO}_2$  с последующим вычитанием карбонатного углерода.

Современные инструментальные методы (СНН-анализ, ИК-детекция) автоматизированы и позволяют быстро определить общий углерод, но по-прежнему требуют отдельного определения неорганического углерода для расчёта органической составляющей [76].

Неорганический углерод определяют кислотной обработкой образца с фиксацией выделившегося  $\text{CO}_2$ . Для водных объектов и взвешенных веществ

применяют метод сухого сжигания на установке Реберга [77], который включает упаривание воды, сжигание сухого остатка при 700 °С и титрование  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Несмотря на широкий спектр методов определения органического углерода в угле, воде, почве, остается значительная проблема: для отходов добычи и переработки углей отсутствует прямой метод измерения органического углерода, адаптированный к сложному многокомпонентному составу этих материалов. Основные факторы при использовании традиционных термических методов, влияющие на изменение массы при озолении включают:

- разложение карбонатов минеральной массы с выделением дополнительного  $\text{CO}_2$ ;
- присутствие разных форм влаги (аналитической, гидратной);
- окисление соединений железа, меняющее массу остатка и создающее погрешность при гравиметрическом завершении.

Таким образом, для отходов добычи и переработки угля необходим прямой метод определения органического углерода, учитывающий специфику их минерального состава.

## **1.6 Нормативная база по разработке и утверждению методического и метрологического обеспечения**

Эффективность оценки качества и безопасности углей и отходов их добычи и переработки напрямую зависит от уровня методического и метрологического обеспечения. В Российской Федерации сформирована многоуровневая система нормативных документов, регламентирующих разработку, аттестацию и применение методик измерений, а также требования к стандартным образцам. Настоящий подраздел содержит анализ действующей нормативной базы по двум ключевым направлениям: аттестация методик измерений и оценка метрологических характеристик СО.

*Аттестация методик измерений.* основополагающим документом является ГОСТ Р 8.563, который устанавливает требования к разработке и аттестации методик в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений.

В соответствии со статьей 5 Федерального закона № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» (№102-ФЗ), измерения, выполняемые при оценке соответствия продукции обязательным требованиям, должны проводиться по аттестованным методикам. Аттестация включает подтверждение полноты изложения операций, обоснованности показателей точности и соответствия метрологическим требованиям. Для методик количественного химического анализа дополнительно применяются стандарты, регламентирующие оценку правильности и прецизионности.

Оценка показателей точности методик производится различными методами: с использованием образцов для оценивания, однофакторных планов эксперимента, метода добавок, метода варьирования навески, а также с привлечением межлабораторных сличительных испытаний. Для целей настоящего исследования выбраны методы варьирования навески и метод добавок, позволяющие выявить матричные эффекты и оценить правильность.

*Оценка метрологических характеристик стандартных образцов.* Важнейшим элементом обеспечения прослеживаемости результатов измерений и контроля точности является использование СО. В Российской Федерации применяются требования, гармонизированные с международными правилами, в частности с документом ГОСТ ISO Guide 35 «Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). Характеризация СО (оценка однородности, стабильности, аттестованных значений) может выполняться тремя способами: в одной лаборатории с применением первичных методов, межлабораторными сличительными испытаниями или сочетанием этих подходов.

При разработке СО применяют прямые методы (непосредственное измерение аттестуемой характеристики), косвенные (расчёт по примесям), межлабораторный эксперимент (усреднение результатов независимых лабораторий) и расчётный метод (по известным характеристикам исходных веществ). Для целей настоящего исследования наиболее приемлемым является сочетание межлабораторного

эксперимента и прямых методов измерений с применением метрологически обеспеченного оборудования.

Установлено, что для сопоставления результатов, получаемых разными методами, а также для контроля точности необходимо иметь надежный инструмент сопоставления — методики с повышенной точностью и стандартные образцы. Порядок разработки стандартных образцов, включая оценку их однородности, стабильности и расчёт неопределённости аттестованных значений (в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35 и РМГ 93-2015 «Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов»), подробно изложен в Главе 5. В настоящее время отсутствуют стандартные образцы с аттестованными значениями фтора и ртути в углях, а также органического углерода в твердых отходах добычи и переработки углей, что обосновывает актуальность их разработки в рамках настоящего исследования.

#### **Выводы по главе 1:**

Установлено, что для активного вовлечения как вновь образовавшихся, так и уже накопленных отходов важно знать их состав и использовать достоверную информацию о ПОЭ, которые находятся в составе углей, а также о приоритетных загрязнителях в отходах добычи и переработки углей и их влиянии на окружающую среду.

Показано, что в Российской Федерации имеется широкий спектр разных методов, утвержденных в ранге стандартов по определению ПОЭ таких элементов как фтор, ртуть в угле, но при этом отсутствует иерархия, не выбран арбитражный метод, к которому можно было бы обратиться при возникновении разногласий, показано, что нет единого подхода при определении экологически значимых элементов в углях и отходах их добычи и переработки.

Проведенный анализ показал, что методики измерений, регламентированные в стандартах, недостаточно оснащены стандартными образцами для контроля погрешности. Установленные требования об использовании образцов,

соответствующих анализируемым пробам, зачастую не могут быть выполнены из-за отсутствия или крайне ограниченного количества таких образцов.

Проведенный анализ и результаты МСИ подтверждают, что основная проблема заключается не в отсутствии методов, а в отсутствии единства измерений и средств контроля точности, что затрудняет управление качеством угольной продукции. Это обуславливает необходимость создания методик с повышенной точностью и стандартных образцов.

Проведен анализ отечественных и зарубежных исследований по определению органического углерода, показано, что отсутствует единая терминология, что существенно затрудняет понимание определяемой величины. Широко изучены методы определения органического углерода в сферах, отвечающих за глобальное изменение климата, однако практически отсутствуют методы определения органического углерода в твердых отходах добычи и переработки угля. Установлено, что стандартизованный метод определения углерода не может быть использован для определения углерода в материалах, которые содержат большое количество мешающих элементов, в частности соединений железа. Кроме того, установлено ограничение метода, так как при анализе материалов, содержащих большое количество воды или других примесей углерод, определяется как сумма карбонатов минеральной массы и водорода, входящего в состав аналитической и гидратной воды.

В ходе рассмотрения способов разработки и аттестации метрологического обеспечения установлена прямая взаимосвязь между процедурами оценивания методик измерений и аттестацией стандартных образцов. Проверка характеристик методик (точности, правильности, повторяемости) требует применения надежных подходов, таких как метод добавок в сочетании с методом разбавления. Для стандартных образцов, в свою очередь, обязательной является процедура аттестации с привлечением таких методов, которые позволяют обеспечить прослеживаемость и достоверность результатов.

С учетом вышеизложенного разработка методов и средств обеспечения измерений показателей безопасности углей и отходов их добычи и переработки является актуальной.

Проведенный анализ литературных источников, а также результаты МСИ по показателям безопасности углей, позволили сформулировать следующие **основные задачи исследования**:

1. Проведение экспериментальных исследований при выборе способа пробоподготовки и условий проведения измерений ртути и фтора в углях, а также органического углерода в отходах добычи и переработки угля, с целью снижения потерь перечисленных элементов и учета их нахождения в минеральной и органической формах.

2. Разработка методик измерений массовой доли фтора и ртути в углях, массовой доли органического углерода в отходах добычи и переработки углей и оценка метрологических характеристик.

3. Разработка и последующая оценка метрологических характеристик стандартных образцов с установленным содержанием фтора и ртути в углях и органического углерода в отходах его добычи и переработки;

4. Внедрение разработанных методов и стандартных образцов в практику производственных предприятий.

## Глава 2 Методы и объекты исследования

### 2.1 Методы исследования

Анализ литературных данных показал, что для определения показателей качества углей и отходов их добычи и переработки в настоящее время применяется широкий спектр аналитических методов. Выбор метода зависит от специфики анализируемых объектов и форм нахождения определяемых компонентов. Для таких элементов, как фтор и ртуть, характеризующихся различным распределением в органической и минеральной составляющих углей, отсутствуют унифицированные подходы к пробоподготовке и измерениям, что приводит к существенным расхождениям результатов [30, 31, 81]. Для органического углерода, определяемого в отходах добычи и переработки углей, соответствующие методики полностью отсутствуют. Однако, принятые методы для других объектов исследования (основанные на высокотемпературном сжигании) не учитывают влияния карбонатов, различных форм влаги и соединений железа в виде сульфидов (прежде всего пирит  $\text{FeS}_2$ ) и сульфатов, которые в окислительной среде претерпевают сложные превращения, сопровождающиеся как выделением  $\text{SO}_2$ , что соответственно ведет к уменьшению массы, так и увеличением массы за счет присоединения кислорода, данные обстоятельства могут повлиять на результаты измерений. [63, 82].

Это определило необходимость проведения экспериментальных исследований с использованием комплекса взаимодополняющих методов, позволяющих получить достоверные данные о составе объектов исследования.

Для всех исследуемых проб углей проводили исследования с использованием стандартных методов, регламентированных национальными и межгосударственными стандартами, а также по специально разработанным методикам.

#### *Определение зольности*

Зольность аналитической пробы  $A$ , % определяли гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ Р 55661. Зольность пробы отходов добычи и сжигания углей, выраженную в процентах, вычисляли по формуле (2.1):

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где  $m_1$  – масса пустого тигля, г;

$m_2$  – масса тигля с навеской, г;

$m_3$  – масса тигля с золой, г.

#### *Определение влаги*

*Гравиметрический метод.* Влагу в аналитической пробе ( $W$ , %) определяли высушиванием. Пробу массой  $(1,0 \pm 0,1)$  г высушивали до постоянной массы при температуре от  $105^\circ\text{C}$  до  $110^\circ\text{C}$  в соответствии с ГОСТ 33503–2015(ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007) «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе». Массовую долю влаги рассчитывали по формуле (2.2):

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100, \quad (2.2)$$

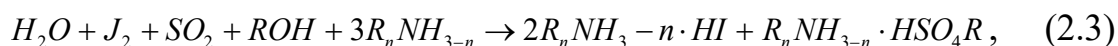
где  $m_1$  – масса тигля с навеской пробы до высушивания, г;

$m_2$  – масса тигля с навеской пробы после высушивания, г;

$m$  – масса навески пробы, г.

Гравиметрический метод не позволяет дифференцировать формы влаги (гигроскопическую и кристаллогидратную). Для более глубокого изучения форм связи воды и динамики потерь массы при нагреве применяли методы, реализованные на базе Государственного первичного эталона содержания воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173 [63].

*Волюмометрическое титрование по Карлу Фишеру.* Анализ проводили с применением установки, реализующей волюмометрическое титрование по Карлу Фишеру. Метод основан на химическом взаимодействии воды с йодом, диоксидом серы и органическим амином по реакции Фишера.



где  $R$  – алкиловая и алкоксиловая группа.

Массовую долю воды рассчитывали по объему реактива Фишера, добавленного в ячейку по формуле:

$$W = \frac{T \cdot V}{m} \cdot 100, \quad (2.4)$$

где  $T$  – титр раствора титранта, мг/см<sup>3</sup>;

$V$  – объем раствора титранта, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса навески, мг.

*Термогравиметрический анализ, совмещенный с масс-спектрометрией (ТГА/МС).*

ТГА/МС позволяет регистрировать изменение массы пробы в непрерывном режиме нагрева и одновременно идентифицировать состав выделяющихся газов (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и др.) по характерным масс-числам ( $m/z$ ), что критически важно для понимания процессов, протекающих в сложных минерально-органических матрицах.

Изучение термического поведения необходимо для корректной интерпретации результатов озоления. Установлено, что процессы, протекающие при озолении, разнонаправлено влияют на массу остатка. Окисление органического вещества сопровождается закономерной убылью массы за счет удаления летучих (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O). В противоположность этому, превращения минеральной части, прежде всего окисление железосодержащих соединений (например, пирита в гематит), могут приводить как к привесу (за счет связывания кислорода), так и к убыли массы (при дегидратации или декарбонизации), что вносит неопределенность в результаты прямого гравиметрического определения зольности. Приведенные уравнения реакции, которые протекают при нагревании проб угля, иллюстрируют разнонаправленное изменение массы [63]:



*Определение серы*

Определение серы в пробах углей и отходов их добычи и переработки проводили в соответствии с ГОСТ 8606-2015 «Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка».

*Определение фтора.*

Определение массовой доли общего фтора в углях проводили по ГОСТ Р 59014-2020 «Угли бурые каменные и антрацит. Определение содержания фтора».

## Определение ртути

Для определения ртути в углях применяли метод по ГОСТ Р 59176-2020 «Топливо твердое минеральное. Определение ртути на основе прямого сжигания».

## 2.2 Средства измерений, стандартные образцы, вспомогательное оборудование

Все измерения в настоящей работе проводились с использованием средств измерений, эталонов и оборудования с соответствующим метрологическим статусом и отвечающим требованиям №102-ФЗ, приведенными в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Используемое оборудование и соотнесение к применяемым методикам

Оборудование	Методика определения
Серийно выпускаемое оборудование	
Весы I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 (электронные лабораторные, максимальная нагрузка не менее 200 г, действительная цена деления 0,1 мг)	Фтор, ртуть, органический углерод
Оборудование для термической обработки проб, включая сушку и охлаждение	
Калориметрическая установка по ГОСТ 147 (включая калориметрическую бомбу, тигли для сжигания, запальную проволоку из платины или хромоникелевого сплава длиной ~100 мм)	Фтор
Муфельная печь с электронагревом и терморегулятором, обеспечивающая нагрев до 900 °С	Фтор
Электропечь лабораторная типа SNOL 8.2/1100 (диапазон регулирования 50–1100 °С, нестабильность поддержания температуры $\pm 0,8$ °С)	Ртуть, органический углерод
Пиролитическая приставка «ПИРО-915+» (в комплекте с анализатором ртути РА-915М)	Ртуть
Баня лабораторная песчаная (нагрев до 200 °С)	Органический углерод
Баня водяная	Фтор
Шкаф сушильный с электронагревом, терморегулятором и регулируемой вентиляцией (температура (105 $\pm$ 5) °С и (160 $\pm$ 5) °С)	Фтор
Шкаф сушильный с электронагревом, терморегулятором и регулируемой вентиляцией (нагрев до 130 °С, поддержание $\pm 5$ °С)	Органический углерод
Эксикатор с осушающим веществом (прокаленный хлористый кальций) по ГОСТ 25336	Фтор, органический углерод
Аналитическое оборудование для измерений	
Анализатор жидкости ЭКСПЕРТ-001 (ФИФ 21068-01), диапазон измерений ЭДС от –3200 до 3200 мВ, предел погрешности $\pm 1,5$ мВ (используется в режиме иономера и рН-метра)	Фтор
Комплект электродов: фторид-селективный электрод Элит 221 10 (диапазон рF 6,00–0,35, отклонение от линейности $\pm 6$ мВ) и электрод сравнения ЭСр 10103-3,5 (потенциал (208 $\pm$ 6) мВ)	Фтор

Оборудование	Методика определения
Анализатор ртути РА-915М (ФИФ 59385-14) с программным обеспечением РАПИД, в комплекте с пиролитической приставкой «ПИРО-915+» и кварцевыми лодочками	Ртуть
pH-метр лабораторный (на базе анализатора Эксперт-001)	Фтор
Оборудование для пробоподготовки и вспомогательные устройства	
Магнитная мешалка с металлическими брусочками в политетрафторэтиленовой оболочке	Фтор
Дозаторы пипеточные одноканальные переменного объема (10–100 мм <sup>3</sup> и 100–1000 мм <sup>3</sup> ) по ГОСТ 28311	Ртуть
Плитка электрическая по ГОСТ 14919	Органический углерод
Сито металлотканое с размером отверстий 212 мкм	Ртуть, органический углерод
Щипцы тигельные по ТУ 64-1-973	Органический углерод
Штативы для пипеток горизонтальные из полипропилена на 12 мест	Фтор
Промывалки из полипропилена или полиэтилена	Фтор, органический углерод
Стеклянная палочка для перемешивания	Фтор
Часовое стекло	Органический углерод
Лабораторная посуда	
Мерные колбы по ГОСТ 1770: 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-1000-2 или 2а-50-2, 2а-100-2, 2а-200-2, 2а-1000-2	Фтор, ртуть
Цилиндры мерные по ГОСТ 1770: 1-10-2, 1-25-2, 1-50-2	Фтор, ртуть
Пипетки с одной меткой по ГОСТ 29169: 2-2-5, 2-2-10, 2-2-50	Фтор
Пипетки градуированные по ГОСТ 29227: 2-1-2-1, 2-1-2-2, 2-1-2-5, 2-1-2-10	Фтор, ртуть
Стаканы химические по ГОСТ 25336: Н-1-50 ТХС, В-1-150 ТХС, В-1-600 ТХС, В-1-1000 ТХС	Фтор, органический углерод
Колбы вместимостью 500 см <sup>3</sup>	Органический углерод
Воронки	Органический углерод
Тигли фарфоровые низкие № 4 по ГОСТ 9147 (с крышками)	Органический углерод
Банки и контейнеры из полипропилена или полиэтилена с плотно закрывающимися крышками	Фтор
Фильтровальная бумага ФБ-II, ФС-I по ГОСТ 12026; «синяя лента» по ГОСТ 12026	Фтор, органический углерод
Ареометры по ГОСТ 18481	Фтор
Реактивы	
Кислород газообразный (чистота не менее 99,5 %, не допускается электролизный)	Фтор
Вода деионизированная 2-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501	Фтор, ртуть
Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144	Фтор
Вода степени чистоты 1 по ГОСТ Р 52501	Органический углерод
Азотная кислота ос.ч. по ГОСТ 11125	Ртуть
Соляная кислота ос.ч. по ГОСТ 3118	Органический углерод
Кислота серная концентрированная ( $\rho=1,834-1,836$ г/см <sup>3</sup> ) по ГОСТ 4204	Фтор
Калий азотнокислый по ГОСТ 4217	Фтор
Калий хлористый по ГОСТ 4234	Фтор
Калий двухромовокислый х.ч. по ГОСТ 4220	Ртуть
Натрий фтористый по ГОСТ 4463	Фтор
Натрия гидроксид по ГОСТ 4328	Фтор
Натрий лимоннокислый двуводный трехзамещенный	Фтор

Оборудование	Методика определения
(цитрат натрия) по ГОСТ 31227	
Кислота лимонная моногидрат по ГОСТ 3652	Фтор
Индикатор бромкрезоловый зеленый по ТУ 6-09-5420-90	Фтор
Серебро азотнокислое х.ч. по ГОСТ 1277	Органический углерод
Активированный уголь дробленый (крупность 0,42–1,7 мм)	Ртуть
Спирт этиловый гидролизный по ГОСТ Р 55878	Фтор
Эталоны, применяемые для обеспечения прослеживаемости и установления точности	
ГСО 7789-2000 (раствор фторид-ионов, 0,95–1,05 мг/см <sup>3</sup> , погрешность ±1 %)	Фтор
ГСО 7879-2001 (раствор ионов ртути, 0,95–1,05 мг/см <sup>3</sup> , погрешность ±1 %)	Ртуть
Эталонные установки из состава Государственного первичного эталона ГЭТ 173, основанные на: - волюмометрическом титровании реактивом Фишера - термогравиметрическом анализе с масс-спектрометрическим детектированием	Органический углерод

### 2.3 Объекты исследований

Выбор объектов исследования должен определяться контролируемыми показателями качества, регламентируемыми при оценке соответствия угольной продукции, а также потребностью в создании репрезентативных стандартных образцов для углей российских месторождений и отходов их переработки.

Для проведения исследований были выбраны следующие объекты:

- каменные и бурые угли Буреинского, Кузнецкого, Канско-Ачинского угольных бассейнов, Харанорского месторождения, антрацита Горловского угольного бассейна;
- отходы открытой добычи каменных и бурых углей (включающие вскрышные и вмещающие породы разного состава);
- отходы сжигания углей (золы уноса, шлак, золошлаковые смеси);
- СО состава аргиллита ГСО 7223-96;
- материалы коммерческих калибровочных образцов с установленным содержанием общего углерода производства фирмы LECO серий 67 и 68, представляющие собой порошки угля и кокса.

Отбор и подготовка проб углей для анализа проведена в соответствии с ГОСТ Р 59252 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Метод отбора пластовых проб», ГОСТ Р ИСО 13909-6 «Уголь каменный и кокс. Механический отбор проб. Часть 6. Кокс. Подготовка проб для испытаний»,

ГОСТ Р 59248-2020 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний», ПНДФ 12.4.2.1 «Отходы минерального происхождения. Рекомендации по отбору и подготовке проб. Общие положения». Перечень, наименование проб углей, отходов их добычи и переработки представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Перечень и наименование проб

Номер пробы	Наименование пробы
1	Порода глиежа (горельник) Канско-Ачинский бассейн
2	Золошлаковые отходы АО «Красноярская ТЭЦ-1»
3	Золошлаковые отходы сжигания бурого угля Канско-Ачинского бассейна в котельной
4	Золошлаковые отходы сжигания бурого угля Канско-Ачинский бассейн из контейнера
5	Зола уноса от сжигания длиннопламенного угля Кузнецкого бассейна
6	Шлак от сжигания длиннопламенного угля Кузнецкого бассейна
7	Шлак от сжигания каменного угля Кузнецкого бассейна
8	Зола уноса от сжигания каменного угля Кузнецкого бассейна
9	Бурый уголь АО "Разрез Харанорский"
10	Каменный уголь Буреинского бассейна
11	Антрацит Горловского месторождения
12	Уголь каменный Кузнецкого бассейна
13	Порода вскрыши Канско-Ачинский бассейн
14	Подстилающий угольный пласт порода (алевролит) Канско-Ачинский бассейн
15	Порода вскрыши после буровзрывных работ Буреинского месторождения
16	Калибровочные образцы состава углей производства LECO серии 67 (LECO 502-670, LECO 502-673)
17	Калибровочные образцы состава углей производства LECO серии 68 (LECO 502-681)
18	Уголь каменный Кузнецкого бассейна
19	Уголь каменный Кузнецкого бассейна
20	Уголь каменный Кузнецкого бассейна
21	Уголь каменный Кузнецкого бассейна
22	Уголь каменный Кузнецкого бассейна
23	Уголь каменный Кузнецкого бассейна
24	Уголь бурый Минусинского угольного бассейна
25	Уголь каменный Кузнецкого бассейна
26	Уголь каменный Апсатского месторождения
27	Золошлаковые отходы сжигания бурого угля марки 2БР
28	Концентрат каменного угля марки Г
29	Антрацит разреза Восточный
30	Зола от сжигания концентрата каменного угля марки Г
31	Уголь бурый, Канско-Ачинский бассейн
32	Уголь каменный Южно-Якутского бассейна
33	Уголь каменный Южно-Якутского бассейна

Номер пробы	Наименование пробы
34	Уголь каменный Южно-Якутского бассейна

Пробы углей и отходов их добычи и переработки проходили предварительную пробоподготовку, являющуюся неотъемлемой частью разработки методик и стандартных образцов.

Материал угля для разработки и аттестации методик готовят к измерениям с учетом следующих стадий: сушка, дробление, просеивание, деление и размол в соответствии с ГОСТ Р 59248-2020 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний». Пробы, подготовленные для выполнения измерений, сразу же анализируют, либо помещают в контейнер, снабженный информацией о способе их взятия и хранения до проведения измерений. Непосредственно перед измерением пробу тщательно перемешивают не менее минуты и отбирают навеску для испытаний.

Материал отходов добычи и сжигания углей готовят путем последовательного измельчения в щековой, валковой дробилках и в истирателе. Для исключения изменения влаги пробы за счет процессов сорбции / десорбции воды из атмосферы воздуха пробу кондиционируют и тщательно перемешивают. Влагу воздушно-сухой пробы определяют высушиванием навески в сушильном шкафу при температуре (105 – 110) °С.

Исходный материал для создания стандартных образцов готовят в соответствии с ГОСТ 27872-88 «Метрология. Стандартные образцы. Методика изготовления и аттестации стандартных образцов состава горных пород и минерального сырья». Подготовленный материал расфасовывают в полиэтиленовые банки, массой от 30-70 г.

## **Выводы по главе 2:**

Объектами исследований выбраны каменные и бурые угли основных угольных бассейнов Российской Федерации (Кузнецкого, Канско-Ачинского, Буреинского, Горловского, Харанорского, Апсатского, Минусинского, Южно-

Якутского), а также отходы их добычи (вскрышные и вмещающие породы) и сжигания (золы уноса, шлаки, золошлаковые смеси). Всего исследовано 34 пробы, отбор и подготовка которых проведены в соответствии с национальными стандартами.

В ходе исследования для характеристики проб был использован широкий спектр современных методов и средств измерений:

- стандартизованные методы отбора проб;
- стандартизованные методы определения зольности и содержания серы;
- определение воды проводили с применением эталонных установок из состава Государственного первичного эталона ГЭТ 173, основанных на термogrавиметрическом анализе с масс-спектрометрическим детектированием и волюмометрическом титровании реактивом Фишера;
- метод атомно-абсорбционной спектроскопии с эффектом Зеемана;
- потенциометрическое титрование с фтор-селективным электродом;
- средства измерений, эталоны и применяемое оборудование имеют соответствующий метрологический статус, отвечающий требованиям законодательства в области обеспечения единства измерений.

## **Глава 3 Разработка методик с улучшенными метрологическими характеристиками для определения фтора и ртути в углях**

Как отмечалось в главе 1, способы определения фтора и ртути существенно зависят от форм их нахождения в углях, которые могут быть представлены как в органической, так и в минеральной составляющих. Проведенный анализ имеющихся методов определения фтора и ртути в углях, представленный в главе 1 и результаты МСИ [30] свидетельствуют о том, что основная проблема заключается не в отсутствии методов как таковых, а в отсутствии межлабораторной сопоставимости результатов и соответствующих стандартных образцов, что напрямую затрудняет управление качеством угольной продукции при подтверждении соответствия.

Методики разрабатывали с учетом принятой стандартной угольной пробоподготовки: аналитическую пробу измельчают до прохождения через сито с размером отверстий 212 мкм. Допускается использовать пробу, проходящую через сито с размером отверстий 200 мкм. Измельченную пробу, разложенную тонким слоем, выдерживают на воздухе при комнатной температуре в течение минимального времени, необходимого для достижения равновесия между влажностью пробы и влажностью окружающей атмосферы для достижения воздушно-сухого состояния.

### **3.1 Разработка методики определения массовой доли общего фтора в углях**

#### **3.1.1 Обоснование выбора метода определения общего фтора в углях**

В Российской Федерации действует ряд методик в ранге межгосударственных и национальных стандартов, регламентирующих процедуру определения массовой доли фтора в углях. Для обеспечения сопоставимости результатов и расширения аналитической базы целесообразно дополнить обзор стандартами Китая. Анализ показывает (таблица 3.1), что существующие методики базируются на разных принципах перевода фтора в раствор: в одних

случаях применяется пирогидроллиз, в других — сжигание пробы в калориметрической бомбе. Соответственно, определение фтора в полученном растворе также проводят различными способами — либо методами ионной хроматографии, либо потенциометрией с использованием фторселективного электрода. В настоящем разделе представлен сравнительный анализ российских и китайских стандартов: ГОСТ 32982-2014 (ИСО 11724:2004) «Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора», ГОСТ Р 59014-2020 «Угли бурые, каменные и антрацит. Определение содержания фтора» и GB/T 4633-2014 «Методика определения количественного состава фтора в угле», выполняемый с целью выявления их принципиальных различий и сходств, что позволяет обосновать выбор оптимальных условий и разработать усовершенствованную методику определения общего фтора в углях. Сопоставление методов приведено в таблице 3.1.

Проведенный сравнительный анализ указанных стандартов (ГОСТ 32982-2014, ГОСТ Р 59014-2020, GB/T 4633-2014) позволил выявить основные факторы, влияющие на точность определения массовой доли общего фтора в углях, которые в дальнейшем были учтены при разработке методики.

Выбор способа перевода пробы в аналитическую форму обусловлен формами нахождения фтора в минеральной части углей. Аналит преимущественно связан с минеральной составляющей (флюорит, апатит, слюды), разложение которых требует различных условий. Традиционное кислотное разложение не обеспечивает полноты извлечения фтора из минеральных форм, а сплавление сопряжено с высоким риском внесения загрязнений, что снижает достоверность результатов.

Установлено, что способ перевода фтора в раствор, основанный на пирогидроллизе (ГОСТ 32982, GB/T 4633), связан с трудно контролируемыми параметрами: неравномерностью нагрева пробы, скоростью подачи водяного пара и кислорода, герметичностью системы и эффективностью улавливания фторидов.

Таблица 3.1 – Сопоставление методов определения фтора в углях

GB/T 4633-2014	ГОСТ 32982-2014	ГОСТ Р 59014-2020	Сходство / различие
Область применения: уголь бурый, каменный и антрациты	Область применения: уголь всех видов и продукты его переработки, включая кокс, брикеты и золу уноса	Область применения: бурые и каменные угли, антрацит, а также на кокс, брикеты и торф при зольности не более 30%	Различие: В ГОСТ 32982 и ГОСТ Р 59014 более широкая область применения
Суть метода: По сути, аналогично ГОСТ 32982, пиролизат не улавливается поглотительным щелочным раствором. Щелочь добавляется после сбора гидролизата	Суть метода: Определение содержания общего фтора, заключающееся в количественном извлечении фтора путем пиролизатического сжигания навески твердого топлива с последующим определением фтор-ионов в поглотительном растворе с помощью фторселективного электрода	Суть метода: Определение содержания общего фтора, заключающееся в сжигании навески в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода с раствором NaOH, поглощающим пары фторидов, далее в присутствии цитратного буфера определяют содержание фторид-ионов с помощью фторселективного электрода	Различие: Пиролизат (ГОСТ 32982 и GB/T 4633) требует сложной герметизации, контроля потоков и конденсата — источник потерь фтора (особенно летучих соединений) при неполном улавливании; Сжигание в бомбе (ГОСТ Р 59014) обеспечивает полное окисление матрицы угля. Сходство: потенциметрическое определение фторид-ионов после сжигания навески для всех стандартов
Диапазон определения: Диапазон не установлен	Диапазон определения: От 0,001% до 0,1% (от 10 до 1000мкг/г)	Диапазон определения: от 10 до 1000мкг/г	Различие: GB/T 4633-2014 отсутствует диапазон определений
Температура сжигания: 1100°C	Температура сжигания: 1200°C	Температура сжигания: не регламентируется, но заданы экстремальные условия проведения реакции (давление кислорода 3,0Мпа, применение запальной проволоки, критерий успешного сжигания – отсутствие несгоревших остатков или стажи	Различие: в температуре и условиях сжигания

GB/T 4633-2014	ГОСТ 32982-2014	ГОСТ Р 59014-2020	Сходство / различие
<p>Установка для сжигания навески топлива: Приведена схематично. Кварцевая трубка, изготовленная из кварца (внешний диаметр - 22 мм, внутренний диаметр – 17,5 мм). Указано, что используется платино-родивая термопара. При T=1200°C платино-родивая термопара точнее, а другая будет искажать данные. Есть указания по герметизации соединений</p>	<p>Установка для сжигания навески топлива: Установка показана подробно. Описаны направления потоков пара и кислорода с возможностью управления ими и сбросом конденсата. Подробно описан способ продвижения лодочки с помощью внешнего магнита. Кварцевая трубка, изготовленная из чистого полупрозрачного кварца (внешний диаметр - 25 мм, внутренний диаметр - 20 мм). Материал термопары не указан. При T=1200° платино-родивая термопара точнее, а другая будет искажать данные</p>	<p>на стенках бомбы) Калориметрическая бомба (в составе установки по ГОСТ 147)</p>	<p>Сходство: у двух стандартов GB/T 4633-2014 и ГОСТ 32982-2014 однотипное применяемое оборудование. Требования к кварцевой трубке; материалу термопары. Различие: Степень описания применяемой установки, возможно предположить, что имеются все дополнения, касающиеся сброса избыточного кислорода, конденсата, переключения парокислородных потоков, указания по продвижению лодочки. ГОСТ Р 59014 основан на сжигании в калориметрической бомбе.</p>
<p>Посуда: Нет указаний по материалу используемой посуды</p>	<p>Посуда: Мерная посуда - стеклянная по ГОСТ 1770 и ГОСТ 25336. Все реактивы хранятся в таре из полиэтилена высокого давления или полипропилена. Вся полимерная тара предварительно кондиционируется раствором соляной или азотной кислот 24 часа и потом промывается водой</p>	<p>Посуда: Мерная посуда - стеклянная по ГОСТ 1770 и ГОСТ 25336.</p>	<p>Сходство: В ГОСТ 32982-2014 и ГОСТ Р 59014-2020 схожие требования к посуде. Различие: В GB/T 4633-2014 отсутствует полное описание требований к посуде.</p>

GB/T 4633-2014	ГОСТ 32982-2014	ГОСТ Р 59014-2020	Сходство / различие
<p>Реактивы: Указанные в стандарте реактивы аналитические, вода 2-ой степени Кварц 0,5мм-1,0мм Кислород 99,5% NaF – сушат 2 часа при 120°C Буферный раствор: в состав входит натрий лимоннокислый, нитрат калия, рН доводят азотной кислотой до 6,0</p>	<p>Реактивы: Все реактивы ч.д.а. вода 2-ой степени Кварц макс 0,75мм Кислород 99,5% NaF – сушат 1 час при 110°C Буферный раствор: в состав входит Трилон Б, нитрат калия, ацетат аммония рН доводят до 6,5 ледяной уксусной кислотой</p>	<p>Реактивы: Все реактивы х.ч. или ч.д.а. вода 2-ой степени Буферный раствор: 147 г цитрата натрия и 10,1 г KNO<sub>3</sub> растворяют в воде, доводят лимонной кислотой рН до 6.0 и объем до 500 мл.</p>	<p>Сходство: Установлена чистота реактивов. Различие: указаны разные величины для: размера частиц кварца, времени и температуры сушки, состава буферного раствора, значения рН.</p>
<p>Поглотительный раствор: Раствор NaOH -10 г/л</p>	<p>Поглотительный раствор: Раствор NaOH -2 г/л</p>	<p>Поглотительный раствор: Раствор NaOH – 1 NaOH моль-экв/дм<sup>3</sup></p>	<p>Сходство: одинаковый раствор NaOH. Различие: разная концентрация раствора может приводить к неполному улавливанию ионов фтора, особенно при высоком их содержании</p>
<p>Исходный стандартный раствор фторида готовят в два этапа: Концентрация фторид-иона 1000 мкг/мл в воде Несколько растворов Стандартных образцов: 100 мкг/мл, 250 мкг/мл, 500 мкг/мл в воде</p>	<p>Исходный стандартный раствор фторида: Концентрация фторид-иона 200 мкг/г в воде</p>	<p>Рабочий стандартный раствор с концентрацией фторид-иона 100 мкг/см<sup>3</sup> в 100 см<sup>3</sup></p>	<p>Сходство: применяется одинаковый стандартный раствор Различие: концентрация фторид-ионов в растворе; количество растворов для градуировки.</p>
<p>Стандартные растворы для градуировки: 1мкг/мл, 3 мкг/мл, 5 мкг/мл,7 мкг/мл, 10 мкг/мл в воде с буферным раствором</p>	<p>Стандартные растворы для градуировки: 1,2,3,4 мкг/г в поглотительном растворе с буферным раствором</p>	<p>Стандартный раствор для градуировки с концентрацией фторид-иона 1000 мкг/см<sup>3</sup></p>	<p>Различие: В стандарте GB/T 4633-2014 градуировочные растворы готовят на воде, а анализируемые пробы — на поглотительном растворе NaOH (после сжигания). Различие в</p>

GB/T 4633-2014	ГОСТ 32982-2014	ГОСТ Р 59014-2020	Сходство / различие
			<p>ионной силе, рН и содержании натрия приводит к систематическому смещению потенциала фторселективного электрода (эффект «матрицы»).</p> <p>В ГОСТ 32982-2014 и ГОСТ Р 59014-2020 градуировочные растворы готовят на основе поглотительного раствора. Применяются разные концентрации. При взятии меньших концентраций требуется соблюдать точность разбавления, требуется более тщательное взвешивание, что может повлиять на внесение дополнительной погрешности при приготовлении раствора.</p>
<p>Измерение фактического уклона потенциметрической кривой:</p> <p>1. По двум крайним точкам концентраций</p> <p>2. Или по всем концентрациям</p> <p>Между измерениями электрод промывают водой.</p>	<p>Измерение фактического уклона потенциметрической кривой: по всем концентрациям.</p> <p>Между измерениями электрод промывают водой, но потом каждый раз выдерживают 30с в растворе для кондиционирования и после этого осушают и помещают в следующий измеряемый раствор Раствор для кондиционирования готовят с добавлением поглотительного раствор, стандартного раствора и буферного.</p> <p>Это позволяет работать в середине шкалы электрода, что</p>	<p>Градуировочный график строят по пяти градуировочным растворам с содержанием фторид-иона</p>	<p>Различие:</p> <p>Разный принцип построения градуировочной зависимости. В стандарте GB/T 4633-2014 двухточечная градуировка не позволяет выявить нелинейность электродной характеристики особенно на низких концентрациях, напротив многоточечная градуировка в стандартах ГОСТ 32982-2014 и ГОСТ Р 59014-2020 позволяет построить реальную характеристику электрода, что дает возможность рассчитать коэффициент корреляции и оценить линейность.</p>

GB/T 4633-2014	ГОСТ 32982-2014	ГОСТ Р 59014-2020	Сходство / различие
	точнее		
Проверка стабильности работы прибора: Проверяется исключительно чистота промывки электрода водой	Проверка стабильности работы прибора: Специально оговаривается порядок измерений градуировочных растворов и проверки стабильности прибора для измерения потенциалов рабочих и градуировочных растворов	Проверка стабильности работы прибора: Оговаривается порядок измерений градуировочных растворов и проверки стабильности градуировки	Различие: В GB/T 4633-2014 не прописан порядок измерений, который влияет на результат
Навеска: 0,5 г	Навеска: 0,25 г или больше в зависимости от предполагаемого содержания фтора в угле	Навеска: 1 г с точностью 0,1 г	Различие: масса навески отличается, причем в ГОСТ 32982-2014 приведено допущение по изменению массы в зависимости от содержания фтора в угле; в ГОСТ Р 59014-2020 указана точность взвешивания
Определение фторид-ионов проводится в анализируемых поглотительных растворах: При потенциометрическом определении используется метод стандартных добавок. Расчет ведется по единой формуле, включающей в себя калибровочный коэффициент, потенциалы растворов до и после добавления стандартных растворов, пересчет на содержание фтора в угле. Холостой опыт не производится Процедура: Колба-приемник продуктов горения угля, изначально ставится пустая.	Определение фторид-ионов проводится в анализируемых поглотительных растворах: Используется метод добавок.  Формулы расчета одинаковы. В стандарте при расчетах учтено три стадии: расчет калибровочного коэффициента электродной системы, определение концентрации F в измеряемом растворе (гидролизате), в добавленном растворе, в холостом опыте, конечный расчет концентрации фтора в угле. Процедура: Продукты горения	Определение фторид-ионов проводится в анализируемых поглотительных растворах: Измеряют потенциал фторид-селективного электрода в растворах следуя процедуре измерения потенциалов в градуировочных растворах, но не более чем в четырех анализируемых растворах подряд. Используя градуировочный график, определяют содержание фторид-иона в анализируемом растворе и в растворе холостого опыта. С учетом дрейфа измерительного сигнала полученное значение	Сходство: Применяется метод добавок Различие: Учет входных величин в формулу расчета (в стандарте GB/T 4633-2014 не учтен холостой опыт, что может привести к возникновению систематической погрешности). Процедура улавливания пробы должна учитывать герметичность системы для исключения потери летучей фракции фтора, получившийся раствор должен анализироваться количественно. Стандарт GB/T 4633 предписывает добавлять раствор гидроксида натрия до изменения окраски индикатора

GB/T 4633-2014	ГОСТ 32982-2014	ГОСТ Р 59014-2020	Сходство / различие
<p>Продукты горения охлаждаются вне колбы-приемника и свободно капают в нее в виде конденсата. После сбора конденсата с продуктами горения в колбу-приемник добавляют раствор гидроксида натрия до изменения окраски по индикатору бромкрезоловому зеленому на синий, далее добавляют буферный раствор с рН=6,0. Доводят до 100 водой и выдерживают 30 мин.</p>	<p>поступают в поглотительный сосуд Дрекслея с рассекателем Шотта. Сосуд Дрекслея заполнен поглотительным раствором и находится в водяной рубашке с проточной водой. Пирогидролизат количественно переносят в другую, полипропиленовую, емкость и охлаждают.</p>	<p>содержания фтора в анализируемом растворе. пересчитывают по формуле с учетом истинного содержания фторид-ионов в градуировочном растворе и с учетом содержания фторид-ионов в выбранном градуировочном растворе.</p>	<p>бромкрезолового зеленого на синюю, после чего вводить буферный раствор с рН 6,0, доводить объем водой до 100 см<sup>3</sup> и выдерживать 30 минут, тогда как в стандартах ГОСТ 32982 и ГОСТ Р 59014 допускается определение рН с помощью рН-метра.</p>
<p>Измерение: Весь раствор переносят из колбы в стакан для потенциометрии и измеряют потенциал. Колба не промывается. Потом добавляют 1 мл одного из эталонных растворов и опять измеряют потенциал. Холостой опыт не проводят</p>	<p>Измерение: В приготовленный пирогидролизат добавляют 0,75 г стандартного раствора фтора концентрацией 200 мкг/г и разбавляют до 100 мм. 40 мл полученного раствора переносят в стакан для измерения, добавляют буферный раствор, доводят до 100 мл и измеряют потенциал. Проводят холостой опыт.</p>	<p>Измерение: Потенциалы фторид-селективного электрода в полученных растворах измеряют следуя процедуре измерения потенциалов в градуировочных растворах, но не более чем в четырех анализируемых растворах подряд. Проводят холостой опыт.</p>	<p>Различие в процедуре проведения измерений. В стандарте GB/T 4633-2014 холостой опыт не проводится; колба не промывается, что может приводить к накоплению систематической погрешности при количественном определении фтора.</p>
<p>Расчет содержания фтора в угле: Все сведено в одну формулу, где учитывается добавленная концентрация и объем добавленного стандартного раствора, наклон калибровочной кривой для данного электрода, разница в значениях потенциала</p>	<p>Расчет содержания фтора в угле: В конечной формуле расчета учитывается значения концентрации в гидродизате испытуемой пробы, в холостом опыте, концентрация добавки, объемы всех перечисленных растворов, масса топлива,</p>	<p>Расчет содержания фтора в угле: Используя градуировочный график, определяют содержание фторид-иона в анализируемом растворе и в растворе холостого опыта. С учетом дрейфа измерительного</p>	<p>Различие: Для расчета содержания фтора по стандарту GB/T 4633-2014 применяется метод однократной добавки, когда в методиках по ГОСТ 32982-2014 и ГОСТ Р 59014 применяют «Метод градуировочного графика с</p>

GB/T 4633-2014	ГОСТ 32982-2014	ГОСТ Р 59014-2020	Сходство / различие
до и после введения стандартного раствора в испытуемый раствор, навеска топлива. Холостая проба не учитывается	взятого для анализа	сигнала полученное значение содержания фтора в анализируемом растворе. пересчитывают по формуле с учетом истинного содержания фторид- ионов в градуировочном растворе и с учетом содержания фторид-ионов в выбранном градуировочном растворе.	холостым опытом», Формулы в стандартах учитывают разные составляющие.
Максимально допустимое расхождение результатов определений: Повторяемость: До 150 мкг/г - 15 мкг/г абс. Свыше 150 мкг/г - 10 % отн. Воспроизводимость: До 150 мкг/г - 20 мкг/г абс. Свыше 150 мкг/г - 15% отн.	Максимально допустимое расхождение результатов определений: Повторяемость: До 200 мкг/г - 10 мкг/г абс. Свыше 200 мкг/г - 20 мкг/г абс. Воспроизводимость: До 200 мкг/г - 20 мкг/г абс. Свыше 200 мкг/г - 15% отн.	Максимально допустимое расхождение результатов определений: Повторяемость: До 200 мкг/г - 10 мкг/г абс. От 201 мкг/г до 500 мкг/г - 20 мкг/г абс. От 501 и более – 10% отн. Воспроизводимость: До 200 мкг/г – 20 мкг/г абс. От 201 до 500 мкг/г -30 мкг/г; От 501 и более- 15% отн.	Различие: Разбивка на поддиапазоны различна, Характеристики точности отличаются

В отличие от пирогидролита, метод сжигания в калориметрической бомбе (ГОСТ Р 59014) минимизирует указанные риски, поскольку потери аналита при его реализации обусловлены ограниченным кругом факторов, поддающихся контролю и минимизации (время выдержки после сжигания, полнота промывки бомбы). В связи с этим для разработки методики повышенной точности в качестве основы выбран именно метод сжигания в калориметрической бомбе.

Показано, что стандарт GB/T 4633 предлагает приготовление градуировочных растворов на воде без учета матрицы поглотительного раствора, что может вызывать смещение потенциала фторселективного электрода, тогда как градуировка на основе поглотительного раствора (ГОСТ 32982, ГОСТ Р 59014) обеспечивает корректное соответствие матриц. В GB/T 4633 построение градуировочной зависимости проводят по двум точкам, что не позволяет выявить нелинейность электродной характеристики, особенно при низких концентрациях. Напротив, в ГОСТ 32982 и ГОСТ Р 59014 описана многоточечная градуировка, позволяющая оценить линейность через коэффициент корреляции.

Отсутствие холостого опыта в GB/T 4633 может приводить к систематическому завышению результатов за счет неучтенного фона реактивов, воды и посуды, что особенно критично при содержании фтора менее 50 мкг/г. В рассматриваемых стандартах различается состав буферных растворов и значения pH (6,0 — в GB/T 4633 и ГОСТ Р 59014; 6,5 — в ГОСТ 32982). При этом способ контроля необходимого значения pH проводится разными способами, что может влиять на потенциал фторселективного электрода; поэтому визуальный контроль по индикатору бромкрезоловому зеленому (GB/T 4633) должен быть сопоставлен с инструментальным измерением pH.

Отсутствие четкого порядка измерений (GB/T 4633) и контроля дрейфа сигнала может приводить к нестабильности результатов, что требует периодического контроля градуировочного раствора в процессе измерений. Разброс значений массы навески (0,25; 0,5; 1,0 г) обуславливает необходимость выбора оптимальной массы, обеспечивающей представительность пробы и безопасность сжигания при сохранении концентрации фтора в диапазоне градуировки.

### 3.1.2 Обоснование выбора параметров методики определения массовой доли общего фтора в углях

Учитывая, что повышенное содержание фтора в углях определяется преимущественно неорганической частью, а также для обеспечения соответствия разрабатываемой методики основной номенклатуре российских углей (содержание фтора, как правило, не превышает 200–300 г/т), введены ограничения по зольности анализируемых проб (не более 30 %) и установлен рабочий диапазон определяемых содержаний фтора от 25 до 500 мкг/г. С учетом выявленных рисков оптимизированы параметры, влияющие на полноту извлечения фтора. Основные этапы разработки методики определения общего фтора, подлежащие уточнению для повышения точности, представлены на рисунке 3.1.

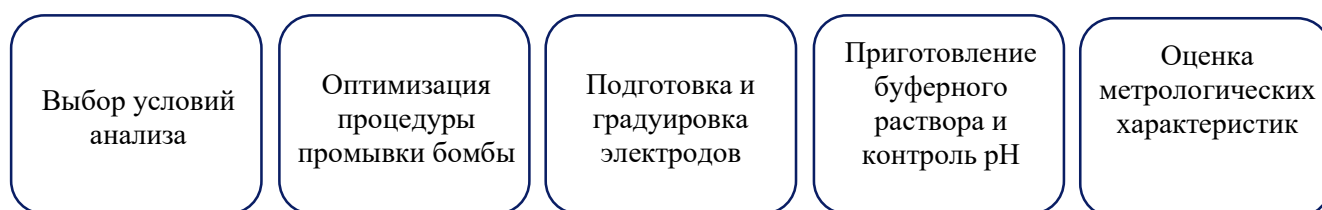


Рисунок 3.1– Основные этапы разработки методики определения общего фтора, подлежащие уточнению для повышения точности

#### *Выбор условий анализа*

Для подтверждения полноты извлечения фтора был проведен эксперимент. Навески угля массой 1,0 г сжигали в калориметрической бомбе с последующим определением массовой доли фтора в 100 мл поглотительного раствора при варьировании времени выдерживания бомбы после сжигания (5, 10, 15, 20, 25, 30 мин). Зависимость содержания фтора от времени выдерживания приведена на рисунке 3.2.

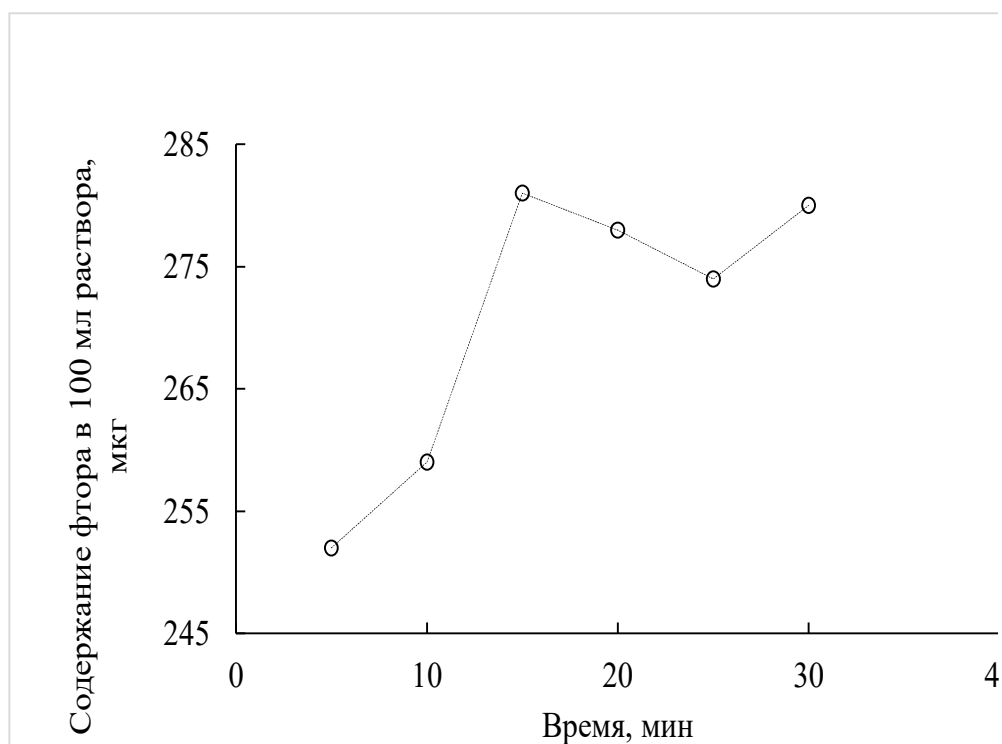


Рисунок 3.2 – Зависимость содержания фтора от времени выдерживания бомбы после сжигания

Установлено, что при времени выдерживания в течение 15 минут достигается максимальное извлечение фтора. Снижение времени приводит к занижению результата на 8–10 %, что объясняется неполным окислением минералов, содержащихся в пробе.

#### *Оптимизация процедуры промывки бомбы*

Исследована полнота смыва фтора с внутренней поверхности бомбы. На рисунке 3.3 показана зависимость содержания фтора в 100 мл промывного раствора от объема промывных вод.

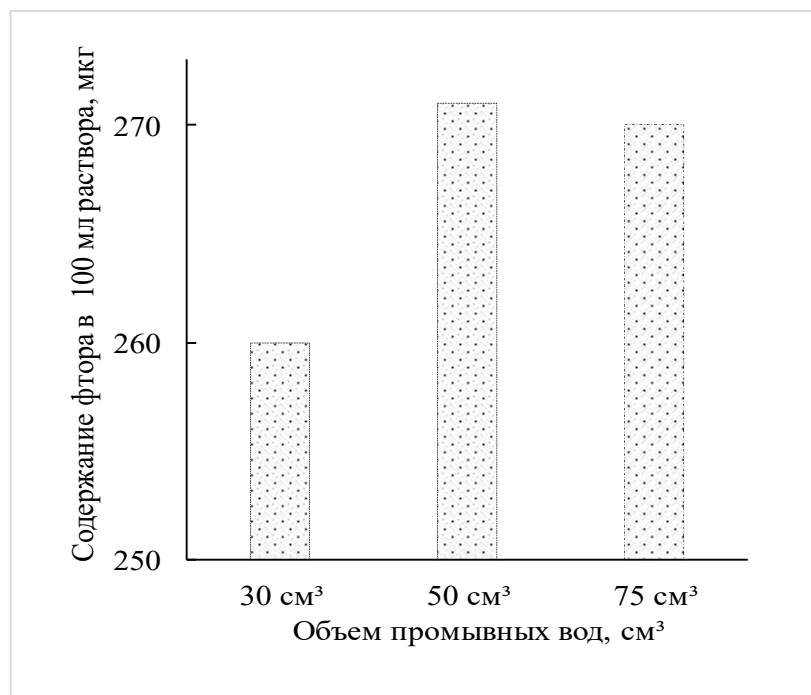


Рисунок 3.3 – Зависимость содержания фтора в растворе от объема промывных вод с внутренней поверхности бомбы

Разработан метод последовательного смыва: первая порция (15 см<sup>3</sup>) собирает основную часть раствора, вторая и третья порции (по 25 см<sup>3</sup>) обеспечивают полное удаление остаточных фторидов. Общий объем промывных вод ограничен 75 см<sup>3</sup> для сохранения концентрации фтора в диапазоне градуировки.

Сравнение однократной, двукратной и трехкратной промывки с отдельным сбором промывных вод показало, что при однократной промывке до 5 % фтора остается на поверхности бомбы.

#### *Подготовка и градуировка электродов.*

Градуировка фторид-селективного электрода является обязательной стадией разработанной методики, обеспечивающей количественную интерпретацию измеряемого потенциала. Цель градуировки — установить функциональную зависимость между аналитическим сигналом (потенциалом электродной пары, мВ) и содержанием фторид-ионов в растворе, а также подтвердить пригодность электродной системы к выполнению измерений. Для приготовления градуировочных растворов использовали стандартный образец утвержденного типа ГСО 7789-2000 с массовой концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>. Путем последовательного разбавления исходного раствора готовили серию рабочих

растворов с концентрациями, соответствующими значениям  $pF = -\lg[F^-] = 5; 4; 3,02; 2,05$ . Выбор указанных концентраций обусловлен рабочим диапазоном фторселективного электрода (от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>) и ожидаемыми содержаниями фтора в анализируемых пробах угля (от 25 до 500 мкг/г).

В химический стакан вместимостью 150 см<sup>3</sup> вносили аликвоту градуировочного раствора, доводили объем деионизированной водой до 75 см<sup>3</sup> и добавляли две капли индикатора бромкрезолового зеленого, 1-2 капли серной кислоты концентрацией 0,5N. Цвет раствора должен быть светло-желтый. Стаканы с растворами нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин, затем охлаждают до комнатной температуры. В каждый стакан добавляют 10 см<sup>3</sup> буферного раствора и доводят дистиллированной водой до общего объема 100 см<sup>3</sup>. Цвет раствора должен быть синий. В этом случае  $pH = 6,0-6,2$ . Измерения потенциала выполняли в порядке возрастания концентрации фторид-ионов — от раствора с наименьшим содержанием к раствору с наибольшим. Между измерениями электроды отмывали деионизированной водой для исключения переноса аналита. Значения потенциала регистрировали после установления стабильного сигнала. Полученные результаты представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты измерений потенциала при известной концентрации фторид-ионов для градуировки электродов

Величина $pF$ (десятичный логарифм концентрации фторид -ионов)	$E$ (мВ) (потенциал электродной пары)
5	304,9
4	363,5
3,02	421,7
2,05	477,7

Полученные данные использовали для построения градуировочного графика в полулогарифмических координатах: на оси абсцисс откладывали десятичный логарифм содержания фторид-иона ( $pF$ , мг), на оси ординат — измеренный потенциал ( $E$ , мВ). По точкам строили линейную зависимость и определяли уравнение регрессии, связывающее логарифм концентрации с потенциалом (рисунок 3.4).

В начале испытаний измеряют потенциал фторид-селективного электрода в выбранном градуировочном растворе. Далее эту операцию повторяют после

каждых четырех измерений рабочих растворов, а также по окончании всей серии измерений. Содержание фторид-ионов в этих растворах определяют по градуировочному графику. Концентрация фторид-ионов при первом измерении выбранного градуировочного раствора обозначается как  $D_1$ , концентрация фторид-ионов при втором измерении обозначается -  $D_2$ . Если полученный результат отличается от истинного содержания фторид-ионов в растворе не более чем на 5 % (отн.), то его записывают. Если полученный результат отличается от истинного количества фторид-ионов в выбранном градуировочном растворе более чем на 5 % (отн.), то испытание останавливают, т. к. стабильность измерительной системы нарушена. В этом случае результаты измерений анализируемых растворов, предшествующие последнему измерению градуировочного раствора, отбрасывают. Проводят необходимые действия по регулировке системы, повторно строят градуировочный график и производят его проверку.

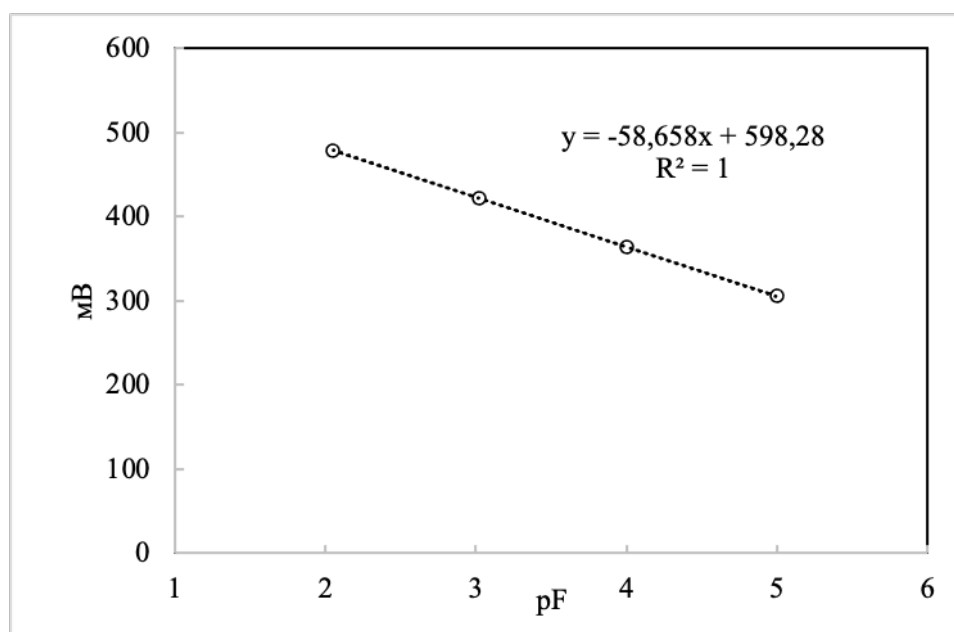


Рисунок 3.4 – Градуировочный график зависимости десятичного логарифма содержания фторид-иона (pF, мг) от измеренного потенциала (E, мВ).

#### *Приготовление буферного раствора и контроль pH*

Для стабилизации pH градуировочных и анализируемых растворов на оптимальном для работы фторид-селективного электрода уровне (6,0–6,2) использовали цитратный буферный раствор. Контроль достижения заданного pH можно осуществлять двумя способами: инструментально — с помощью pH-метра, или визуально — по изменению окраски индикатора бромкрезолового

зеленого. Индикаторный метод технически проще и не требует дополнительной аппаратуры, однако необходимо было подтвердить, что он обеспечивает ту же точность, что и инструментальный.

Для обоснования возможности замены рН-метра индикатором был проведен сравнительный эксперимент. Градуировку фторид-селективного электрода выполняли дважды: при доведении рН раствора до целевого значения по показаниям рН-метра и при доведении рН по изменению окраски индикатора. В обоих случаях измеряли потенциал электродной пары для серии градуировочных растворов с известной концентрацией фторид-ионов. Полученные градуировочные зависимости (потенциал — логарифм концентрации) сравнивали между собой. В таблице 3.3 представлены значения потенциала, измеренные в градуировочных растворах с концентрацией фторид-иона от 0,05 до 0,5 мг, для которых рН довели до целевого диапазона (6,0–6,2) с помощью рН-метра и по индикатору бромкрезоловому зеленому (фиксировали переход окраски от светло-желтой к синей).

Таблица 3.3 – Сопоставление методов определения рН растворов при проведении градуировки с помощью рН- метра и индикатора

Концентрация растворов	Логарифм концентрации	мВ при достижении рН с помощью рН- метра	мВ при достижении рН по индикатору
0,05	-1,30	-338,4	-338,6
0,1	-1,00	-358,2	-358,2
0,2	-0,70	-373,7	-373,7
0,35	-0,46	-389,0	-389,0
0,5	-0,30	-397,5	-397,5

Градуировочные зависимости, построенные в координатах «логарифм концентрации фторид-иона – потенциал» (рисунки 3.5 и 3.6), характеризуются высокими значениями коэффициента корреляции: 0,9986 для индикаторного метода и 0,9985 для инструментального. Это указывает на обоснованную сопоставимость обоих подходов.

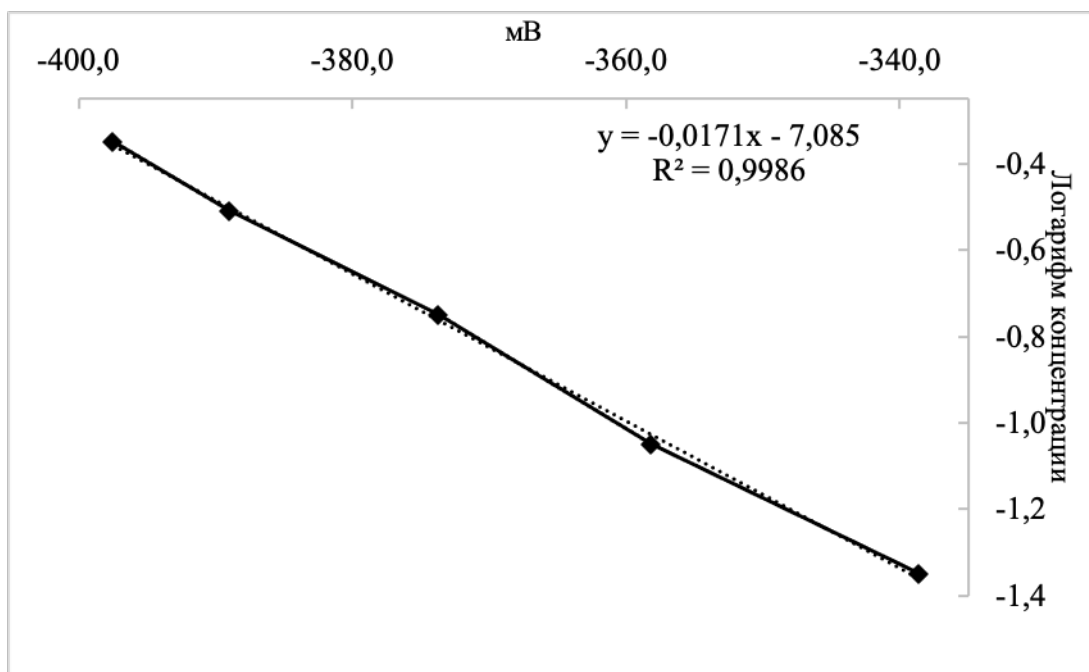


Рисунок 3.5 – График градуировки по методу достижения необходимого рН по индикатору

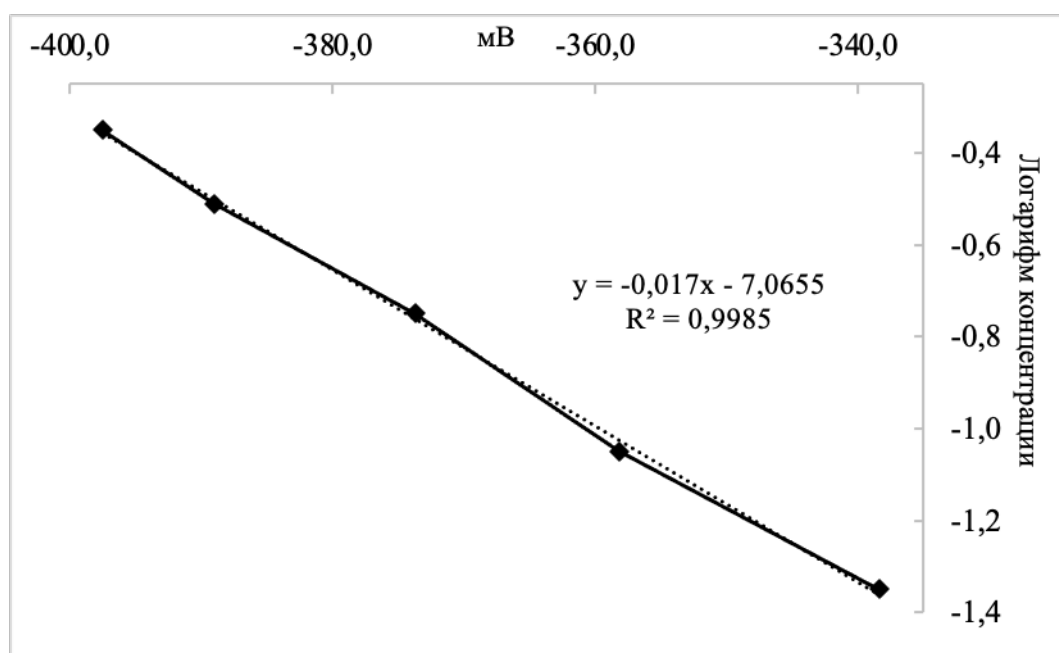


Рисунок 3.6 – График градуировки по методу достижения необходимого рН по рН-метру

Экспериментально установлено, что расхождение значений потенциала между двумя методами не превышает 0,2 мВ, что находится в пределах погрешности потенциометрических измерений.

### 3.1.3 Основные положения методики определения общего фтора в углях

Ниже приведены выдержки из методики определения общего фтора, регламентирующие порядок проведения измерений.

Процедура сжигания навески твердого топлива в калориметрической бомбе соответствует процедуре, описанной в ГОСТ 147-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания», с модификациями, направленными на обеспечение полноты извлечения фтора.

1) Предварительно прокаленный в муфельной печи при  $815^{\circ}\text{C}$  тигель взвешивают, помещают в тигель навеску пробы массой  $(1,0000 \pm 0,0050)$  г и снова взвешивают. Записывают величину массы навески с точностью  $\pm 0,1$  мг.

2) Тигель с навеской помещают в держатель, вмонтированный в крышку калориметрической бомбы.

3) Собирают систему поджога, состоящую из запальной проволоки или запальной проволоки и хлопчатобумажной нити.

4) С помощью пипетки на дно бомбы наливают  $5 \text{ см}^3$  раствора NaOH концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>; бомбу собирают и медленно заполняют кислородом до достижения давления 3,0 МПа.

5) Подготовленную бомбу помещают в калориметрический сосуд с дистиллированной водой; количество воды в калориметрическом сосуде должно быть достаточным для полного погружения бомбы, включая арматуру, вмонтированную в крышку; проверяют герметичность бомбы по отсутствию выделяющихся из бомбы пузырьков газа.

6) Устанавливают калориметрический сосуд с бомбой в термостат калориметра и включают систему поджога пробы.

7) После сгорания навески пробы бомбу оставляют в калориметрическом сосуде еще на 15 мин для гарантии полного поглощения продуктов сжигания поглотительным раствором, затем вынимают и тщательно высушивают наружную поверхность бомбы бумажным полотенцем (фильтровальной бумагой).

8) Удерживая бомбу в вертикальном положении, осторожно и очень медленно выпускают газы в течение 10–20 мин с постоянной скоростью; целесообразно контролировать выпуск газов, пропуская выделяющийся газ в воду, чтобы выделение пузырьков не было слишком бурным.

9) Открывают крышку бомбы, если в бомбе обнаруживают несгоревшее топливо или отложения сажи, испытание прекращают.

10) Разбирают бомбу, осторожно и тщательно обмывают крышку, электроды и тигель небольшой порцией деионизированной воды (около 15 см<sup>3</sup>); сливают раствор NaOH с первой порцией промывных вод в мерный стакан вместимостью 150 см<sup>3</sup>. Далее промывают внутреннюю поверхность бомбы еще двумя-тремя порциями деионизированной воды, стараясь пройти всю поверхность бомбы; механически разрыхляют осадок в тигле стеклянной палочкой над стаканчиком; промывают тигель и стеклянную палочку; каждую порцию промывных вод количественно сливают в мерный стакан; общий объем промывных вод должен составлять не более 70–75 см<sup>3</sup>.

Сжигание пробы в калориметрической бомбе проводят для трех навесок, отобранных из одной пробы твердого топлива. Полученные после сжигания растворы промывных вод анализируют с помощью иономера с использованием фторид-селективного электрода в комплекте с электродом сравнения.

11) Растворы для анализа готовят в день проведения измерений: в стакан с анализируемым раствором, полученным по 10) помещают 2 капли индикатора бромкрезолового зеленого (исходный цвет раствора — синий); при осторожном перемешивании по каплям приливают сначала 5 моль/дм<sup>3</sup> раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до перехода окраски в сине-зеленый, затем 0,5 моль/дм<sup>3</sup> раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — до желтой окраски; раствор нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин, после чего охлаждают до комнатной температуры; добавляют 10 см<sup>3</sup> буферного раствора, 1,0 см<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора фторид-иона с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> и доводят объем деионизированной водой до 100 см<sup>3</sup>; цвет раствора должен восстановиться до синего, что соответствует значению рН раствора в диапазоне от 6,0 до 6,2.

12) Для приготовления раствора холостого опыта в мерный стакан вместимостью 150 см<sup>3</sup> помещают 5 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>, добавляют деионизированную воду до объема 75 см<sup>3</sup>, после чего повторяют все операции, начиная с добавления индикатора; холостой опыт позволяет внести поправку на загрязнение реактивов фторидами.

13) Измерения потенциалов фторид-селективного электрода проводят в последовательности, приведенной на рисунке 3.7

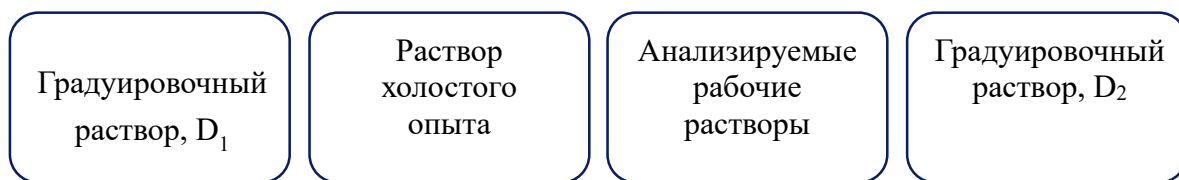


Рисунок 3.7– Последовательность измерения потенциалов фторид-селективного электрода

14) По градуировочному графику и формуле линейного уравнения определяют содержание фторид-иона в растворах.

15) Пересчитывают найденное по градуировочному графику содержание фторид-ионов в анализируемом растворе  $D_s$ , мкг, и в растворе холостого опыта  $D_B$ , мкг, с учетом дрейфа измерительного сигнала по формулам:

$$D_s = D_u \frac{2D_m}{D_1 + D_2}, \quad (3.1)$$

$$D_B = D_u \frac{2D_m}{D_1 + D_2}, \quad (3.2)$$

где  $D_u$  - содержание фторид-ионов в анализируемом (рабочем или холостом) растворе, определяемое по градуировочному графику, мкг;

$D_m$  - истинное содержание фторид-ионов в выбранном градуировочном растворе, мкг;

$D_1$  и  $D_2$  - содержание фторид-ионов в градуировочном растворе, определяемое по градуировочному графику по результатам измерений потенциала электрода соответственно в начале и в конце серии измерений четырех анализируемых растворов, мкг.

Массовую долю общего фтора в пробе топлива твердого,  $F_d$ , мкг/г ( $\text{млн}^{-1}$ ), вычисляют по формуле

$$F_d = \frac{D_s - D_B}{m}, \quad (3.3)$$

где  $m$  – масса навески топлива, в пересчете на сухое состояние, г.

За результат принимают среднеарифметическое значение результатов трех параллельных определений,  $\bar{F}_d$ , мкг/г ( $\text{млн}^{-1}$ ).

### 3.1.4 Оценка метрологических характеристик методики определения общего фтора в углях

Оценку метрологических характеристик выполняли с использованием проб углей различных месторождений и разной степени метаморфизма (№№ 13, 15, 18–25 по таблице 2.2). Для опробования методики были выбраны образцы угля с зольностью от 5,4% (проба № 22) до 29,7% (проба № 23). В таблице 3.4 для каждой пробы приведены: зольность, результаты параллельных определений, расхождения между ними и соответствующие средние значения массовой доли общего фтора.

Таблица 3.4 – Результаты определений общего фтора по разработанной методике

№ пробы по таблице 2.2	Содержание общего фтора в углях на сухое состояние, млн <sup>-1</sup>				Расхождение между параллельными определениями для данной пробы, млн <sup>-1</sup>	Зольность, %
	n=1	n=2	n=3	среднее значение		
18	55	56	56	56	1	11,3
19	95	92	94	94	-3	9,9
20	81	89	86	85	8	10,7
21	127	129	127	128	2	10,4
22	147	149	147	148	2	5,4
23	191	191	191	191	0	29,7
24	235	236	236	236	1	13,3
25	258	261	258	259	3	17,8
13	280	278	278	279	-2	17,3
15	499	502	502	501	3	12,6

*Повторяемость и внутрилабораторную прецизионность* оценивали с применением проб угля с различным содержанием фтора (от 48 до 501 млн<sup>-1</sup>). Для этого было выполнено 12 серий определений. В каждой серии реализовывали по 3 параллельных определения, под которыми понимают многократное выполнение всей аналитической процедуры для одной и той же пробы в одинаковых условиях и с минимальным временным интервалом.

Условия эксперимента различали в зависимости от оцениваемого показателя прецизионности. При оценке повторяемости определения проводили в условиях одной лаборатории, одним исполнителем, на одном оборудовании в короткий промежуток времени (в пределах одной серии). При оценке внутрилабораторной

прецизионности условия варьировали: определения выполняли разные операторы и в разные дни, что позволяет учесть дополнительные факторы неопределенности, возникающие внутри лаборатории.

Полученные результаты проверяли на наличие выбросов с использованием статистических критериев Кохрена и Граббса. Экспериментальные данные, послужившие основой для оценки метрологических характеристик разработанной методики определения общего фтора, были получены для всех проб, сводные данные по оценке показателей точности представлены в таблице 3.5. При нормировании метрологических характеристик методики приняты максимальные из полученных значений.

Таблица 3.5 – Сводные данные по оценке показателей прецизионности для каждой пробы

№ образца	Массовая доля общего фтора, млн <sup>-1</sup>	Среднеквадратическое отклонение повторяемости, млн <sup>-1</sup>	Среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности млн <sup>-1</sup>
18	56	2,3	2,8
19	94	2,4	2,9
20	85	2,5	4,0
21	128	2,5	3,0
22	148	2,6	3,9
23	191	2,6	4,0
24	236	3,0	4,0
25	259	6,2	8,2
13	279	2,3	7,5
15	501	7,5	12,5

Анализ экспериментальных данных, представленных в таблице 3.5, выявил неоднородность показателей прецизионности во всем исследованном диапазоне массовых долей фтора (от 56 до 501 млн<sup>-1</sup>). В связи с этим для корректного нормирования метрологических характеристик методики выполнено разбиение рабочего диапазона на два поддиапазона.

В поддиапазоне от 56 до 191 млн<sup>-1</sup> значения среднеквадратического отклонения повторяемости (СКО повторяемости) находятся в пределах от 2,3 до 2,6 млн<sup>-1</sup>, а среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности (СКО внутрилабораторной прецизионности) — от 2,8 до

4,0 млн<sup>-1</sup>. Изменения данных показателей носит стабильный, практически линейный характер, что позволяет использовать их для установления показателей точности разработанной методики.

В поддиапазоне от 236 до 501 млн<sup>-1</sup> наблюдается существенный рост показателей прецизионности. Значения СКО повторяемости возрастают до 7,5 млн<sup>-1</sup>, а СКО внутрилабораторной прецизионности — до 12,5 млн<sup>-1</sup>. При этом относительные значения этих показателей составляют 0,8–1,5% и 2,0–2,5% соответственно, что свидетельствует о пропорциональной зависимости среднеквадратического отклонения от содержания фтора.

Таким образом, единый диапазон методики от 56 до 501 млн<sup>-1</sup> не является однородным с точки зрения воспроизводимости результатов. Применение единых показателей прецизионности для всего диапазона привело бы либо к завышению требований для низких концентраций (при нормировании по максимальным значениям), либо к неоправданно заниженным требованиям для высоких концентраций (при усреднении). Поэтому проведено обоснованное разбиение на два поддиапазона: от 25 до 200 млн<sup>-1</sup> и от 200 до 500 млн<sup>-1</sup> (с округлением границ до удобных для практического использования значений). В качестве нормируемых показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности для каждого поддиапазона приняты максимальные из полученных экспериментальных значений для установления оценки точности методики.

Установленные характеристики точности разработанной методики, приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Метрологические характеристики методики определения общего фтора [81]

Диапазон измерений массовой доли общего фтора, млн <sup>-1</sup>	Среднеквадратическое отклонение повторяемости	Среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности	Границы погрешности при P=0,95
от 25 до 200 вкл.	2,6 млн <sup>-1</sup>	4 млн <sup>-1</sup>	±8 млн <sup>-1</sup>
св. 200 до 500 вкл.	1,5 % (отн.)	2,5 % (отн.)	±5 % (отн.)

### 3.1.5 Общие сведения о разработанной методике

*Назначение:* для определения массовой доли общего фтора в бурых и каменных углях, лигнитах, антрацитах, а также в продуктах их переработки и

обогащения. Диапазон измерений составляет от 25 до 500 млн<sup>-1</sup> (ppm, мкг/г) (от 0,0025 % до 0,05 %) при зольности анализируемых проб не более 30 %.

*Принцип методики* основан на сжигании навески аналитической пробы в калориметрической бомбе в атмосфере сжатого кислорода в присутствии раствора гидроксида натрия, который выполняет функцию поглотителя фторидов, образующихся при сгорании. Выделяющиеся при сжигании соединения фтора улавливаются щелочным раствором с образованием растворимых фторидов. После завершения сжигания внутреннюю поверхность бомбы промывают, промывные воды объединяют с поглотительным раствором. В полученном растворе после доведения рН до оптимального диапазона (6,0–6,2) в присутствии цитратного буферного раствора определяют концентрацию фторид-ионов методом прямой потенциометрии с использованием предварительно градуированной электродной системы с фторселективным электродом.

*Наименование:* «Методика измерений массовой доли общего фтора в топливе твердом с помощью фторид-селективного электрода после сжигания в калориметрической бомбе»

*Номер в ФИФ ОЕИ* ФР.1.27.2022.44745. Методика утверждена в 2025 году. Описание методики, включающее все процедуры и расчёты, приведено в документе объёмом 24 страницы.

*Прослеживаемость* результатов измерений массовой доли общего фтора к единице величины «массовая доля компонента», воспроизводимой ГЭТ 176 Государственным первичным эталоном единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии (ГЭТ 176), обеспечивается посредством применения стандартного образца утвержденного типа ГСО 7789-2000 при установлении градуировочной характеристики методики измерений.

*Сведения об аттестации* приведены в Приложении А.

## **3.2 Разработка методики определения массовой доли общей ртути в углях**

### **3.2.1 Обоснование выбора метода определения общей ртути**

В Российской Федерации действует несколько стандартизованных методик определения массовой доли ртути в твердом топливе, среди которых

ГОСТ 32980-2014, ГОСТ Р 59176-2020 и ГОСТ Р 59177-2020 (полные названия см. в таблице 3.7). Эти методы основаны на разных принципах перевода ртути в аналитическую форму, что связано со сложным характером нахождения элемента в углях. Ртуть присутствует как в минеральной, так и в органической составляющей, что требует различных условий для ее полного извлечения. Многообразие форм нахождения ртути создает высокие риски потерь при пробоподготовке: из-за летучести элемента и его соединений при нагревании, адсорбции на стенках посуды, а также неполного разложения устойчивых минеральных соединений. Поэтому анализ существующих методов важен для выбора наиболее эффективного подхода, обеспечивающего минимизацию потерь и достоверность результатов.

Сравнительный анализ трех стандартов проведен для выявления их принципиальных различий и сходств, что позволяет обосновать выбор оптимальных условий при разработке методики определения ртути в углях с повышенной точностью. Результаты сравнения приведены в таблице 3.7.

Различия между рассмотренными стандартами носят принципиальный характер. Они касаются способа перевода ртути в раствор, учета матричных эффектов при градуировке, необходимости стадии восстановления, а также регламента контроля стабильности прибора.

К факторам, приводящим к потере точности, относятся: многостадийная пробоподготовка (кислотная экстракция или сжигание в бомбе) создает риск потерь ртути из-за ее летучести и адсорбции на стенках; стадия восстановления (перевод  $\text{Hg}^{2+}$  в  $\text{Hg}^0$ ) вносит дополнительную погрешность вследствие неполноты реакции или загрязнения реактивов; градуировка по водным растворам без учета матрицы пробы приводит к систематическому смещению результатов из-за различий в скорости атомизации и неселективного поглощения; отсутствие или нерегулярный контроль стабильности градуировочной характеристики не позволяет своевременно обнаружить дрейф сигнала, что снижает воспроизводимость.

Таблица 3.7 – Таблица сравнения стадий измерений

ГОСТ 32980-2014	ГОСТ Р 59176-2020	ГОСТ Р 59177-2020	Сходство и различия
Область применения			
Бурые, каменные угли, антрациты, лигниты, торф, кокс, брикеты	Бурые и каменные угли, антрацит, кокс, брикеты, отходы добычи и обогащения углей, твердые остатки сжигания углей и материалы на их основе	Лигнит, каменные и бурые угли, антрацит, кокс, брикеты, отходы добычи и обогащения углей, твердые остатки сжигания углей и материалы на их основе	Различие: ГОСТ Р 59176 и ГОСТ Р 59177 имеет более широкую область применения и распространяется на твердые отходы.
Отбор и подготовка пробы			
Измельчение до 0,2 мм, высушивание	Измельчение до 0,2 мм, высушивание	Измельчение до 0,2 мм, высушивание	Сходство: одинаковая подготовка пробы. Различие: отсутствует
Сжигание в калориметрической бомбе в кислороде с раствором $\text{HNO}_3$ (многостадийный процесс)	Прямой пиролиз пробы без химической подготовки (одностадийный процесс)	Кислотная экстракция или влажное окисление (2–4 часа) (многостадийный процесс)	Различия: В ГОСТ 32980 многостадийный процесс (сжигание в бомбе с последующим переводом в раствор), В ГОСТ Р 59177 — многостадийный процесс (разложение, фильтрация, восстановление), что создает риск потерь ртути из-за летучести на стадии сжигания и абсорбции по

ГОСТ 32980-2014	ГОСТ Р 59176-2020	ГОСТ Р 59177-2020	Сходство и различия
			ГОСТ 32980 и из-за летучести на стадиях нагрева, фильтрации, переноса по ГОСТ Р 59177. Напротив, в ГОСТ Р 59176 — одностадийный процесс (пиролиз в токе кислорода с прямой атомизацией), исключающий химическую пробоподготовку и минимизирующий потери элемента
<b>Восстановление ртути</b>			
Восстановление $Hg^{2+}$ до $Hg^0$ происходит химическим путем с помощью хлорида олова ( $SnCl_2$ ) после того, как ртуть из пробы переведена в раствор.	Не требуется (ртуть атомизируется непосредственно при пиролизе)	Пробу нагревают в смеси $HNO_3$ и $HCl$ кислот. Это позволяет перевести ртуть в раствор. Или, к смеси азотной и соляной кислот добавляют оксид ванадия ( $V_2O_5$ ), который выступает в роли катализатора (окислителя) для более полного разложения пробы	Различие: в ГОСТ 32980 и ГОСТ Р 59177 — отдельная стадия химического восстановления; в ГОСТ Р 59176 — не требуется.

ГОСТ 32980-2014	ГОСТ Р 59176-2020	ГОСТ Р 59177-2020	Сходство и различия
Метод детектирования			
Атомно-абсорбционная спектрометрия холодного пара (ААС-ХП), $\lambda = 253,7$ нм	Атомно-абсорбционная спектрометрия с зеемановской коррекцией фона, $\lambda = 253,7$ нм	Атомно-абсорбционный спектрометр с системой генерации «холодного пара»	Сходство: все используют ААС на 253,7 нм. Различие: ГОСТ Р 59176 — коррекция фона по эффекту Зеемана.
Градуировка			
По водным растворам солей ртути	По активированному углю с нанесенным стандартным раствором ртути (матричная градуировка)	Градуировочный график по водным растворам	Сходство: все используют ГСО ртути. Различие: ГОСТ 32980, ГОСТ Р 59177 не учитывает влияние угольной матрицы на сигнал атомизации. Различие в скорости высвобождения ртути из угля и из водного раствора приводит к систематической ошибке ; в ГОСТ Р 59176 — учтен матричный эффект через градуировку на угле.
Контроль стабильности			
Не регламентирован строго, проводится по градуировочным	Проверка по градуировочному образцу после каждых 10 проб,	По градуировочным растворам	Различие: в ГОСТ Р 59176 —

ГОСТ 32980-2014	ГОСТ Р 59176-2020	ГОСТ Р 59177-2020	Сходство и различия
растворам	допуск 5 %		жесткий регламент контроля стабильности, что позволяет своевременно корректировать градуировку и поддерживать точность на заданном уровне.
<b>Время анализа одной пробы</b>			
От нескольких часов до суток	5–10 минут	2–4 часа	Различие: ГОСТ Р 59176 значительно быстрее. Длительный анализ увеличивает риск потерь ртути за счет многостадийности и длительного контакта пробы с открытой атмосферой
<b>Потери аналита</b>			
Высокие (из-за нагрева, фильтрования, открытых стадий анализа)	Минимальные (замкнутая пиролитическая система)	Высокий риск потерь (из-за открытых стадий анализа)	Различие: ГОСТ Р 59176 основан на замкнутой пиролитической системе, исключающей промежуточные операции.

В качестве основы для разработки методики повышенной точности выбран метод прямого сжигания, реализованный в ГОСТ Р 59176-2020 и гармонизированный с международным стандартом ASTM D6722-19 (Standard Test Method for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Direct Combustion Analysis) (далее ASTM D6722). Этот подход обеспечивает минимальные потери аналита за счет исключения многостадийной химической обработки: перевод ртути в атомарную форму происходит непосредственно в замкнутой пиролизической системе.

Критически важными дополнениями являются: градуировка по стандартным образцам утвержденного типа с угольной матрицей (учет матричных эффектов), а также экспериментальная оптимизация массы навески для достижения максимальной полноты атомизации.

Разработанная методика основана на указанном принципе и реализована на анализаторе ртути РА-915М с пиролизической приставкой «ПИРО-915+», что соответствует современным требованиям к высокоточным измерениям ртути в угле и продуктах его переработки. Основные этапы разработки методики, подлежащие уточнению, представлены на рисунке 3.8.

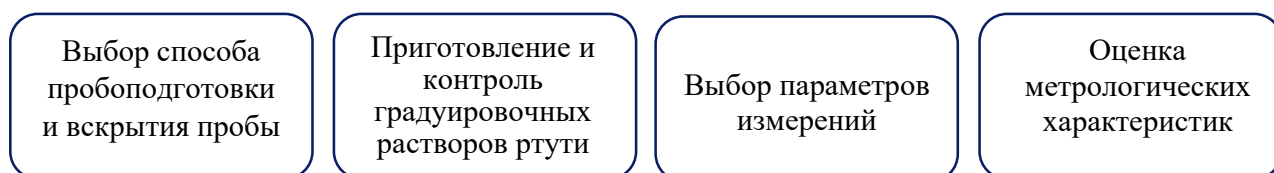


Рисунок 3.8– Основные этапы разработки методики, подлежащие уточнению для повышения точности

### **3.2.2 Обоснование выбора параметров методики определения массовой доли общей ртути в углях**

#### *Выбор способа пробоподготовки и вскрытия пробы*

В качестве основы для разработки методики выбран дифференциальный атомно-абсорбционный метод прямого определения массовой концентрации паров ртути, реализованный на анализаторе РА-915М с пиролизической приставкой «ПИРО-915+». Данный подход позволяет: исключить стадию химического разложения, на которой возможны потери летучей ртути; проводить анализ твердых проб без предварительного растворения; обеспечивать коррекцию

неселективного поглощения, что критически важно для сложных минерально-органических матриц.

#### *Приготовление и контроль градуировочных растворов ртути*

Точность результатов определения ртути существенно зависит от правильности градуировки. Использование стандартного образца утвержденного типа состава ионов ртути (без учета матрицы) не позволяет учесть матричные эффекты, связанные с минеральной и органической составляющими угля. Для их учета применен подход, изложенный в стандарте ASTM D6722-19, основанный на использовании активированного угля в качестве матричного носителя.

Приготовление основного раствора ртути с номинальным значением массовой концентрации 100 мг/дм<sup>3</sup> выполняли с использованием ГСО 7879-2001 (раствор ионов ртути с аттестованным значением массовой концентрации  $C_{исх} = 1000$  мг/дм<sup>3</sup>). В мерную колбу вместимостью  $V_K = 50$  см<sup>3</sup> помещали 30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, затем пипеткой отбирали аликвоту объемом  $V_a = 5,0$  см<sup>3</sup> стандартного образца, переносили в мерную колбу и доводили объем до метки дистиллированной водой. Полученный раствор тщательно перемешивали. Приписанное значение массовой концентрации ртути,  $C_{реф}$ , мг/дм<sup>3</sup>, вычисляли по формуле:

$$C_{реф} = C_{исх} \cdot \frac{V_a}{V_K}, \quad (3.4)$$

где  $C_{исх}$  - аттестованное значение массовой концентрации ртути в стандартном образце раствора ртути, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_a$  - объем аликвоты, см<sup>3</sup>;

$V_K$  - объем мерной колбы, см<sup>3</sup>.

Для построения градуировочной характеристики в дозатор помещали 200–250 мг активированного угля, на который равномерно наносили 100 мм<sup>3</sup> приготовленного градуировочного раствора. Дозатор вводили в разогретый атомизатор, фиксируя момент начала регистрации площади пика. Регистрацию сигнала прекращали после его возвращения на базовую линию, но не ранее чем через 30 с, фиксируя момент ввода пробы конечную точку пика для расчета его

площади. Градуировочную характеристику устанавливали с помощью программного обеспечения анализатора.

Корректное выполнение всех операций (дозирование раствора на активированный уголь, расчет массовой концентрации по формуле (3.4), соблюдение последовательности измерений) позволяет минимизировать систематическую погрешность, связанную с матричными эффектами. Реализованный в методике подход построения градуировочного графика с использованием стандартного образца утвержденного типа ГСО 7879-2001 обеспечивает прослеживаемость результатов измерений к ГЭТ 176.

Стабильность градуировочной характеристики проверяют по одному из градуировочных образцов (со средним значением массовой доли ртути) перед началом серии измерений и после каждых 10 проб. Допустимое отклонение составляет 5 %; при превышении этого значения градуировку повторяют.

#### *Выбор параметров измерений*

Для определения оптимальной массы навески проведены эксперименты на пробах угля с различным содержанием ртути (от 0,0086 до 0,755 млн<sup>-1</sup>). Масса навески варьировалась от 30 до 550 мг. На рисунке 3.9 приведена зависимость размаха результатов определения ртути от массы навески.

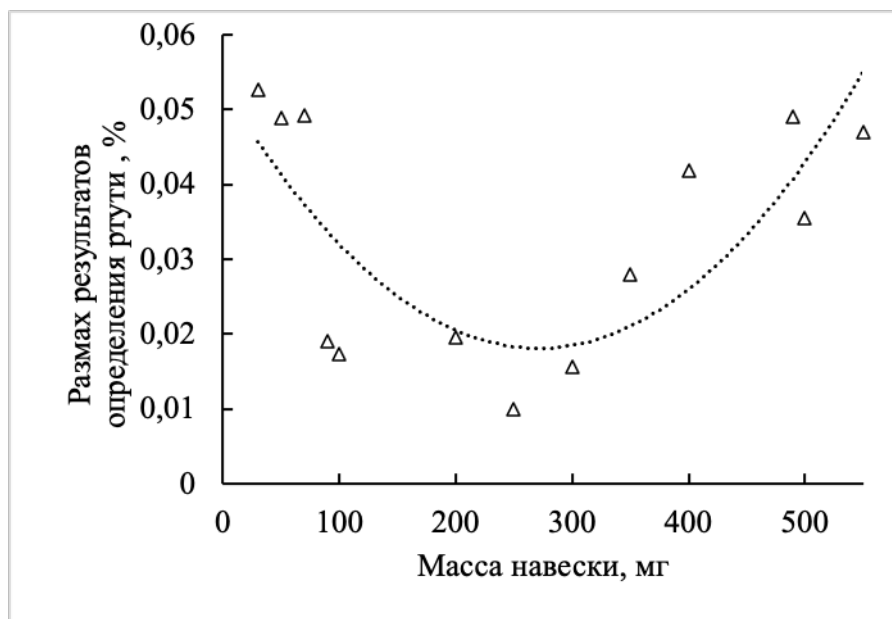


Рисунок 3.9 – Зависимость размаха результатов определения ртути от массы навески

Установлено, что при массе навески менее 30 мг аналитический сигнал приближается к пределу обнаружения, что увеличивает относительную погрешность. При массе навески более 300 мг возрастает риск неполного термического разложения пробы и появления неселективного поглощения. Оптимальный диапазон массы навески составляет 100–300 мг. Допускается уменьшение навески до 50 мг при содержании ртути выше  $0,5\text{млн}^{-1}$ .

### **3.2.3 Основные положения методики определения общей ртути в углях**

#### *Порядок проведения измерений*

Процедура определения массовой доли общей ртути реализована на анализаторе ртути РА-915М с пиролитической приставкой «ПИРО-915+». Метод основан на термическом разложении пробы, атомизации ртути и измерении атомного поглощения на резонансной длине волны 253,7 нм с коррекцией фона по эффекту Зеемана [81, 92].

*Подготовка анализатора.* Анализатор готовят к работе в соответствии с руководством по эксплуатации. Проверяют чистоту окон аналитической кюветы: если стандартное отклонение аналитического сигнала превышает 3 приборные единицы, окна очищают. Приставку «ПИРО-915+» прогревают в течение 30 мин в режиме Mode 2. Проверяют чистоту дозаторов проб путем отжига (ввод пустого дозатора в атомизатор на 60 с); при появлении пика отжиг продолжают до возвращения сигнала на базовую линию.

*Установление градуировочной характеристики.* Градуировку проводят с использованием стандартного образца состава водных растворов ионов ртути ГСО 7879-2001. Готовят серию градуировочных растворов массовой концентрацией от 0,01 до 20 мг/дм<sup>3</sup>. В дозатор помещают 200–250 мг активированного угля, равномерно наносят 100 мм<sup>3</sup> градуировочного раствора и вводят в атомизатор. Регистрируют площадь аналитического пика. Градуировка анализатора заключается в установлении зависимости между массой ртути в градуировочном образце  $m$  и площадью пика  $S$  по формуле

$$S=a \cdot m, \quad (3.5)$$

где  $S$  - площадь пика аналитического сигнала для стандартного образца, приборные единицы;

$m$  - масса ртути в градуировочном образце, нг;

$a$  - градуировочный коэффициент, нг<sup>-1</sup>.

Градуировочная характеристика признается приемлемой при коэффициенте корреляции не менее 0,99 и относительном отклонении для каждой точки не более 7 %.

*Проведение анализа.* Анализируют две навески подготовленной пробы в условиях повторяемости. Навеску массой от 100 до 300 мг (взвешенную с точностью  $\pm 0,1$  мг) помещают в дозатор. Дозатор вводят в разогретый атомизатор, регистрируют аналитический сигнал. После возвращения сигнала на базовую линию (не ранее чем через 15 с) фиксируют конечную точку пика для вычисления его площади. Если аналитический сигнал в максимуме пика превышает 30000 или параметр неселективного поглощения  $\Delta D > 2$ , измерение повторяют с уменьшением массы навески в 1,5–2 раза (но не менее 50 мг). Если измеренное значение площади пика выходит за пределы градуировочной характеристики, массу навески корректируют.

#### *Обработка результатов измерений*

Массовую долю общей ртути  $X$ , млн<sup>-1</sup>, вычисляют по формуле

$$X = \frac{S_x}{a \cdot M}, \quad (3.6)$$

где  $S_x$  — площадь пика (аналитический сигнал) для пробы, приборные единицы;

$a$  — угловой коэффициент градуировочной характеристики, нг<sup>-1</sup>;

$M$  — масса навески пробы, мг.

Вычисления проводят для каждого параллельного определения, получая два значения  $X_1$  и  $X_2$ , после чего рассчитывают их среднее арифметическое  $\bar{X}$  по формуле

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (3.7)$$

Результат измерений представляют в виде

$$X = (\bar{X} \pm \Delta_n), \text{ млн}^{-1} \text{ при } P=0,95, \quad (3.8)$$

где  $\Delta_n$  — абсолютная погрешность, рассчитываемая по формуле

$$\Delta_n = 0,01 \cdot \delta_n \cdot \bar{X}, \quad (3.9)$$

### 3.2.4 Оценка метрологических характеристик методики определения общей ртути в углях

Оценку метрологических характеристик выполняли с использованием проб углей различных месторождений (№№ 26-31 по таблице 2.2), подготовленных в соответствии с пунктом 2.4 диссертационной работы. Полученные данные — результаты параллельных определений и соответствующие значения массовой доли общей ртути приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Перечень проб с предварительной оценкой содержания массовой доли общей ртути

№ образца	Предварительно оцененное содержание массовой доли общей ртути, млн <sup>-1</sup>
26	0,0086
27	0,040
28	0,065
29	0,129
30	0,369
31	0,755

Оценку показателей *повторяемости, внутрилабораторной прецизионности*, *правильности* и *точности* методики измерений проводили в соответствии с алгоритмами, изложенными в РМГ 61.

*Повторяемость и внутрилабораторную прецизионность* оценивали в 8 сериях по 2 параллельных определения на выбранных пробах с различным содержанием ртути (от 0,0086 до 0,755 млн<sup>-1</sup>). Экспериментальные данные подвергали статистическому контролю с использованием критериев Кохрена и Граббса для

исключения грубых выбросов. В качестве примера в таблице 3.9 приведены результаты для пробы № 26.

Таблица 3.9 – Результаты определения общей ртути в пробе 26 при оценке показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности, в  $\text{млн}^{-1}$

Номер серии	Результаты параллельных определений общей ртути		Результат измерений массовой доли общей ртути
	n1	n2	
1	0,0086	0,0091	0,0089
2	0,0088	0,0085	0,0087
3	0,0090	0,0086	0,0088
4	0,0089	0,0087	0,0088
5	0,0082	0,0081	0,0082
6	0,0086	0,0087	0,0087
7	0,0081	0,0084	0,0083
8	0,0088	0,0086	0,0087

Оценку показателей правильности проводили с использованием трех рабочих проб углей (№№ 26, 27, 30 по таблице 2.2) и рабочих проб углей с известной величиной добавки. В качестве добавки применяли растворы, приготовленные на основе стандартного образца состава раствора ионов ртути ГСО 7879-2001. Раствор ионов ртути с известной массовой концентрацией готовили путем разбавления точно известной аликвоты основного раствора ртути номинального значения массовой концентрации  $100 \text{ мг/дм}^3$ . Приготовление проб с известной величиной добавки представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Приготовление проб с известной величиной добавки

Массовая доля общей ртути в исходной пробе, $\text{млн}^{-1}$	Масса исходной пробы, мг	Массовая концентрация ртути в растворе, вводимом в пробу в качестве добавки, $\text{мг/дм}^3$	Объем аликвоты раствора, вводимого в пробу в качестве добавки, $\text{мм}^3$	Величина добавки, $\text{млн}^{-1}$	Границы абсолютной погрешности величины добавки при доверительной вероятности $P=0,95, \pm\Delta, \text{млн}^{-1}$
0,0086	200,0	0,2	10	0,0099	0,0002
0,040	200,0	0,5	10	0,0215	0,0005
0,37	200,0	5	10	0,222	0,005

Подготовленную к анализу пробу (по таблице 3.10) делили на две равные части, первую из которых анализировали в точном соответствии с прописью методики и получали значение массовой доли общей ртути в анализируемой пробе. Из второй части пробы отбирали две навески массой 200 мг, взвешенные с точностью до  $\pm 0,1$  мг. В каждую навеску вводили добавку  $X_d$  в форме раствора ионов ртути с известной массовой концентрацией. Далее навески с введенной добавкой анализировали в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа пробы с добавкой.

Для каждой исходной пробы и пробы с добавкой выполняли по 8 серий измерений в двух параллелях в условиях внутрилабораторной прецизионности, в точном соответствии с разработанной методикой измерений. Полученные результаты использовали для оценки правильности методики методом добавок. В таблице 3.11 приведены результаты измерений для пробы № 26, где  $X_d$  - массовая концентрация ртути, вводимая в раствор в качестве добавки;  $V_{доб}$  - объем добавки. Аналогичные эксперименты проведены для проб № 27 - 30.

Таблица 3.11 – Результаты, полученные при оценке показателей правильности и точности определения ртути в пробе №26 методом добавок

№ серии	Массовая доля общей ртути в рабочих пробах без добавки, $млн^{-1}$		Массовая концентрация ртути в растворе, вводимом в качестве добавки, $мг/см^3$	Объем добавки, $см^3$	Массовая доля общей ртути в рабочих пробах с добавкой, $млн^{-1}$		Результаты измерений общей ртути в пробе, $млн^{-1}$		Значение экспериментально найденной величины добавки, $млн^{-1}$
	X1	X2			$X_d$	$V_{доб}$	X3	X4	
1	0,0086	0,0091	0,0002	0,01	0,0181	0,0184	0,0089	0,0182	0,009
2	0,0088	0,0085	0,0002	0,01	0,0185	0,0179	0,0087	0,0182	0,010
3	0,0090	0,0086	0,0002	0,01	0,0183	0,0181	0,0088	0,0182	0,009
4	0,0089	0,0087	0,0002	0,01	0,0180	0,0183	0,0088	0,0181	0,009
5	0,0082	0,0081	0,0002	0,01	0,0177	0,0181	0,0082	0,0179	0,010
6	0,0086	0,0087	0,0002	0,01	0,0181	0,0183	0,0087	0,0182	0,010
7	0,0081	0,0084	0,0002	0,01	0,0180	0,0182	0,0083	0,0181	0,010
8	0,0088	0,0086	0,0002	0,01	0,0185	0,0181	0,0087	0,0183	0,010

Для проб с содержанием общей ртути 0,0086; 0,040 и 0,369 млн<sup>-1</sup> вводили добавки 0,0099; 0,0215 и 0,222 млн<sup>-1</sup> соответственно. Экспериментально найденные значения добавок составили 0,0094; 0,0227 и 0,230 млн<sup>-1</sup>. Отклонения не превышали норматив контроля, что подтверждает отсутствие систематической погрешности.

#### *Оценка показателя точности*

Сводные данные по оценке показателей точности представлены в таблице 3.12. При нормировании метрологических характеристик методики измерений приняты максимальные из полученных значений.

Таблица 3.12 – Сводные данные по оценке показателей прецизионности для каждой пробы

№ образца по таблице 2.2	Массовая доля общей ртути, млн <sup>-1</sup>	Среднеквадратическое отклонение повторяемости, млн <sup>-1</sup>	Среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, млн <sup>-1</sup>	Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, %	Относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, %
26	0,0086	0,00021	0,00026	2,4	3,0
27	0,0397	0,0010	0,0012	2,5	3,0
28	0,0648	0,0017	0,0018	2,6	2,8
29	0,1290	0,0030	0,0041	2,4	3,2
30	0,3693	0,0084	0,0108	2,3	2,9
31	0,7548	0,0172	0,0200	2,3	2,7

Установлено, что среднеквадратическое отклонение повторяемости составляет от 0,00021 до 0,0172 млн<sup>-1</sup>, что соответствует относительному стандартному отклонению 2,4–2,3 %. Среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности составляет от 0,00026 до 0,0200 млн<sup>-1</sup> (относительное 3,0–2,7 %).

На основе проведенных экспериментов установлены метрологические характеристики разработанной методики, приведенные в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Метрологические характеристики методики [81, 92]

Диапазон измерений массовой доли общей ртути, млн <sup>-1</sup>	Относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости, %	Относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, %	Границы относительной погрешности при P=0,95, %
от 0,005 до 1	2,5	3	±7

### 3.2.5 Общие сведения о разработанной методике

*Назначение:* Методика распространяется на пробы кокса, углей бурых, каменных и антрацита, в том числе агломерированных, твердых отходов добычи и обогащения, твердых остатков сжигания углей и материалов на их основе и устанавливает процедуру определения массовой доли общей ртути атомно-абсорбционным методом в диапазоне измерений от 0,005 до 1,000 млн<sup>-1</sup> включ.

*Принцип методики* основан на термическом разложении пробы в пиролитической приставке, сопровождающемся атомизацией ртути и измерении резонансного поглощения с коррекцией фона по эффекту Зеемана. Пары атомарной ртути переносятся потоком воздуха в аналитическую кювету атомно-абсорбционного анализатора, где измеряется резонансное поглощение на длине волны 253,7 нм. Массовая доля общей ртути в пробе автоматически пересчитывается по величине площади аналитического пика на основании предварительно установленной градуировочной характеристики с использованием программного обеспечения.

*Название:* «Методика измерений массовой доли общей ртути в пробах твердого минерального топлива атомно-абсорбционным методом»

*Номер в ФИФ ОЕИ* ФР.1.27.2022.44745. Методика утверждена в 2022 году. Описание методики, включающее все процедуры и расчёты, приведено в документе объёмом 26 страниц.

*Прослеживаемость* аттестованного значения массовая доля общей ртути к ГЭТ 176 обеспечивается посредством применения стандартного образца

утвержденного типа ГСО 7789-2000 при установлении градуировочной характеристики методики измерений.

*Сведения об аттестации* приведены в Приложении Б.

### 3.3 Сравнительный анализ точности разработанных методик с действующими стандартами

Проведено сравнение метрологических характеристик разработанных методик определения общего фтора и общей ртути по отношению к стандартизованным. Результаты представлены в таблицах 3.14 и 3.15 соответственно.

Таблица 3.14 – Сравнение методов определения фтора

Метод (методика)	Пределы повторяемости $r$	Пределы воспроизводимости $R$
ГОСТ 32982 Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора	$r=10$ млн <sup>-1</sup> (от 10 до 200 млн <sup>-1</sup> ) $r=20$ млн <sup>-1</sup> (св. 200 до 1000 млн <sup>-1</sup> )	$R=20$ млн <sup>-1</sup> (от 10 до 200 млн <sup>-1</sup> ) $R=15$ % (св. 200 до 1000 млн <sup>-1</sup> )
ГОСТ Р 59014 Угли бурые каменные и антрацит. Определение содержания фтора	$r=10$ млн <sup>-1</sup> (от 10 до 200 млн <sup>-1</sup> ) $r=20$ млн <sup>-1</sup> (св. 200 до 500 млн <sup>-1</sup> ) $r=10\%$ (св. 500 до 1000 млн <sup>-1</sup> )	$R=20$ млн <sup>-1</sup> (от 10 до 200 млн <sup>-1</sup> ) $R=30$ млн <sup>-1</sup> (св. 200 до 500 млн <sup>-1</sup> ) $R=15$ % (св. 500 до 1000 млн <sup>-1</sup> )
<b>Разработанная методика ФР.1.31.2025.52580</b>	<b><math>r=7</math> млн<sup>-1</sup> (от 25 до 200 млн<sup>-1</sup>) <math>r=4\%</math> (св. 200 до 500 млн<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>R=11</math> млн<sup>-1</sup> (от 10 до 200 млн<sup>-1</sup>) <math>R=7</math> % (св. 200 до 500 млн<sup>-1</sup>)</b>

Таблица 3.15 – Сравнение методов определения ртути

Метод (методика)	Диапазон, млн <sup>-1</sup>	Пределы повторяемости $r$ воспроизводимости $R$ , млн <sup>-1</sup>
ГОСТ 32980 Топливо твердое минеральное. Определение содержания общей ртути	от 0,01 до 3,0	$r=8+0,14 X$ $R=20+0,25 Y$
ГОСТ Р 59176 Топливо твердое минеральное. Определение ртути на основе прямого сжигания	от 0,01 до 4,0	$r=0,01+0,1 X$ $R=0,01+0,2 Y$
ГОСТ Р 59177 Топливо твердое минеральное. Определение содержания общей ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии в «холодном паре»	от 0,032 до 0,585	$r=0,012+0,11 X$ $R=0,003+0,25 Y$
<b>Разработанная методика ФР.1.27.2022.44745</b>	<b>от 0,005 до 1</b>	<b><math>r=6,9</math> % <math>R=8,3</math> %</b>
Обозначения в таблице: X — среднее значение результатов параллельных определений, полученных в одной лаборатории Y — среднее значение двух определений, полученных в разных лабораториях		

Сравнение метрологических характеристик показало, что:

- разработанная методика определения общего фтора (ФР.1.31.2025.52580) обладает более высокими показателями точности по сравнению со стандартизованными (ГОСТ 32982 и ГОСТ Р 59014): пределы повторяемости ( $r$ ) и воспроизводимости ( $R$ ) для разработанной методики имеют меньшие значения во всем диапазоне определяемых концентраций, показано, что в диапазоне от 25 до 200  $\text{млн}^{-1}$  пределы повторяемости составляют 7  $\text{млн}^{-1}$  против 10  $\text{млн}^{-1}$  в стандартах, а пределы воспроизводимости — 11  $\text{млн}^{-1}$  против 20  $\text{млн}^{-1}$ ; в диапазоне свыше 200 до 500  $\text{млн}^{-1}$  относительные значения  $r$  и  $R$  для разработанной методики составляют 4 % и 7 % соответственно, что в 1,5–2,5 раза ниже аналогичных показателей стандартизованных методик;

- разработанная методика определения общей ртути (ФР.1.27.2022.44745) обеспечивает более низкий нижний предел определяемых концентраций (0,005  $\text{млн}^{-1}$ ) по сравнению со стандартизованными методиками, пределы повторяемости и воспроизводимости для разработанной методики установлены в относительном выражении (6,9 % и 8,3 % соответственно), что позволяет оценивать их как постоянные величины во всем диапазоне измерений в отличие от стандартов, где показатели точности зависят от концентрации и выражены в виде линейных зависимостей, разработанная методика характеризуется стабильной прецизионностью, что особенно важно при работе с низкими содержаниями ртути в углях.

Полученные результаты свидетельствуют о повышенной точности и прецизионности разработанных методик определения фтора и ртути в углях.

### **Выводы по главе 3:**

В главе представлены результаты исследований, направленных на разработку и аттестацию методик определения фтора и ртути в углях. Выбор объектов и методик исследования обусловлен выявленными в литературном обзоре пробелами: отсутствием унифицированных подходов к определению фтора и ртути, характеризующихся различным распределением в органической и минеральной составляющих углей.

1. Разработана методика определения общего фтора в углях с диапазоном измерений от 25 до 500 мкг/г (при зольности не более 30 %). Методика основана на сжигании пробы в калориметрической бомбе с последующим потенциометрическим определением фторид-ионов с использованием фторселективного электрода. Такой способ пробоподготовки исключает потери летучих соединений фтора, характерные для открытого сжигания или кислотного разложения.

В ходе разработки оптимизировано время выдержки (максимальное извлечение фтора достигается за 15 минут; сокращение времени приводит к занижению результатов на 8–10 % из-за неполного окисления минералов), разработана процедура промывки бомбы (общий объём промывных вод не должен превышать 75 см<sup>3</sup>, что обеспечивает сохранение концентрации фтора в рабочем диапазоне градуировки), а также обеспечена стабилизация pH с помощью цитратного буферного раствора, позволяющая поддерживать pH на оптимальном для работы фторселективного электрода уровне 6,0–6,2.

Прослеживаемость результатов измерений массовой доли общего фтора к ГЭТ 176 обеспечивается посредством применения стандартного образца утвержденного типа ГСО 7789-2000 при установлении градуировочной характеристики.

Методика имеет запас по точности в 1,5–2,5 раза по сравнению с характеристиками, регламентированными стандартизованными методами.

2. Разработана методика определения общей ртути в углях. Методика реализована на анализаторе РА-915М с пиролизической приставкой, что позволило исключить стадию пробоподготовки, вносящую существенные потери летучего аналита. Метод основан на термическом разложении, атомизации и измерении резонансного поглощения с коррекцией фона по эффекту Зеемана; диапазон измерений составляет от 0,005 до 1,00 млн<sup>-1</sup>. Для повышения точности в методике использован дифференциальный атомно-абсорбционный метод прямого измерения массовой концентрации паров ртути, исключая стадию химического разложения. Градуировка проведена с использованием активированного угля в качестве матричного носителя, а для приготовления основного раствора ртути (100 мг/дм<sup>3</sup>) применён стандартный образец ГСО 7879-2001, что обеспечивает прослеживаемость результатов к

ГЭТ 176. Установлен контроль стабильности градуировочной характеристики после каждых десяти проб для своевременного выявления и компенсации дрейфа чувствительности анализатора. Оптимизированы параметры измерений: масса навески не должна быть менее 30 мг (иначе сигнал приближается к пределу обнаружения) и более 300 мг (риск неполного разложения и неселективного поглощения); оптимальный диапазон составляет 100–300 мг (с возможностью уменьшения до 50 мг при содержании ртути выше  $0,5 \text{ млн}^{-1}$ ).

Разработанная методика обеспечивает получение результатов, расхождение между которыми значительно ниже значений пределов повторяемости, регламентированными стандартизованными методами.

3. Разработанные методики аттестованы и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (ФР.1.31.2025.52580 — для фтора, ФР.1.27.2022.44745 — для ртути). Они могут применяться для оценки соответствия угольной продукции, подтверждения достоверности результатов измерений и характеристики стандартных образцов твердого топлива и отходов его переработки.

## **Глава 4 Разработка методики определения органического углерода в отходах добычи и переработки углей**

Литературный обзор, представленный в Главе 1, выявил отсутствие надежных методов определения массовой доли органического углерода в отходах добычи и переработки угля. Существующие подходы, разработанные для водных объектов, почв, углей не могут быть напрямую применены к отходам добычи и переработки угля ввиду сложности и разнообразия их минералогического и химического состава. Традиционные методы озоления или инструментального высокотемпературного сжигания не обеспечивают корректного учета следующих факторов: наличия минерального (карбонатного) углерода, различных форм влаги (гигроскопической, кристаллогидратной), а также изменения массы пробы за счет окисления ряда элементов, в первую очередь соединений железа, что может приводить к систематическим погрешностям при расчете содержания органического углерода. В связи с этим, при разработке методики для достоверного определения органического углерода в отходах добычи и переработке углей были отработаны подходы, связанные с предварительным разложением карбонатных соединений, кристаллогидратов и соединений железа путем обработки проб кислотой. Для этого использовали промышленные пробы вскрышных пород, шлаков, зол уноса и золошлаковых смесей, составляющих отходы добычи и сжигания каменных и бурых углей

### **4.1 Изучение поведения отходов добычи и переработки углей при нагреве методом ТГА/МС**

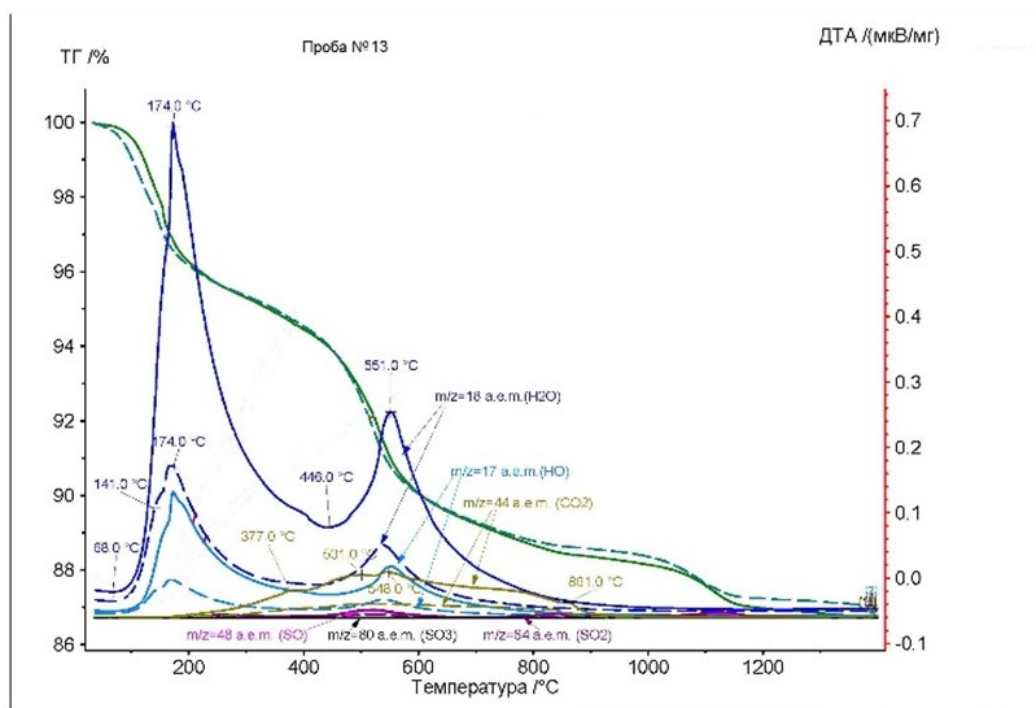
Для понимания направления и глубины процессов, протекающих при нагреве отходов добычи и переработки угля, а также для обоснования условий подготовки проб, исключая влияние различных компонентов минеральной части на результат определения органического углерода, был проведен термогравиметрический анализ с масс-спектрометрическим детектированием (ТГА/МС). Исследование проводили в интервале температур от комнатной до

1400 °С в двух режимах. Режим 1 – в инертной атмосфере с азотом в качестве газа-носителя, режим 2 – в смеси кислорода и воздуха (окислительная атмосфера) [63], что позволило идентифицировать температурные интервалы выделения газообразных продуктов и связать их с изменением массы пробы. На примере исследования проб отходов (пробы №№13–15 по таблице 2.2) установлено, что суммарная потеря массы при нагреве в окислительной среде обусловлена не только выделением воды (H<sub>2</sub>O), но и процессами разложения карбонатов (выделение CO<sub>2</sub>) и сульфатов (выделение SO<sub>2</sub>). Вклад каждого из этих процессов в изменение массы пробы различается в зависимости от температуры и минерального состава пробы. Обобщенные результаты исследования проб приведены в таблице 4.1.

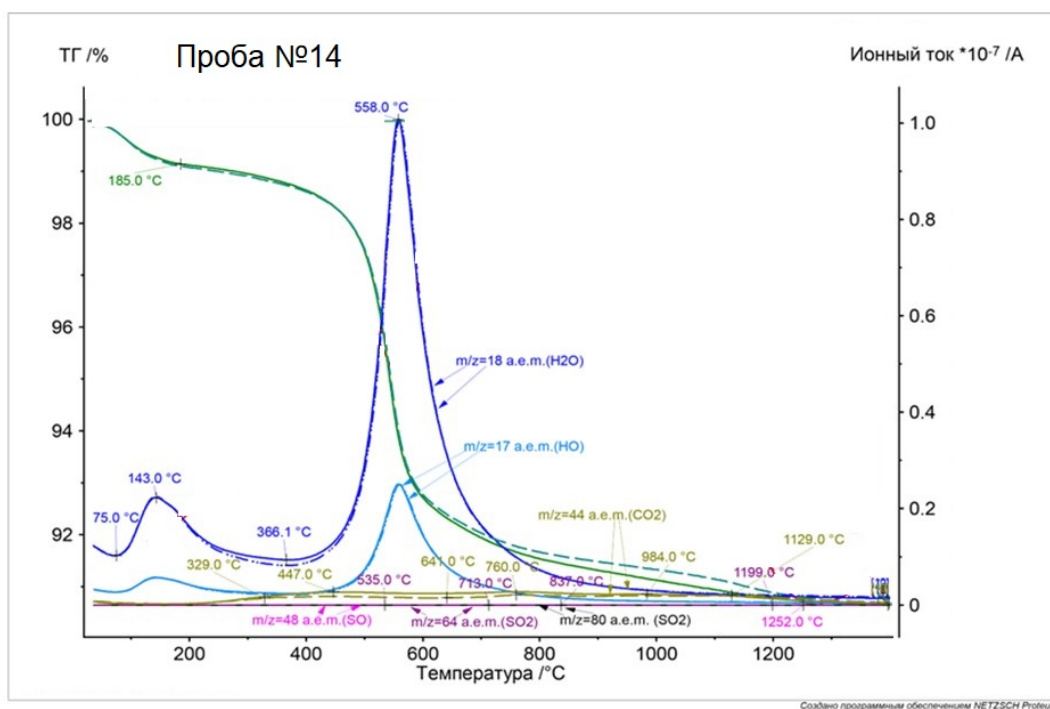
Таблица 4.1 – Обобщенные результаты исследования проб при нагревании до 1400 °С в инертной и окислительной атмосферах [63]

Температурный диапазон, °С	Шифр пробы	Потеря в массе, %		Т max выделения воды, °С	Т max выделения оксидов серы, °С	Т max выделения оксида углерода, °С			
		Режим 1 (инертная атмосфера)	Режим 2 (окислительная атмосфера)						
35-160 вкл.	13	3	3	140	-	-			
	14	1	1	143	-	-			
	15	1	1	143	-	-			
св.160-450 вкл.	13	3	3	183 174 190	258 396	377			
		14	-	-	-	-			
		15	3	3	392	-	448		
св.450-1000 вкл.	13	6	6	551	521 841 983	501 548 861			
				14	8	8	558	535 713 837	329 447 641 760 970
							15	-	-
св.1000-1400 вкл.	13	-	-						
				14	-	-			
				15	-	-	-	1248 1020	

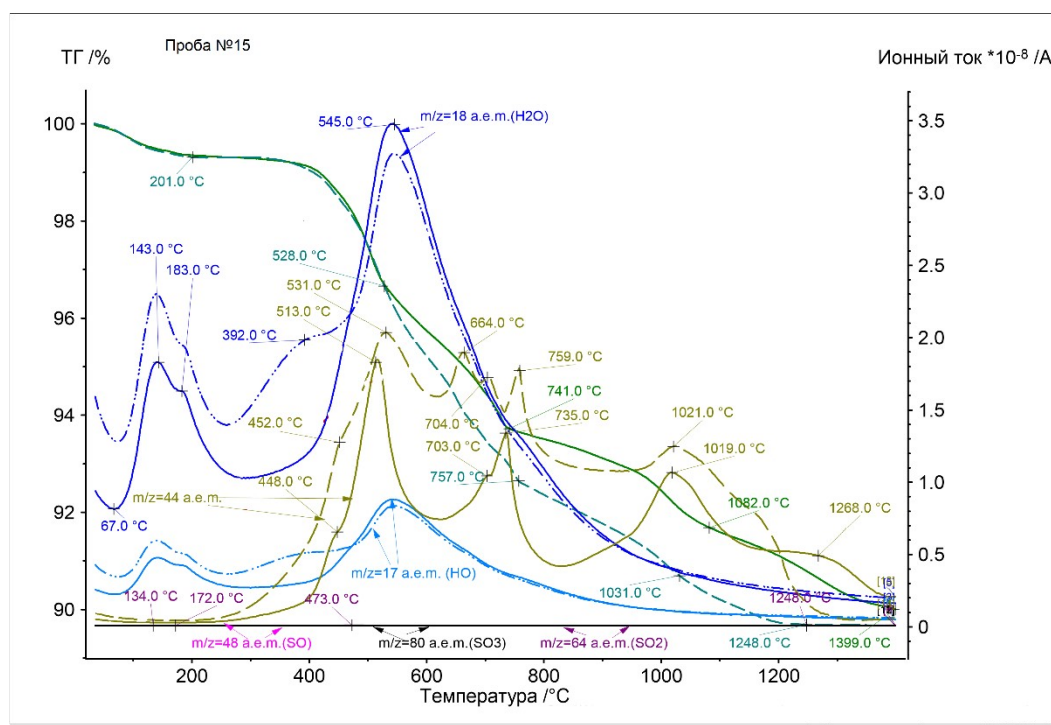
Термограммы, выбранных проб, экспортированы из программного обеспечения анализатора в оригинальном виде и приведены на рисунке 4.1 (а-в).



а) проба №13



б) проба №14



в) проба № 15

Рисунок 4.1 – Термограммы выделения воды (синий), гидроксильных групп (голубой), оксидов углерода (песочный) и серы (малиновый), а также потеря массы (зелёный) при нагреве в окислительной (штриховая линия) и инертной (сплошная линия) атмосферах. Термограммы приведены в оригинальном виде, экспортированном из ПО анализатора: а) проба № 13; б) проба № 14; в) проба № 15 [82, 88]

Экспериментально установлено (рисунок 4.1 (а-в)), что в интервале 35–450 °С потери массы в инертной и окислительной атмосферах практически идентичны. В интервале температур от 35 до 200 °С потеря массы проб обусловлена исключительно выделением воды. При этом выделение оксидов серы и углерода в указанном диапазоне не происходит. Данный результат подтверждает, что для корректного определения органического углерода необходима пробоподготовка, позволяющая разделить потери массы за счет влаги и за счет разложения углеродсодержащих компонентов.

Для корректного разделения вкладов летучих веществ в потерю массы рассмотрены последовательно три температурные стадии: выделение воды, выделение оксидов углерода и исследование влияния соединений серы и железа на изменение массы пробы при нагревании. Такой подход позволяет идентифицировать температурные интервалы, в которых каждый из процессов

доминирует, и обосновать условия пробоподготовки, минимизирующие систематические погрешности при определении органического углерода.

#### *Идентификация температурных интервалов выделения воды при нагреве*

Традиционное гравиметрическое определение влаги высушиванием при 105–110 °С не позволяет дифференцировать физически связанную (адсорбированную) и кристаллизационную воду. Для отдельного определения форм влаги применен комплекс методов: волюмометрическое титрование по Карлу Фишеру и ТГА/МС [82, 84–86, 88, 93]. Результаты определения массовой доли воды для указанных проб методом Карла Фишера составляют 4 %, 1 % и 1 % для проб №№ 13, 14, 15 соответственно. При этом из таблицы 4.1 для этих же проб потеря массы составляет 3%, 1% и 1% соответственно. Показано, что для пробы №13 метод титрования по Карлу Фишеру фиксирует суммарное содержание воды, включая кристаллизационную, за счет разрушения кристаллогидратов при растворении в реактиве. Полученные результаты обосновывают необходимость учета разных форм влаги при разработке методики определения органического углерода, поскольку кристаллизационная вода, остающаяся в пробе после стандартной сушки, может вносить погрешность в расчет массовой доли органического углерода.

#### *Изучение процессов выделения оксидов углерода при нагреве*

Для корректного определения органического углерода в отходах добычи и переработки угля необходимо понимать, при каких температурах происходит разложение соединений с выделением CO<sub>2</sub>. Теоретически известно, что органическое вещество (остатки угля, углеводороды) начинает окисляться при нагреве на воздухе в интервале температур 300–600 °С, тогда как карбонаты (к примеру CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub>) разлагаются при более высоких температурах - преимущественно в диапазоне 600–900 °С. Анализ данных таблицы 4.1 позволяет идентифицировать температурные интервалы выделения оксидов углерода для исследованных проб. Обращает на себя внимание, что выделение оксидов углерода происходит не единым блоком, а несколькими дискретными пиками (например, для пробы №14 зафиксировано пять температурных максимумов: 329,

447, 641, 760 и 970 °С). Это свидетельствует о наличии в пробах нескольких форм углеродсодержащих соединений, имеющих разную устойчивость к нагреву.

Особого внимания заслуживает тот факт, что выделение оксидов углерода наблюдается уже при температурах 329–377 °С для всех исследуемых проб, что соответствует области разложения органической составляющей. В то же время пики при 641 760, 861 и 970 °С могут быть связаны как с высокотемпературным окислением пробы, так и с разложением карбонатов. Различить эти процессы только по данным потери массы невозможно, поскольку и окисление органики, и декарбонизация сопровождаются выделением  $\text{CO}_2$  и потерей массы. На термограммах (рисунок 4.1 (а-в)) в диапазоне от 175 до 815 °С зафиксировано совместное выделение  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$  а.е.м.) и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 17$  и  $18$  а.е.м.). Прямое использование потери при прокаливании без предварительной деминерализации пробы может приводить к систематической ошибке, величина которой может достигать десятков процентов, особенно для проб с высоким содержанием карбонатов, сульфидов и минералов.

#### *Исследование влияния соединений серы и железа*

При разработке методики определения органического углерода в отходах добычи и переработки угля необходимо учитывать присутствие соединений серы и железа, которые могут оказывать существенное влияние на изменение массы пробы при нагреве. Как показано в главе 2 настоящего исследования, сульфиды и сульфаты в окислительной среде претерпевают сложные превращения, сопровождающиеся как выделением  $\text{SO}_2$ , так и увеличением массы за счет присоединения кислорода [63]. Это разнонаправленное изменение массы вносит дополнительную неопределенность при гравиметрическом определении органического углерода.

Анализ термограмм и данных таблицы 4.1 позволяет идентифицировать температурные интервалы выделения серы для исследованных проб. В диапазоне от 258 до 1276°С зафиксированы пики выделения  $\text{SO}_2$  в зависимости от пробы и условий нагрева. Выделение оксидов серы происходит в несколько этапов, что

обусловлено наличием соединений, содержащих серу с разной термической стабильностью.

При нагреве пробы №13 зафиксированы пики выделения  $\text{SO}_2$  при температурах 258, 396, 521, 841, 983, 1125 и 1276 °С. Широкий температурный диапазон указывает на присутствие как легкоразлагаемых сульфидов (например пирит, марказит), так и высокотемпературных сульфатов (например,  $\text{CaSO}_4$ , разлагающийся выше 1000 °С). В интервале 1000–1400 °С выделение  $\text{SO}_2$  продолжается, в то время как выделение оксидов углерода уже не фиксируется.

Для пробы №14 пики  $\text{SO}_2$  установлены при температурах 535, 713 и 837 °С. Отсутствие высокотемпературных пиков (>1000 °С) может свидетельствовать о меньшем содержании устойчивых сульфатов в этой пробе по сравнению с пробой №13.

На термограмме пробы №15 идентифицированы пики выделения  $\text{SO}_2$  при температурах 473 и 1248 °С, что может быть связано тем, что проба содержит пиритную серу и устойчивую для температурных воздействий сульфатную, которая разлагается при температурах свыше 1000°С.

Таким образом, результаты проведенных исследований термического поведения отходов добычи и переработки угля методом ТГА/МС позволили выявить совокупность факторов, влияющих на изменение массы пробы при нагреве: различные формы влаги, разложение карбонатов, окисление сульфидов, а также превращения соединений железа. Установлено, что температурные интервалы этих процессов существенно перекрываются, что делает невозможным прямое использование потери при прокаливании для оценки содержания органического углерода без предварительной подготовки пробы.

На основании полученных данных обоснован выбор подхода к разработке методики: для исключения влияния карбонатов, кристаллогидратов и сульфидов необходима обязательная стадия предварительной деминерализации пробы обработкой соляной кислотой. Температура озоления должна быть достаточной для полного окисления органического вещества, но при этом необходимо минимизировать вклад минеральных компонентов. Оптимальной температурой,

при которой процессы разложения органики завершаются, а влияние минеральной части сведено к минимуму, является 815 °С.

## **4.2. Разработка методики определения органического углерода**

### **4.2.1 Обоснование выбора параметров методики определения органического углерода**

В Российской Федерации отсутствуют стандартизованные методики определения органического углерода в отходах добычи и переработки углей. Наиболее близким по аналитическому подходу (гравиметрическое определение после кислотной обработки) является РД 34.09.603-88 «Методические указания по организации контроля состава и свойств золы и шлаков, отпускаемых потребителям тепловыми электростанциями (с Изменением N1)» (далее РД 34.09.603-88), разработанный для контроля состава золы и шлаков тепловых электростанций. В связи с отсутствием альтернативных регламентированных методов, данный документ был принят за основу при разработке методики для отходов угледобычи и переработки. Однако установленный в РД 34.09.603-88 подход не распространяется на отходы добычи и переработки углей, не устанавливает диапазон определяемого показателя и не содержит конкретизированных методических параметров, необходимых для прямого применения к исследуемым объектам. В частности, не установлены: точный объем раствора соляной кислоты для стадии деминерализации, продолжительность выпаривания, требуемый объем промывных вод, а также температура озоления деминерализованного остатка.

В связи с этим для обеспечения полноты извлечения органического углерода и минимизации влияния мешающих компонентов потребовалось провести экспериментальную оптимизацию ключевых параметров. Стадии, требующие уточнения и влияющие на показатели точности разрабатываемой методики приведены на рисунке 4.2.

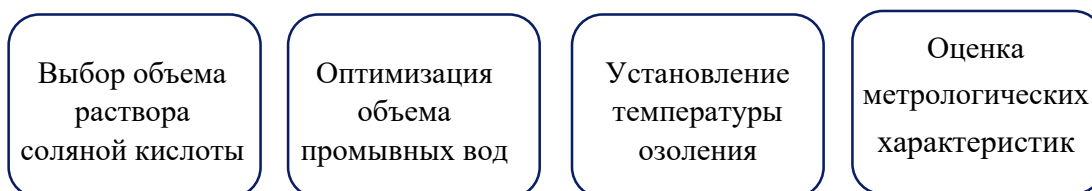


Рисунок 4.2 – Стадии, требующие уточнения и влияющие на показатели точности разрабатываемой методики

### *Выбор объема раствора соляной кислоты*

Для стадии деминерализации использовали 10 % HCl, как рекомендовано в РД 34.09.603-88. Поскольку в документе не был однозначно установлен объём раствора для минерализации был проведен эксперимент с целью определения остаточного содержания карбонатного углерода после обработки кислотой. Применяли раствор 10 % HCl объемом 250, 300, 350 и 400 см<sup>3</sup>. Для каждого объёма проведено 3 параллельных определения на пробе № 15. Результаты представлены на рисунке 4.3

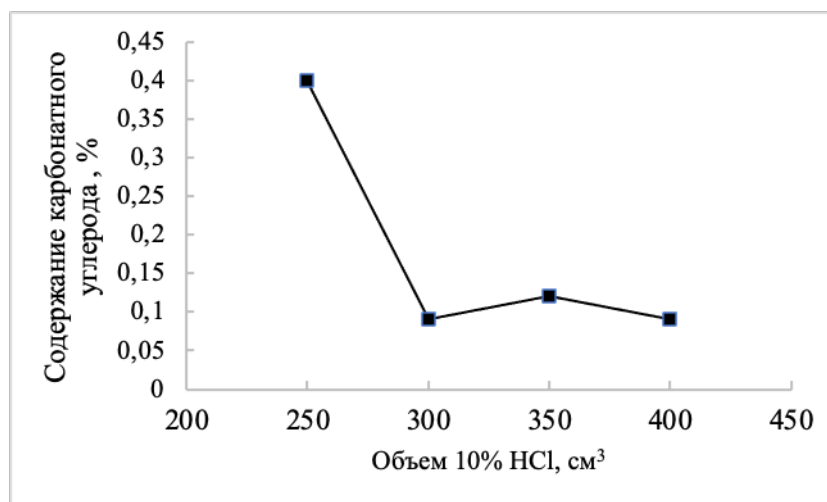


Рисунок 4.3– Зависимость остаточного содержания карбонатного углерода от объема 10 % HCl, применяемой для обработки пробы

О полноте разложения минеральной составляющей судили по остаточному содержанию карбонатного углерода в пробе после обработки кислотой: чем оно ниже, тем полнее удалены карбонаты. Данные (рисунок 4.3) свидетельствуют о том, что 300 см<sup>3</sup> 10 % HCl достаточно для полного разложения минеральной составляющей (например, карбонатов и легкорастворимых сульфидов) в навеске

1 г. Увеличение объема кислоты не повышает полноту извлечения, но удлиняет время упаривания.

#### *Оптимизация объема промывных вод*

В исходном документе, регламентирующем подход определения углерода, присутствует требование по промыванию отфильтрованного осадка горячей дистиллированной водой до исчезновения реакции на ионы хлора по азотно-кислородному серебру. Однако конкретного объема промывных вод не установлено. Для этих целей проведен эксперимент, в ходе которого собирали промывные воды объемом 500 см<sup>3</sup>, 1000 см<sup>3</sup>, 1500 см<sup>3</sup>, 2000 см<sup>3</sup> и проводили реакцию до определения полноты промывки. Результаты представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты эксперимента по определению объема промывных вод, необходимых для достижения отрицательной реакции на хлорид-ионы

Номер эксперимента	Объем промывных вод ,	Реакции на хлорид-ионы, (наличие+/отсутствие-)
1	500 см <sup>3</sup>	+
2	1000 см <sup>3</sup>	-
3	1500 см <sup>3</sup>	-
4	2000 см <sup>3</sup>	-

Установлено, что объем промывных вод 1000 см<sup>3</sup> является достаточным для достижения отрицательной реакции на хлорид-ионы (таблица 4.3). Увеличение объема до 1500 и 2000 см<sup>3</sup> не приводит к дополнительному снижению содержания хлорид-ионов.

#### *Установление температуры озоления*

Анализ проб №№ 9, 10, 11 (по таблице 2.2) методом ТГА/МС в токе воздуха был проведен с целью моделирования процессов выделения воды и углекислого газа при нагреве в токе воздуха до 815 °С со скоростью нагрева 3 °С в мин с последующим выдерживанием в течение 30 мин при 815 °С. Результаты исследования проб представлены на рисунках 4.4-4.6.

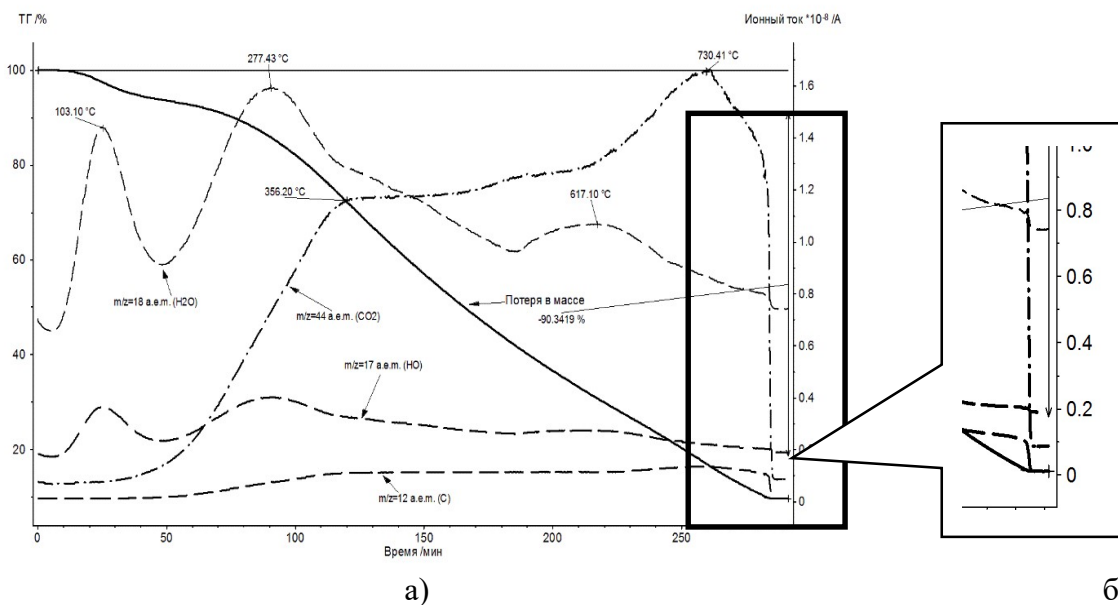


Рисунок 4.4 – Термограмма пробы № 9 (а- полученная при нагревании в токе воздуха; б – увеличенный участок, демонстрирующий выход на плато кривых ионных токов для  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$  а.е.м.) и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 17$  и  $18$  а.е.м.) и кривой потери массы); основная полужирная линия – кривая потери массы образца; штриховые линии - кривые ионных токов для массовых чисел  $m/z=18$  а.е.м. и  $m/z=17$  а.е.м.; штрихпунктирной линией обозначены кривые ионных токов для частиц с массовым числом  $m/z=44$  а.е.м. (образующихся при фрагментации оксида углерода  $\text{CO}_2$ ) [82]

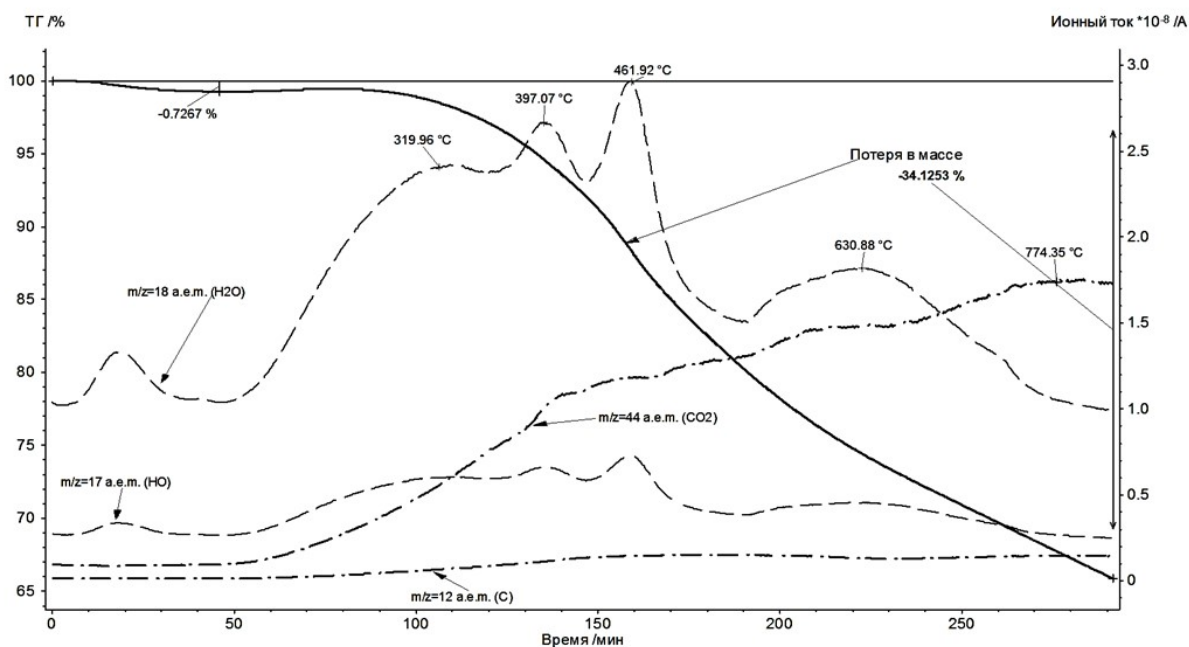


Рисунок 4.5 – Термограмма пробы № 10, полученная при нагревании в токе воздуха

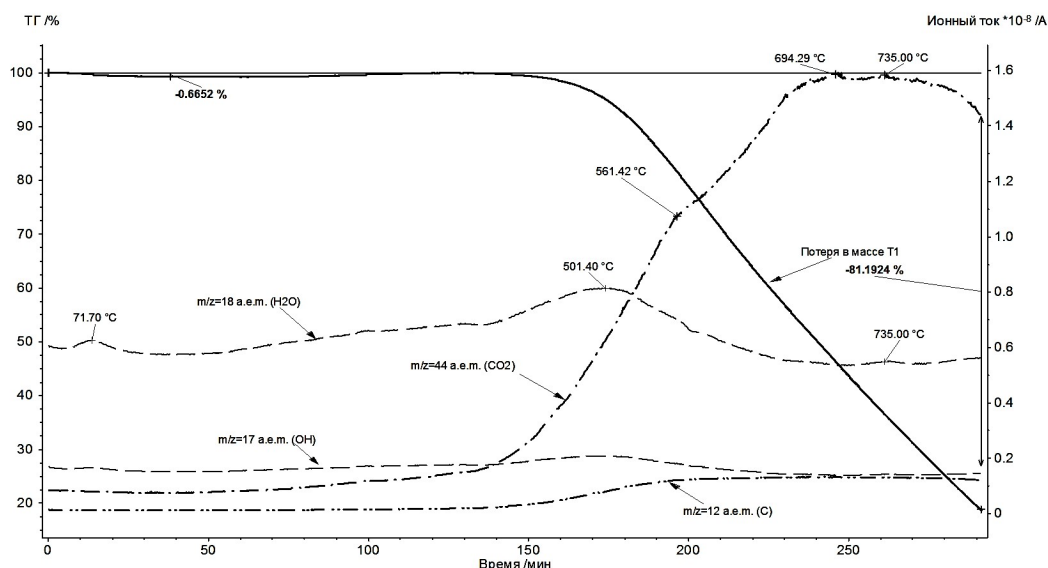


Рисунок 4.6 – Термограмма пробы №11, полученная при нагревании в токе воздуха

Термограммы (рисунки 4.4-4.6) иллюстрируют выход кривых ионных токов на плато для массовых чисел  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$  а.е.м.) и воды ( $m/z = 17$  и  $18$  а.е.м.). Согласно рисунку 4.6 при нагреве до  $815^\circ\text{C}$  кривая ионного тока для массового числа 44 а.е.м. ( $\text{CO}_2$ ) наблюдается снижение величины ионного тока после достижения максимума при температурах ( $694\text{--}735$ )  $^\circ\text{C}$ . Таким образом, представленные данные свидетельствует об окончании процесса выделения соединений, содержащих углерод при заданных условиях, демонстрируя полноту извлечения углерода для нагрева при температуре  $815^\circ\text{C}$  в течение 30 минут [104].

В процессе проверки применимости методики измерений проведено уточнение параметров измерений, установленных в РД 34.09.603-88 (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Результаты уточнения параметров измерений [63]

Наименование параметра	Значение параметра, установленное в РД 34.09.603-88	Уточненное значение параметра
Объем раствора соляной кислоты	(300–400) $\text{cm}^3$	300 $\text{cm}^3$
Объем воды для промывки фильтра с остатком после деминерализации и фильтрования	Не установлено	Не менее 1000 $\text{cm}^3$
Температура озоления высушенного фильтра с остатком	Не установлено	815 $^\circ\text{C}$

## 4.2.2 Основные положения методики определения органического углерода

*Сущность разработанной методики определения органического углерода*

Методика основана на стадиях последовательной деминерализации пробы раствором соляной кислоты для удаления карбонатов, сульфидов и растворимых минеральных компонентов, с последующим гравиметрическим определением органического углерода в деминерализованном остатке после высушивания и озоления. Расчет содержания органического углерода производят с учетом массы навески, потери массы при деминерализации и прокаливании, а также влажности пробы [63].

*Основные этапы выполнения измерений.*

С целью деминерализации навеску пробы массой  $(1,0 \pm 0,1)$  г помещают в стакан, приливают  $300 \text{ см}^3$  10 % раствора соляной кислоты и упаривают на песчаной бане до объема  $100\text{--}150 \text{ см}^3$ .

1. Полученный раствор фильтруют через предварительно взвешенный беззольный фильтр. Осадок промывают горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы (проба с азотнокислым серебром). Общий объем промывных вод составляет  $1000 \text{ см}^3$ .

2. Фильтр с осадком высушивают в сушильном шкафу при температуре  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

3. Высушенный остаток с фильтром прокаливают в муфельной печи при температуре  $(815 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

4. Массовую долю органического углерода в пересчете на сухое вещество вычисляют по формуле (4.1) с учетом массы навески, массы фильтра, массы остатка после высушивания, массы золы и влажности пробы.

$$X = \frac{(m_4 - m_3 - m_5) \cdot 10000}{(m_2 - m_1) \cdot (100 - W)}, \quad (4.1)$$

где  $m_1$  - масса часового стекла, г;

$m_2$  - масса часового стекла с навеской пробы отходов твердого топлива, г;

$m_3$  - масса беззольного фильтра, г;

$m_4$  - масса тигля с фильтром и осадком после высушивания до постоянной массы, г;

$m_5$  - масса тигля с золой, г.

$W$  - массовая доля влаги в пробе отходов минерального топлива, определенная по ГОСТ 33503, %.

Оборудование, применяемое для определения органического углерода в отходах добычи и переработки углей приведено в главе 2.

### **4.3 Установление диапазона и метрологических характеристик методики определения органического углерода**

#### **4.3.1 Установление диапазона измерений методики**

Для определения содержания органического углерода в отходах добычи и сжигания углей использовали пробы промышленных отходов аналитической крупности (<200 мкм), подготовленные путем последовательного измельчения в щековой, валковой дробилках и в истирателе. Для исключения изменения влаги пробы за счет процессов сорбции / десорбции воды из атмосферы воздуха проба была кондиционирована и тщательно перемешана. Влагу воздушно-сухой пробы определяли высушиванием навески в сушильном шкафу при температуре (105 – 110) °С. Ожидаемые значения массовой доли органического углерода с учетом пересчета на воздушно-сухое состояние находятся в диапазоне от 0 до 60 % [63, 84, 89].

Для оценки показателей прецизионности методики измерений было проведено по 6 определений в разных пробах отходов добычи и переработки угля. Результаты измерений и расчетов представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты измерений массовой доли органического углерода по методике измерений

№ пробы по таблице 2.2	№ испытания	Массовая доля органического углерода, %	Среднее значение, %	Среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, %
6	1	10,36	9,52	0,65
	2	9,71		
	3	11,52		
	4	11,17		

№ пробы по таблице 2.2	№ испытания	Массовая доля органического углерода, %	Среднее значение, %	Среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, %
	5	10,73		
	6	10,21		
4	1	10,53	11,07	0,76
	2	10,21		
	3	12,22		
	4	11,87		
	5	11,22		
	6	10,76		
7	1	30,87	31,1	0,18
	2	29,79		
	3	30,24		
	4	30,25		
	5	29,51		
	6	29,72		
5	1	30,97	30,04	0,49
	2	29,73		
	3	30,25		
	4	30,24		
	5	29,59		
	6	29,78		
8	1	32,05	32,5	0,65
	2	31,74		
	3	32,25		
	4	33,36		
	5	32,78		
	6	33,23		
9	1	43,78	43,72	0,34
	2	44,15		
	3	42,64		
	4	42,67		
	5	43,85		
	6	42,86		
12	1	61,63	60,89	0,58
	2	60,55		
	3	60,51		
	4	60,42		
	5	61,70		
	6	60,77		

Методика измерений дополнительно была опробована для близких матриц, диапазон содержаний остаточного углерода в которых составлял от 1 % до 6 % (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Перечень дополнительных проб, применяемых при установлении диапазона определения органического углерода по методике

№ пробы по таблице 2.2	№ испытания	Массовая доля органического углерода, %	Среднее значение, %	Среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, %
1	1	0,51	0,52	0,18
	2	0,52		
	3	0,53		
	4	0,52		
	5	0,54		
	6	0,55		
13	1	2,67	2,43	0,18
	2	2,42		
	3	2,12,		
	4	2,59		
	5	2,34		
	6	2,12		
14	1	4,92	4,42	0,34
	2	4,34		
	3	4,75		
	4	4,24		
	5	4,29		
	6	3,99		
15	1	6,01	5,81	0,12
	2	5,67		
	3	5,75		
	4	5,74		
	5	5,81		
	6	5,87		
















### 4.3.2 Создание модельных образцов для расширения диапазонов определения органического углерода

При разработке методики определения органического углерода возникла необходимость в образцах с контролируемым содержанием аналита для оценки метрологических характеристик во всем диапазоне измерений (от 0,5 до 60 %). Метод добавок, предполагающий внесение известного количества органического вещества (например, сахарозы, бензойной кислоты или активированного угля) в инертную матрицу, признан непригодным по следующим причинам. Во-первых, механическое смешение активированного углерода с минеральной основой не воспроизводит характер связей органического вещества с минеральной частью реальных углей и продуктов их сжигания. В нативных образцах органический углерод распределен в матрице на молекулярном уровне, в виде минеральных или органических соединений, что влияет на его термическое поведение и полноту окисления. Во-вторых, подбор добавки, содержащей органический углерод и полностью сгорающей при температуре озоления без образования пиролитического остатка, является трудоемкой задачей. Даже при использовании чистых органических соединений невозможно гарантировать идентичность матричных эффектов по сравнению с реальными отходами.

В связи с этим принято решение о проведении контролируемого последовательного озоления реальных проб углей разной степени метаморфизма (бурый уголь, каменный уголь, антрацит) [63, 84]. На каждой стадии озоления определяли массовую долю органического углерода, что позволило получить линейку образцов с заданным (контролируемым) содержанием аналита в диапазоне от 0,08 до 86,47 %. Условия озоления и внешний вид проб после озоления приведены в таблице 4.6. Исходную пробу (T0) последовательно нагревали до 250 °C (T1) со скоростью 4 °C/мин, затем до 550 °C (T2) со скоростью 5 °C/мин, после чего выдерживали при 550 °C в течение 1 ч (T3) и нагревали до 815 °C (T4) со скоростью 4,5 °C/мин. Такой подход обеспечивает учет матрицы и корректность последующей оценки метрологических

характеристик. Подготовка модельных образцов с разной степенью озоления осуществлялась в несколько этапов.

Таблица 4.6 – Режимы последовательного озоления проб углей и их внешний вид

Обозначение стадии озоления	Режим последовательного озоления	Внешний вид проб после озоления		
		Бурый уголь	Каменный уголь	Антрацит
T0	Исходная проба			
T1	Нагрев до 250 °С			
T2	Продолжение нагрева до 550 °С			
T3	Выдерживание при 550 °С			
T4	Продолжение нагрева до 815°С			

На первом этапе проводилось последовательное озоление в токе инертного газа на анализаторе ТГА / МС и рассматривались термограммы с целью выбора участка без резкого изменения выделения воды и оксидов углерода и, соответственно, характеризующегося плато на кривой потери массы. Затем проводился анализ в окислительной среде – как моделирование процесса озоления в муфельной печи и вновь рассматривался интересующий участок. При сохранении стабильности поведения пробы (отсутствие участков резкой потери массы) при озолении в заданных условиях (скорость нагрева, окончательная температура и время), данные условия озоления выбирались для подготовки модельных образцов в муфельной печи.

По изложенному алгоритму были получены пробы с содержанием органического углерода 81,2%, 62,7%, 48,7%, 4,6%, 1,3%.

### Метод добавок и разбавления

Для установления возможности расширения области применения и оценке показателей правильности (отсутствия смещения) методики было принято решение использовать сочетание метода добавок и метода разбавления *реальных объектов*. Для приготовления проб использовали пробу № 16 (по таблице 2.2), представляющую собой материал стандартного образца состава аргиллита ГСО 7223-96, не содержащий углерод, и пробу № 17 (по таблице 2.2) с аттестованным значением массовой доли углерода ( $77,0 \pm 1,0$ ) %, представляющий собой материал стандартного образца ГСО 10877-2017. Путем смешивания по массе навесок материалов ГСО 7223-96 и пробы № 15 методом разбавления готовили аттестованные пробы со значениями массовой доли органического углерода 0,1 %, 0,5 % и 1 %. Путем введения добавки ГСО 10877-2017 в пробу № 15 готовили аттестованные пробы со значениями массовой доли органического углерода 15 %, 25 % и 50 %. [63]

Теоретические и измеренные значения массовой доли органического углерода в приготовленных пробах представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Результаты исследований проб на основе пробы №15, ГСО 7223-96 и ГСО 10877-2017 [63]

Номер пробы	Массовая доля органического углерода на сухое вещество по процедуре приготовления (теоретическое значение), %	Массовая доля органического углерода на сухое вещество, измеренная по методике (измеренное значение), %	Расхождение между измеренным и теоретическим значениями, %
АС-1	0,10	0,15	0,05
АС-2	0,50	0,53	0,03
АС-3	1,00	1,12	0,12
АС-4	15,13	15,67	0,54
АС-5	25,11	25,05	-0,06
АС-6	50,03	51,21	1,18

Из таблицы 4.7 видно, что расхождение между измеренным и теоретическим значениями массовой доли органического углерода (смещение по модулю) составило от 0,03 % до 1,18 % и по критерию Стьюдента является

незначимым на фоне случайного разброса результатов определения. Таким образом подтвержден диапазон определения органического углерода по разработанной методике и подтверждена область применения для отходов добычи и переработки углей.

#### 4.3.3 Оценка метрологических характеристик методики определения органического углерода в отходах добычи и переработки углей

Полученные результаты для проб отходов (шлаков, золы с угольных ТЭЦ, отходов добычи угля), были использованы при оценке метрологических характеристик методики и проверке линейности погрешности по диапазону измерений – от 0,5% до 60%.

На основании алгоритмов, приведенных в РМГ 61 были установлены метрологические характеристики разработанной методики. Экспериментальные данные для оценки метрологических характеристик методики определения массовой доли органического углерода по разработанной методике [63] получены для всех выбранных проб в количестве пятнадцати образцов, форма представления полученных данных на примере пробы АС-1 приведена в таблице 4.8.

*Повторяемость* оценивали в 8 сериях по 2 параллельных определения на пробах с различным содержанием массовой доли органического углерода от 0,52 до 59,84 %. Статистическая обработка включала проверку однородности дисперсий по критерию Кохрена и исключение выбросов по критерию Граббса.

Таблица 4.8 – Результаты определения органического углерода в пробе АС-2 при оценке показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности, в %

Номер серии	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости		Среднее
	n1	n2	
1	0,24	0,38	0,31
2	0,59	0,97	0,78
3	0,64	0,28	0,46
4	0,68	0,79	0,74
5	0,56	0,61	0,58
6	0,29	0,42	0,35
7	0,29	0,27	0,28
8	0,73	0,59	0,66

Полученные расхождения между результатами параллельных определений (размах результатов), характеризующие случайную составляющую погрешности, продемонстрировали линейное изменение по диапазону (рисунок 4.7).

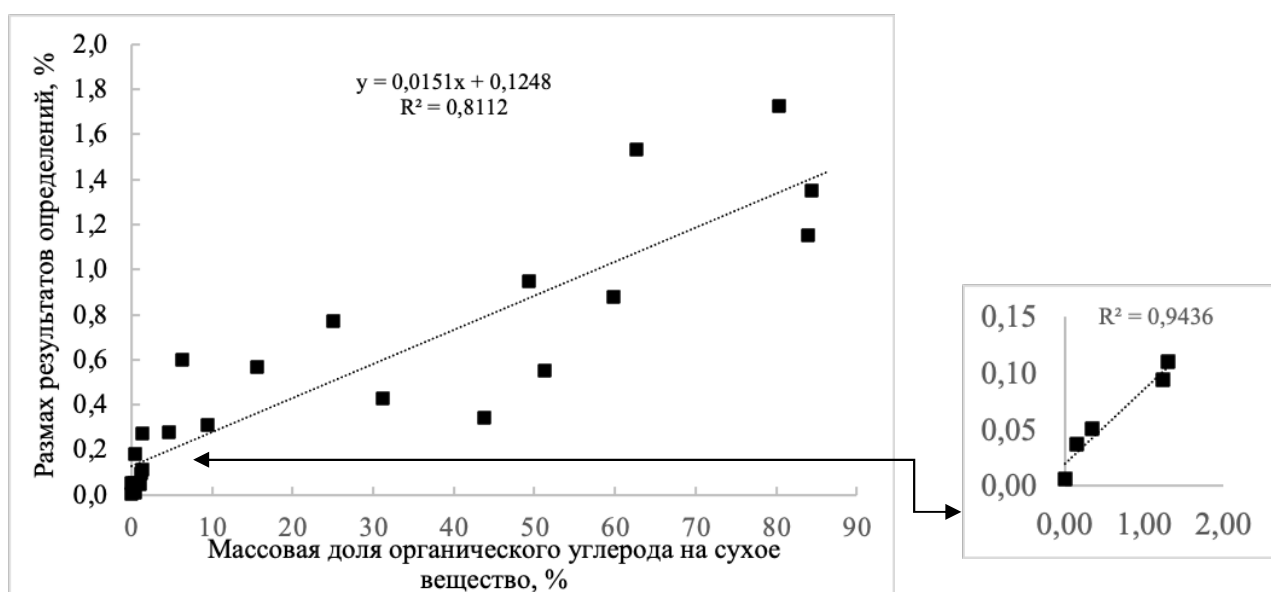


Рисунок 4.7 – Зависимость размаха результатов параллельных определений от массовой доли органического углерода в анализируемой пробе [63]

Сводные данные по оценке показателей точности представлены в таблице 4.9. При нормировании метрологических характеристик методики измерений приняты максимальные из полученных значений

Таблица 4.9 – Сводные данные по оценке показателей прецизионности для каждой пробы

Проба	Массовая доля органического углерода, %	Среднеквадратическое отклонение повторяемости, %	Среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, %
АС-2	0,52	0,15	0,20
№2	0,64	0,15	0,20
№3	0,71	0,15	0,20
АС-3	1,06	0,15	0,20
№13	2,41	0,29	0,38
№14	4,42	0,30	0,39
№15	5,81	0,48	0,67
№6	9,52	0,61	0,70
АС-4	15,57	0,60	0,71
№7	31,14	1,20	1,43
№8	36,66	1,60	2,60
№9	43,72	1,58	2,80
№10	47,59	1,45	2,97
АС-6	50,02	1,85	2,35
№12	59,84	1,77	3,00

На основании полученных результатов можно выделить диапазоны, в которых показатели прецизионности изменяются линейно в зависимости от содержания органического углерода в пробе.

Характер изменения данных показателей носит стабильный, практически линейный характер, что позволяет использовать их для установления характеристик точности разработанной методики.

Установленные характеристики точности разработанной методики, приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Метрологические характеристики методики определения органического углерода [63, 84]

Диапазон массовой доли органического углерода	Показатель повторяемости (абсолютное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (абсолютное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель точности (границы абсолютной погрешности при $P=0,95$ ), $\pm\Delta$ , %
от 0,50 до 1,00 вкл.	0,15	0,20	0,40
св. 1,0 до 5,0 вкл.	0,3	0,4	0,8
св. 5,0 до 10,0 вкл.	0,6	1,0	2,0
св. 10,0 до 60,0 вкл.	1,8	3,0	6,0

#### 4.3.4 Общие сведения о разработанной методике

*Назначение:* для определения массовой доли органического углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива, а также материалов на их основе с использованием гравиметрического метода в диапазоне от 0,5 % до 60,0 % включительно. Методика может применяться при проведении технологического, геологического контроля и (или) оценки потерь органического углерода в процессах добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива. Результаты измерений по разработанной методике могут применяться для определения химических и механических недожогов при сжигании топлива, а также экологического контроля – при установлении компонентного состава отходов твердого топлива.

*Принцип метода* основан последовательных стадиях деминерализации пробы соляной кислотой, упаривании полученного раствора на песчаной бане, фильтровании, высушивании и последующем прокаливании деминерализованного остатка. Расчет содержания органического углерода производят на основании результатов измерений, полученных на каждой из вышеперечисленных стадий.

*Наименование:* «Методика измерений массовой доли органического углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива гравиметрическим методом»

*Номер в ФИФ ОЕИ* ФР.1.27.2022.44745. Методика утверждена в 2025 году. Описание методики, включающее все процедуры и расчёты, приведено в документе объёмом 18 страницах.

*Прослеживаемость* результатов измерений массовой доли органического углерода к единице величины «масса», воспроизводимой ГЭТ 3 Государственным первичным эталоном единицы массы - килограмма, обеспечивается применением весов утвержденного типа, прошедших процедуру поверки в соответствии с утвержденной Государственной поверочной схемой.

*Сведения об аттестации* приведены в Приложении В.

Методика разработана впервые, имеет достаточную точность для создания стандартных образцов состава твердых отходов добычи и переработки углей.

#### **Выводы по главе 4:**

Представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на разработку и аттестацию методики определения массовой доли органического углерода в отходах добычи, переработки, обогащения и сжигания угля гравиметрическим методом.

С применением синхронизированного термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием (ТГА/МС) исследовано термическое поведение проб отходов в интервале температур от комнатной до 1400 °С в инертной и окислительной атмосферах. Установлено, что суммарная потеря массы при нагреве обусловлена комплексом параллельных и последовательных процессов: выделением различных форм воды (гигроскопической и

кристаллизационной), окислением органического вещества, разложением карбонатов, окислением сульфидов, а также превращениями соединений, содержащих железо. Доказано, что прямое использование потери при прокаливании для оценки содержания органического углерода без предварительной подготовки пробы приводит к систематической ошибке, величина которой может достигать десятков процентов, особенно для проб с высоким содержанием карбонатов, сульфидов и различных минералов. Определение органического углерода методом потери при прокаливании является некорректным без учёта вклада карбонатов и серосодержащих соединений.

На основании полученных данных обоснован выбор подхода, включающего обязательную стадию предварительной деминерализации пробы обработкой соляной кислотой для удаления карбонатов, сульфидов и растворимых минеральных компонентов. Температура озоления деминерализованного остатка установлена на уровне 815 °С, при которой процессы разложения органики завершаются, а влияние минеральной части сведено к минимуму.

В процессе разработки методики проведена экспериментальная оптимизация ключевых параметров (объём кислоты 300 см<sup>3</sup>; время выпаривания 2 часа; объём промывных вод 1000 см<sup>3</sup>; температура озоления 815 °С).

Разработанная впервые методика аттестована, внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (ФР.1.31.2023.46507) и позволяет получать достоверные результаты определения органического углерода в отходах добычи и переработки углей во всем диапазоне их содержаний. Метрологические характеристики методики создают необходимый запас точности для ее использования при создании стандартных образцов состава отходов.

## **Глава 5 Разработка и оценка метрологических характеристик стандартных образцов состава углей и отходов их добычи и переработки**

### **5.1 Общие положения**

В Главе 1 проведен анализ литературных данных [30, 31, 81, 87, 90, 91, 93, 95], а также анализ действующих нормативных документов на предмет требований к применению стандартных образцов состава углей (с матрицей, соответствующей анализируемым пробам) для контроля точности (правильности и прецизионности) методик измерений. Этот анализ подтвердил отсутствие стандартных образцов (СО) состава углей российских месторождений с аттестованными значениями общего фтора и ртути в углях, а также органического углерода в отходах добычи и переработки углей. Данный факт подтверждает необходимость создания СО для обеспечения достоверности и надежности результатов, получаемых при контроле качества угольной продукции и безопасности отходов ее добычи и переработки, в том числе для обеспечения единства измерений. Разработанные в рамках диссертационного исследования методики определения массовой доли общего фтора и ртути в углях, а также массовой доли органического углерода в твердых отходах добычи и переработки углей обладают запасом по точности по отношению к стандартизованным методам. Это позволило применить их для оценки аттестованных значений стандартных образцов.

Создание стандартного образца представляет собой комплексный процесс, состоящий из этапа изготовления (включающего выбор материала, подбор упаковки, тары, фасовки для обеспечения стабильности СО при хранении) и собственно этапа испытаний.

Унифицированные подходы к планированию, экспериментальным исследованиям и оценке неопределенности аттестованных значений СО базируются на ГОСТ ISO Guide 35, который устанавливает пять основных этапов.

1. Исследование однородности материала. По схеме однофакторного дисперсионного анализа оценивают межэкземплярную и внутриэкземплярную неоднородность.

2. Оценка долговременной и кратковременной стабильности. Применяют классический метод (периодические измерения) или изохронный метод ускоренного старения (по уравнению Вант-Гоффа). Стабильность подтверждают при статистической незначимости наклона регрессии.

3. Установление аттестованного значения и его погрешности (неопределенности). Стандартную неопределенность от характеристики СО оценивают в соответствии с РМГ 93. Аттестованное значение устанавливают с применением разработанных методик.

4. Обработка результатов и утверждение типа СО. Суммарную стандартную неопределенность рассчитывают с учетом установленного аттестованного значения, неоднородности, долговременной и кратковременной нестабильности.

5. По результатам проведенных испытаний оформляют комплект документов на разработанный СО для утверждения типа и передачи сведений в ФИФ ОЕИ в реестр стандартных образцов.

Реализация данной методологии обеспечивает прослеживаемость и достоверность аттестованных значений СО.

По результатам испытаний каждой партии стандартного образца оформляется паспорт, в котором фиксируются аттестованные значения, метрологические характеристики, условия хранения и срок годности.

Паспорта на выпускаемые партии СО приведены в Приложении Г.

## **5.2 Создание стандартных образцов состава угля каменного Кузнецкого (УК-1 СО МИСиС) и Южно-Якутского (комплект УК-4 СО МИСиС) бассейнов с аттестованным значением массовой доли общего фтора**

В процессе разработки стандартных образцов с содержанием фтора в углях были выявлены принципиальные ограничения. Отсутствуют способы обогащения углей по фтору, позволяющие сохранить природное соотношение органической и

минеральной форм фтора. Угли характеризуются природной неоднородностью, что исключает искусственное введение соответствующих добавок. Кроме того, из-за различий в твёрдости компонентов при определённом гранулометрическом составе происходит разделение материала на фракции и потери органических компонентов в виде пыли. Следовательно, в качестве материала стандартного образца решено использовать натуральный уголь с различным природным содержанием фтора.

### **5.2.1 Выбор и подготовка материала стандартного образца**

Для разработки стандартных образцов состава углей российских месторождений в качестве материала для СО отобраны пробы угля каменного Кузнецкого (проба №12 по таблице 2.2) и Южно-Якутского (пробы №32-34 по таблице 2.2) бассейнов.

Подготовка материала проведена по процедуре, изложенной в разделе 2.4. Далее пробы расфасованы в полиэтиленовые банки для стандартных образцов с массовой долей общего фтора в угле каменном Кузнецкого бассейна (УК-1 СО МИСиС, далее УК-1) массой (30 – 70) г, в угле каменном Южно-Якутского бассейна (УК-4 СО МИСИС, далее УК-4-1, УК-4-2, УК-4-3) массой не менее 50 г.

### **5.2.2 Исследование однородности материала СО**

Исследование однородности материала СО для аттестуемой характеристики массовая доля общего фтора [81] проводили на двенадцати пробах, отобранных случайным образом. В каждой пробе выполняли по три параллельных определения в соответствии с *Методикой определения общего фтора* (по разделу 3). Результаты измерений массовой доли общего фтора для материала УК-1 приведены в таблице 5.1. Все результаты определения массовой доли общего фтора выражены в миллионных долях ( $\text{млн}^{-1}$ ), данная единица эквивалентна ppm и мкг/г, что соответствует международной практике и требованиям ГОСТ 8.417.

Таблица 5.1 – Результаты измерений массовой доли общего фтора в материале СО УК-1

Номер экземпляра	Результаты параллельных определений массовой доли общего фтора* в условиях повторяемости, млн <sup>-1</sup>			Результат измерений, млн <sup>-1</sup>
1	118	115	121	118
2	119	121	124	121
3	111	115	116	114
4	115	113	118	115
5	119	116	110	115
6	118	120	112	117
7	114	120	117	117
8	114	113	119	115
9	116	114	113	114
10	112	114	116	114
11	114	113	112	113
12	113	117	116	115

\*в расчете на материал, высушенный при 105 °С до постоянной массы

Для всех результатов измерений массовой доли общего фтора в материале УК-1 рассчитывали следующие характеристики:

- среднеарифметическое значение  $\bar{x}$  для всех результатов измерений массовой доли общего фтора в материале СО УК-1

$$\bar{x} = \frac{\sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J x_{nj}}{NJ} = 116 \text{ млн}^{-1}, \quad (5.1)$$

где  $x_{nj}$ -  $j$  результат в  $n$ -й пробе;

$N$ - количество проб  $N=12$ ;

$J$ - количество результатов измерений  $J=3$ ;

- сумму квадратов отклонений  $SS_e$  результатов измерений от средних значений для каждой пробы

$$SS_e = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J (x_{nj} - \bar{x}_n)^2 = 196 \text{ млн}^{-1}, \quad (5.2)$$

- сумму квадратов отклонений средних результатов для каждой пробы от среднего арифметического всех результатов  $SS_h$

$$SS_h = J \sum_{n=1}^N (\bar{x}_n - \bar{x})^2 = 362,64 \text{ млн}^{-1}, \quad (5.3)$$

- средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы

$$\overline{SS_e} = \frac{SS_e}{N(J-1)} = 8,17 \text{ млн}^{-1}, \quad (5.4)$$

и между пробами

$$\overline{SS}_h = \frac{SS_h}{n(J-1)} = 15,11 \text{ млн}^{-1}, \quad (5.5)$$

Стандартное отклонение от неоднородности материала СО составило

$$S_{bb} = \sqrt{\frac{\overline{SS}_h - \overline{SS}_e}{J}} = 1,52 \text{ млн}^{-1}. \quad (5.6)$$

Аналогично проведено исследование однородности материала СО УК-4-1, УК-4-2, УК-4-3. Полученные данные в млн<sup>-1</sup> приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты оценивания стандартного отклонения от неоднородности материала СО УК-4-1, УК-4-2, УК-4-3

Наименование характеристики	Обозначение	Значение		
		УК-4-1	УК-4-2	УК-4-3
Средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы	$\overline{SS}_e$	7,50	32,14	3,6
Средние квадраты отклонений результатов измерений между пробами	$\overline{SS}_h$	10,39	57,7	6,69
Стандартное отклонение от неоднородности	$S_{bb}$	0,98	2,92	1,01

По результатам оценивания стандартного отклонения от неоднородности материала стандартного образца было установлено, что межэкземплярная неоднородность превышает внутриэкземплярную неоднородность. Следовательно, стандартная неопределенность от неоднородности материалов-кандидатов в СО была учтена при оценке расширенной неопределенности аттестованных значений СО.

#### *Оценка долговременной стабильности и срока годности экземпляра СО*

Стабильность СО - свойство материала, выражающееся в неизменности значений аттестованной характеристики СО во времени при соблюдении условий хранения и применения.

Исследование стабильности материала СО проведено из расчета подтверждения стабильности СО при предполагаемом сроке годности. Для СО УК-1 предполагаемый срок годности составляет 1 год, для СО УК-4-1, УК-4-2, УК-4-3 – 2 года. При исследовании стабильности определение массовой доли общего фтора проводили в соответствии с *Методикой определения общего фтора* (по разделу 3).

Для установления стабильности образцов УК-1 с аттестованной характеристикой массовая доля общего фтора реализован изохронный метод – метод «ускоренного старения». Условия ускоренного старения обеспечивали при помощи шкафа суховоздушного электрического с установленной температурой  $(50 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  (по таблице 2.1).

Расчет времени старения ( $\tau$ , сут) проведен по уравнению Вант-Гоффа

$$\tau = \frac{T}{2^{\frac{t-t_0}{10}}}, \quad (5.7)$$

где  $T$  – назначаемый срок годности СО, сут;

$t_0$  – температура хранения СО,  $^\circ\text{C}$ ;

$t$  – температура испытания материала СО,  $^\circ\text{C}$ .

При установлении стабильности СО УК-1 с аттестованной характеристикой массовая доля общего фтора случайным образом отбирали 5 экземпляров СО, маркировали по порядку и помещали в сушильный шкаф, нагретый до температуры  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Через каждые 10 суток изымали по одному экземпляру и в каждом определяли асовую долю общего фтора. В случае с назначенным сроком годности 1 год, температурой хранения  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  и температурой испытания материала СО  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  – время старения составил  $\tau = 46$  суток. Продолжительность исследования стабильности составила 50 суток, что соответствует 1,1 году.

Результаты измерений массовой доли общего фтора при оценивании стандартного отклонения от долговременной стабильности представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Результаты измерений массовой доли общего фтора СО УК-1 (в расчете на материал, высушенный при  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ) при оценивании стандартного отклонения от долговременной нестабильности

Номер экземпляра $n$	Время выдерживания в шкафу при температуре $50^\circ\text{C}$ , $t_i$ , сут	Результаты измерений массовой доли общего фтора, $\text{млн}^{-1}$
0	0	116
1	10	116
2	20	114
3	30	115
4	40	117
5	50	113

Основная модель для исследования стабильности принята в виде выражения:

$$X = b_0 + b_1 X + \varepsilon, \quad (5.8)$$

где  $b_0$  и  $b_1$  - коэффициенты регрессии;

$\varepsilon$  - составляющая случайной погрешности;

$X$  - время;

$Y$  - значение аттестуемой характеристики.

Параметры регрессии рассчитаны для оценки:  
коэффициента регрессии  $b_1$  по формуле:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = -0,1060, \quad (5.9)$$

коэффициента регрессии  $b_0$  по формуле:

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X} = 115,84, \quad (5.10)$$

стандартное отклонение  $b_1$  по формуле:

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}} = 0,1353, \quad (5.11)$$

Стандартное отклонение составляющей погрешности аттестованного значения СО от долговременной нестабильности материала в  $\text{млн}^{-1}$  рассчитано по формуле:

$$s_{\text{итс}} = s(b_1) \cdot t = 1,62, \quad (5.12)$$

где  $t$  - время исследования материала СО (предполагаемый срок годности, месяц).

Стабильность подтверждена, если наклон  $b_1$  статистически незначим и выполняется критерий

$$|b_1| < t_{0,95(n-2)} \cdot s(b_1), \quad (5.13)$$

где  $t_{0,95(n-2)}$  - табличное значение t-критерия Стьюдента для  $n-2$  измерений.

По результатам эксперимента при  $t_{0,95(n-2)}$  равном 2,776 выполняется неравенство:

$$|-0,106| < 0,375,$$

следовательно наклон  $b_1$  незначим. Нестабильность материала УК-1 не наблюдалась.

При определении срока годности СО УК-4-1, УК-4-2, УК-4-3 использован классический метод. Предполагаемый срок годности СО: 24 месяца. Срок исследования стабильности составлял не менее половины предполагаемого срока годности СО, в настоящем исследовании он был равен 13,3 месяца.

При установлении стабильности образцов с аттестованной характеристикой массовая доля общего фтора СО УК-4-1, УК-4-2, УК-4-3 случайным образом отбирали по 10 экземпляров, маркировали по порядку и помещали на хранение при температуре окружающего воздуха ( $20 \pm 5$ ) °С и относительной влажности не более 80 %. Через каждые 40 суток изымали по 1 экземпляру СО и проводили измерения массовой доли общего фтора.

Результаты измерений массовой доли общего фтора материала УК-4-1, УК-4-2, УК-4-3, полученные при исследовании долговременной стабильности, представлены в таблице 5.4. Результаты расчета стандартного отклонения от долговременной нестабильности, рассчитанные по формулам 5.9 - 5.12 приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.4 – Результаты измерений массовой доли общего фтора для материала УК-4-1, УК-4-2, УК-4-3 при оценивании стандартного отклонения от долговременной нестабильности

Номер экземпляра	Количество месяцев исследования	Массовая доля общего фтора*, млн <sup>-1</sup>		
		УК-4-1	УК-4-2	УК-4-3
начальное значение	0,0	105	231	279
1	1,3	104	230	278
2	2,7	104	227	279
3	4,0	105	229	281
4	5,3	102	232	280
5	6,7	105	231	276
6	8,0	105	233	278
7	9,3	104	230	279
8	10,7	106	229	281
9	12,0	105	230	280
10	13,3	106	230	276

\*в расчете на материал, высушенный при 105 °С до постоянной массы

Таблица 5.5 – Результаты расчета стандартного отклонения от долговременной нестабильности

Наименование параметра	Значение		
	УК-4-1	УК-4-2	УК-4-3
Коэффициент регрессии $b_0$	103,86	229,89	279,13
Коэффициент регрессии $b_1$	0,11	0,04	-0,05
Стандартное отклонение $b_1, s(b_1)$	0,075	0,12	0,13
Критерий Стьюдента $t_{0,95;9}$	2,262		
Доверительный интервал $t_{0,95;9} \cdot s(b_1)$	0,17	0,27	0,29
Заключение	наклон $b_1$ не значим		
Стандартное отклонение составляющей погрешности аттестованного значения СО от нестабильности материала, $s_{lis}$ , млн <sup>-1</sup>	1,80	2,85	3,09

За период исследования значимых изменений стабильности не обнаружено.

#### *Исследование кратковременной стабильности*

Кратковременная стабильность СО может проявляться в процессе транспортировки. Наибольшие изменения аттестуемой характеристики вероятны в крайних значениях температуры и относительной влажности. Исследования кратковременной стабильности проводили для всех выбранных материалов СО.

Период исследования кратковременной стабильности равен максимальному сроку транспортирования. Для экспериментального подтверждения выбранных условий и срока транспортирования проводили исследования влияния изменений внешних условий на аттестованное значение СО. Период исследования кратковременной стабильности равен максимальному сроку транспортирования и составил 14 дней при различных условиях окружающего воздуха.

От партии СО случайным образом отбирали по 3 экземпляра для каждой характеристики. Каждый экземпляр маркировали и хранили в течение 14 дней в определенных условиях окружающего воздуха, после чего вновь проводили измерения аттестованных характеристик.

Отклонение результата измерений после хранения СО в условиях окружающего воздуха в течение 14 дней оценивали по разности  $d_n$ :

$$d_n = |X_n - \bar{X}|, \quad (5.14)$$

где  $X_n$  – результат измерения массовой доли общего фтора в материале СО после хранения в условиях окружающего воздуха в течение 14 дней при  $n = \overline{1...3}$ );  
 $\bar{X}$  – аттестованное значение массовой доли общего фтора в СО, %

Вычисляют максимальное отклонение результата измерений после хранения в моделируемых условиях окружающего воздуха в течение 14 дней по формуле:

$$D = \max \{d_n\}. \quad (5.15)$$

Стандартное отклонение составляющей погрешности аттестованного значения СО от кратковременной нестабильности  $s_{sts}$  рассчитывали по формуле:

$$s_{sts} = \frac{D}{k} \quad (5.16)$$

где  $k$  – коэффициент охвата, который равен  $\sqrt{3}$ , т.к. сделано предположение о равномерном распределении результатов.

Результаты измерений, полученные при определении кратковременной стабильности, а также результаты расчета стандартных отклонений от кратковременной нестабильности представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Результаты измерений массовой доли общего фтора и расчета при оценивании стандартного отклонения от кратковременной нестабильности

Индекс материала СО	Результаты измерений массовой доли общего фтора*, млн <sup>-1</sup>			Стандартное отклонение от кратковременной нестабильности, $s_{sts}$ , млн <sup>-1</sup>
	$T=(\text{минус } 15 \pm 2) \text{ } ^\circ\text{C},$ $\phi=(20 \pm 5) \%$	$T=(5 \pm 2) \text{ } ^\circ\text{C},$ $\phi=(20 \pm 5) \%$	$T=(40 \pm 2) \text{ } ^\circ\text{C},$ $\phi=(80 \pm 5) \%$	
УК-1	117	113	116	1,60
УК-4-1	102	105	103	1,65
УК-4-2	231	232	228	1,54
УК-4-3	279	282	279	1,74

\*в расчете на материал, высушенный при 105 °С

### 5.2.3 Установление метрологических характеристик стандартных образцов массовой доли общего фтора в угле каменном

Аттестованные значения массовой доли общего фтора установлены в ходе оценки однородности материала по результатам измерений 12 проб, для каждой из которых выполнено 3 параллельных определения. Аттестованное значение для

каждого исследуемого образца рассчитано как среднее арифметическое по формуле (5.1).

Стандартное отклонение от способа установления аттестованного значения  $CO$  ( $S_{char}$ , млн<sup>-1</sup>) оценивали по формуле

$$S_{char} = \sqrt{\sigma_J^2 + \frac{S_{I(0)}^2}{z} + \frac{S_r^2}{z^2 n}}, \quad (5.17)$$

где  $S_{I(0)}$  - оценка стандартного отклонения промежуточной прецизионности, обусловленное участием различных операторов;

$S_r$  - оценка стандартного отклонения повторяемости;

$\sigma_J$  - стандартное отклонение систематического смещения результата измерений;

$z$  - число уровней промежуточной прецизионности;

$n$  - число результатов измерений на одном уровне промежуточной прецизионности.

Результаты оценивания аттестованного значения и стандартного отклонения от способа определения аттестованного значения представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Результаты оценивания аттестованного значения и стандартного отклонения от способа определения аттестованного значения

Наименование характеристики	Обозначение	Значение			
		УК-1	УК-4-1	УК-4-2	УК-4-3
Аттестованное значение – среднее арифметическое значение массовой доли общего фтора (в расчете на материал, высушенный при 105 °С), млн <sup>-1</sup>	$X_{\text{нр}}$	115,8	104,86	230,67	278,98
Оценка стандартного отклонения повторяемости	$S_r$	2,9	2,74	4,21	1,90
Оценка стандартного отклонения внутрилабораторной прецизионности	$S_R$	1,5	0,98	3,65	1,01
Стандартное отклонение повторяемости по методике измерений (ФР.1.31.2025.52580)	$\sigma_r$	3,0	2,60	3,46	4,18
Стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности методики измерений (ФР.1.31.2025.52580)	$\sigma_R$	4,0	4,00	5,77	6,97

Наименование характеристики	Обозначение	Значение			
		УК-1	УК-4-1	УК-4-2	УК-4-3
Сравнение оценки стандартного отклонения повторяемости со стандартным отклонением повторяемости по методике измерений (ФР.1.31.2025.52580)	$\frac{S_r^2}{\sigma_r^2}$	0,91	1,11	1,48	0,21
$\chi$ -квадрат критерий сравнения повторяемости ( $\nu=12$ )	$\frac{\chi_{0,95}^2}{\nu}$	1,52			
Проверка выполнения неравенства (7.46) РМГ 93	$\frac{S_r^2}{\sigma_r^2} \leq \frac{\chi_{0,95}^2}{\nu}$	+	+	+	+
Заключение	повторяемость приемлема				
Сравнение оценки стандартного отклонения внутрилабораторной прецизионности со стандартным отклонением внутрилабораторной прецизионности методики измерений (ФР.1.31.2025.52580)	$\frac{S_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) S_r^2}{\sigma_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sigma_r^2}$	0,31	0,35	0,06	0,04
Критерий сравнения внутрилабораторной прецизионности ( $\nu=11$ )	$\frac{\chi_{0,95}^2}{\nu}$	1,79			
Проверка выполнения неравенства (7.47) РМГ 93	$\frac{S_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) S_r^2}{\sigma_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sigma_r^2} \leq \frac{\chi_{0,9}^2}{\nu}$	+	+	+	+
Заключение	внутрилабораторная прецизионность приемлема				
Стандартное отклонение систематического смещения, $\text{млн}^{-1}$	$S_{c,л}$	1,00	1,00	1,41	1,71
Стандартное отклонение от характеристики, $\text{млн}^{-1}$	$S_{char}$	1,10	1,05	1,77	1,74

Суммарное стандартное отклонение аттестованного значения СО оценивали по формуле

$$s_C = \sqrt{s_{char}^2 + s_{bb}^2 + s_{lts}^2 + s_{sts}^2}, \quad (5.18)$$

где  $s_{char}$  - стандартное отклонение от характеристики;

$s_{bb}$  - стандартное отклонение от неоднородности материала СО;

$s_{lts}$  - стандартное отклонение от долговременной нестабильности;

$s_{sts}$  - стандартное отклонение от кратковременной нестабильности.

Границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО при

доверительной вероятности  $P = 0,95$  (без учета знака)  $\Delta$ , млн<sup>-1</sup>, оценивали по формуле

$$\Delta = 1,96 \cdot S_c. \quad (5.19)$$

Сведения об утверждении типа и установленные метрологические характеристики разработанных СО представлены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Метрологические характеристики СО состава угля каменного с аттестованным значением массовой доли общего фтора [81]

Номер ГСО	Индекс материала СО	Аттестованное значение*, млн <sup>-1</sup>	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения (при $P=0,95$ ), млн <sup>-1</sup>
ГСО 11484-2020	УК-1	116	± 6
ГСО 13055-2025	УК-4-1	105	±6
	УК-4-2	231	±10
	УК-4-3	279	±10

\*в расчете на материал, высушенный при 105 °С до постоянной массы

По результатам исследований долговременной и кратковременной стабильности установлены условия хранения и транспортирования разработанных стандартных образцов УК-1 и УК-4-1 – УК-4-3.

*Условия хранения:*

- температура окружающего воздуха от 15 до 25 °С;
- относительная влажность не более 80 % (при отсутствии прямых солнечных лучей и агрессивных сред).

*Срок годности* в указанных условиях составляет для СО УК-1 – 1 год; для СО УК-4-1, УК-4-2, УК-4-3 – 2 года.

*Условия транспортирования:*

- температура – от минус 15 до плюс 40 °С (кратковременное воздействие температур, до 14 суток);
- относительная влажность не более 80 %.

### **5.3 Создание стандартного образца состава угля каменного Кузнецкого бассейна с аттестованным значением массовой доли общей ртути (УК-2 СО МИСиС)**

При создании СО с содержанием ртути возникает дополнительное ограничение, связанное с высокой летучестью этого элемента и его соединений. Данная особенность исключает возможность применения метода добавок на

стадии приготовления материала СО, поскольку равномерное распределение вводимой ртути в твердой матрице угля не достигается, а операции смешивания и измельчения могут привести к неконтролируемым потерям аналита. В связи с этим для создания СО были отобраны реальные угли с естественным содержанием ртути.

### **5.3.1 Выбор и подготовка материала стандартного образца**

Для разработки стандартного образца в качестве материала отобраны пробы угля каменного Кузнецкого бассейна проба №25 (по таблице 2.2).

Подготовка материала проведена по процедуре, изложенной в разделе 2.4. Затем пробы расфасованы в полиэтиленовые банки массой (30 – 60) г.

### **5.3.2 Исследование однородности материала СО**

Исследование однородности материала стандартного образца по аттестуемой характеристике — массовой доле общей ртути — проведено атомно-абсорбционным методом в соответствии с Методикой определения общей ртути (раздел 3). Для этого использованы четыре экземпляра СО, от каждого из которых отобрано по 5 проб массой не менее 6 г (всего 20 проб). В каждой пробе проведено по 2 параллельных определения массовой доли общей ртути.

Результаты измерений, полученные при оценке неоднородности материала СО УК-2 по массовой доле общей ртути, приведены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Результаты измерений массовой доли общей ртути в материал СО УК-2, полученные при оценке неоднородности

Номер пробы <i>N</i>	Результаты параллельных определений массовой доли общей ртути * в условиях повторяемости, млн <sup>-1</sup>		Результат измерений, млн <sup>-1</sup>
	Номер определения <i>J</i>		
	<i>1</i>	<i>2</i>	
1	54,7	52,0	53,35
2	56,5	55,6	56,05
3	57,1	57,2	57,15
4	55,7	56,0	55,85
5	58,4	55,1	56,75
6	56,2	55,2	55,70
7	58,1	56,1	57,10
8	57,8	55,0	56,40
9	56,7	56,9	56,80
10	55,9	59,7	57,80
11	58,0	57,1	57,55
12	58,6	61,6	60,10
13	57,7	54,5	56,10
14	61,0	60,6	60,80
15	58,4	57,3	57,85
16	58,5	58,0	58,25
17	57,1	57,0	57,05
18	56,8	56,9	56,85
19	55,7	53,1	54,40
20	56,5	58,6	57,55

\*в расчете на сухое состояние топлива по ГОСТ 27313

Результаты расчета стандартных отклонений от неоднородности материала СО УК-2, выполненные по формулам (5.2)–(5.6), представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Результаты оценивания стандартного отклонения от неоднородности материала СО УК-2

Наименование характеристики	Обозначение	Значение
Средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы	$\overline{SS}_e$	1,98
Средние квадраты отклонений результатов измерений между пробами	$\overline{SS}_H$	5,57
Стандартное отклонение от неоднородности, млн <sup>-1</sup>	$S_{bb}$	1,34

Составляющая, обусловленная неоднородностью, была учтена в суммарной расширенной неопределенности аттестованных значений СО.

### Оценка долговременной стабильности и срока годности экземпляра СО

Исследование стабильности материала СО проведено для подтверждения сохранения аттестованных характеристик при предполагаемом сроке годности 3 года. Для оценки долговременной стабильности использован изохронный метод. Расчет времени старения ( $\tau$ , сут) проведен по уравнению (5.7). При температуре хранения 20 °С и температуре испытания 50 °С расчетное время ускоренного старения составило  $\tau = 137$  суток. Продолжительность исследования стабильности составило 140 суток, что соответствует сроку годности 3,1 года.

Для исследования стабильности из партии расфасованных образцов СО УК-2 отобрали 4 экземпляра, маркировали их и поместили в сушильный шкаф (по таблице 2.1), нагретый до температуры  $(50 \pm 2)$  °С. Через каждые 36 суток извлекали по одному экземпляру и помещали на хранение при температуре окружающего воздуха  $(20 \pm 5)$  °С и относительной влажности не более 80 %. После извлечения всех экземпляров СО из шкафа (по истечении 140 суток) в каждом из них выполняли определение аттестуемых характеристик.

Результаты определения массовой доли общей ртути, полученные при определении долговременной стабильности, представлены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Результаты оценивания стандартного отклонения от неоднородности материала СО УК-2

№ экземпляра	Время выдерживания при 50 °С, сутки	Моделируемое время старения при 20 °С, год	Результаты измерений массовой доли ртути общей, млн <sup>-1</sup>
0	0	0	56,97
1	36	0,8	56,30
2	70	1,5	58,20
3	105	2,3	56,60
4	140	3,1	57,40

Стандартное отклонение составляющей погрешности аттестованного значения СО от долговременной нестабильности материала рассчитано по формуле 5.12 и составило  $s_{ls}=1,03$  млн<sup>-1</sup>.

Статистически значимых изменений за период исследования стабильности не обнаружено.

### Исследование кратковременной стабильности

Для оценки влияния внешних условий на аттестованное значение стандартного образца исследуют его кратковременную стабильность. Продолжительность эксперимента принимают равной максимальному сроку транспортирования, который составляет 14 дней, и проводят его при различных условиях окружающей среды. Моделирование экстремальных значений температуры и влажности осуществляют в термостате (по таблице 2.1). Для этой цели 3 экземпляра образца маркируют по порядку и помещают на хранение в течение 14 дней в определенных условиях окружающего воздуха, после чего вновь проводят измерения аттестованных характеристик.

Результаты измерений массовой доли общей ртути, полученные при оценке кратковременной стабильности, а также стандартное отклонение от кратковременной нестабильности, рассчитанное по формуле (5.16) представлены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Результаты измерений массовой доли общей ртути и расчет при оценивании стандартного отклонения от кратковременной нестабильности

Индекс материала СО	Результаты измерений массовой доли общей ртути*, млн <sup>-1</sup>			Стандартное отклонение от кратковременной нестабильности, $S_{sts}$ , млн <sup>-1</sup>
	$T=(\text{минус } 15 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C},$ $\phi=(20 \pm 5) \%$	$T=(5 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C},$ $\phi=(20 \pm 5) \%$	$T=(40 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C},$ $\phi=(80 \pm 5) \%$	
УК-2	58,31	55,39	57,62	0,91

\*в расчете на материал, высушенный при 105 °С до постоянной массы

### 5.3.3 Установление метрологических характеристик стандартных образцов массовой доли общей ртути в угле каменном

Для установления аттестованных значений массовой доли общей ртути использовали данные, полученные при оценке неоднородности материала стандартного образца. Стандартное отклонение от способа характеристики СО ( $S_{char}$ , млн<sup>-1</sup>) рассчитывали по формуле 5.17. Результаты расчета представлены в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Результаты оценивания аттестованного значения и стандартного отклонения от способа определения аттестованного значения массовой доли общей ртути

Наименование характеристики	Обозначение	Значение
Среднее арифметическое значение, принимаемое в качестве аттестованного значения, млн <sup>-1</sup>	$X_{ncp}$	56,7
Оценка стандартного отклонения повторяемости	$S_r$	1,4
Оценка стандартного отклонения внутрилабораторной прецизионности	$S_{Rl}$	1,5
Стандартное отклонение повторяемости по методике измерений (ФР.1.27.2022.44745)	$\sigma_r$	2,5
Стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности по методике измерений (ФР.1.27.2022.44745)	$\sigma_{Rl}$	3,0
Сравнение оценки стандартного отклонения повторяемости со стандартным отклонением повторяемости по методике измерений (ФР.1.27.2022.44745)	$\frac{S_r^2}{\sigma_r^2}$	0,3
Критерий сравнения повторяемости ( $\nu=20$ )	$\frac{\chi_{0,95}^2}{\nu}$	0,9
Сравнение оценки стандартного отклонения воспроизводимости со стандартным отклонением воспроизводимости (ФР.1.27.2022.44745)	$\frac{S_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) S_r^2}{\sigma_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sigma_r^2}$	0,2
Критерий сравнения внутрилабораторной прецизионности ( $\nu=19$ )	$\frac{\chi_{0,95}^2}{\nu}$	1,0
Проверка выполнения неравенства (7.47) РМГ 93	$\frac{S_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) S_r^2}{\sigma_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sigma_r^2} \leq \frac{\chi_{0,95}^2}{\nu}$	+
Стандартное отклонение от способа определения, млн <sup>-1</sup>	$S_{char}$	1,1

Суммарное стандартное отклонение аттестованного значения СО оценивали по формуле (5.18), границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО при доверительной вероятности  $P = 0,95$   $\Delta$ , млн<sup>-1</sup> по формуле (5.19). Сведения об утверждении типа и установленные метрологические характеристики разработанного СО представлены в таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Метрологические характеристики СО УК-2 установлены [31,92]

Аттестуемая характеристика	Аттестованное значение*, млн <sup>-1</sup>	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения (при $P=0,95$ ), млн <sup>-1</sup>	Номер ГСО
Массовая доля ртути общей	57,7	± 6,0	ГСО 12118-2022
*в расчете на сухое состояние топлива по ГОСТ 27313			

Установлены условия хранения и транспортирования СО УК-2.

*Условия хранения:*

- температура окружающего воздуха от 15 до 25 °С;
- относительная влажность не более 80 % (при отсутствии прямых солнечных лучей и агрессивных сред).

*Срок годности* в указанных условиях составляет 3 года.

*Условия транспортирования:*

- температура – от минус 15 до плюс 40 °С (кратковременное воздействие температур, до 14 суток);
- относительная влажность не более 80 %.

#### **5.4 Создание стандартных образцов состава отходов добычи и переработки углей с аттестованным значением массовой доли органического углерода**

Состав отходов добычи и переработки углей существенно зависит от месторождения и исходных свойств сырья, что затрудняет унификацию требований к исходному материалу [31, 81, 87, 90, 91]. В ходе экспериментальных исследований методом ТГА/МС (раздел 4) установлено, что при нагревании проб углей и отходов их переработки существуют температурные интервалы, в которых не происходит залповых выделений воды, оксидов углерода и серы. На таких участках кривые выделения газообразных продуктов характеризуются плавным течением или выходом на плато, что свидетельствует о стабильности материала и отсутствии интенсивных деструктивных процессов. Данное наблюдение позволило предположить, что использование подобных режимов

термической обработки дает возможность получать материалы с контролируемым содержанием органического углерода.

#### **5.4.1 Выбор и подготовка материала стандартного образца**

Для разработки стандартных образцов состава отходов добычи и сжигания углей с аттестованным значением массовой доли органического углерода в качестве исходных материалов выбраны пробы №№ 3, 7, 9, 10, 11 (по таблице 2.2), включающие угли разной степени метаморфизма (каменный, бурый, антрацит) и продукты их сжигания (золы, шлаки) [82]. Подготовка модельных образцов с разной степенью озоления осуществлялась в несколько этапов. На первом этапе проводилось последовательное озоление в токе инертного газа на анализаторе ТГА / МС. По полученным термограммам выбирали участки без резкого изменения выделения летучих соединений, в том числе воды и оксидов углерода, характеризующиеся плато на кривой потери массы. Затем проводили анализ в окислительной среде, моделируя процесс озоления в муфельной печи, и повторно рассматривали выбранные участки. При сохранении стабильности поведения пробы (отсутствие участков резкой потери массы) в заданных условиях (скорость нагрева, конечная температура, время выдержки) эти режимы принимали для подготовки модельных образцов в муфельной печи. На рисунке 5.1 (а, б) представлены термограммы, полученные по результатам последовательного озоления пробы №10 (по таблице 2.2). Красными прямоугольниками выделены участки, пригодные для установления условий озоления и создания модельных образцов.

В рамках исследования установлены следующие особенности подготовки модельных веществ золы углей, имитирующих различные этапы сжигания: необходимо выбирать низкозольные угли, температура и время озоления устанавливается экспериментально для каждого образца углей.



а)

б)

Рисунок 5.1 – Термограммы пробы №10 после озонирования (а) в инертной (сплошная линия) и (б) окислительной (штриховая линия) атмосферах; выделенные участки (красные прямоугольники) демонстрируют отсутствие выделения летучих компонентов при заданных условиях нагрева; термограммы выделения воды (синий), гидроксильных групп (голубой), оксидов углерода (коричневый), потеря массы (зелёный). Термограммы приведены в оригинальном виде, экспортированном из ПО анализатора

Один из образцов разрабатываемого набора стандартных образцов изготовлен путем озонирования пробы №11 в условиях, установленных по термограмме, представленной на рисунке 5.2.

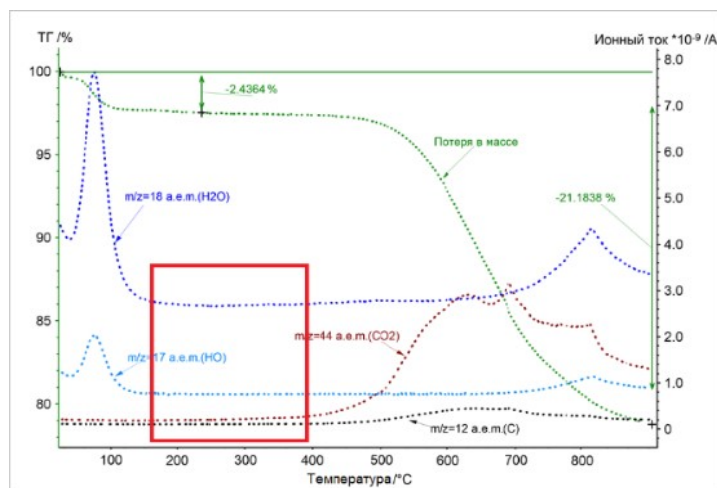


Рисунок 5.2 – Термограмма, полученная по результатам озонения пробы №11 в окислительной атмосфере, красным квадратом отмечен участок без выделения летучих компонентов

Для дальнейшего исследования при установлении метрологических характеристик стандартных образцов, чтобы охватить желаемый диапазон набора СО, были выбраны следующие образцы: модельный образец ОУ-1 (озониевание пробы №11 в заданных условиях, имитация реальных отходов сжигания), проба №3 (ОУ-2) и проба №7 (ОУ-3).

При приготовлении материала СО была проведена идентификация летучих веществ, выделяющихся при нагреве остатка, полученного после деминерализации проб, отобранных от материала СО, соляной кислотой, упаривании полученного раствора на песчаной бане, фильтровании, высушивании в соответствии с методикой измерений определения массовой доли органического углерода (по разделу 3), до температуры  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$  с помощью метода ТГА/МС.

В качестве примера на рисунке 5.3 представлена термограмма для материала ОУ-2.

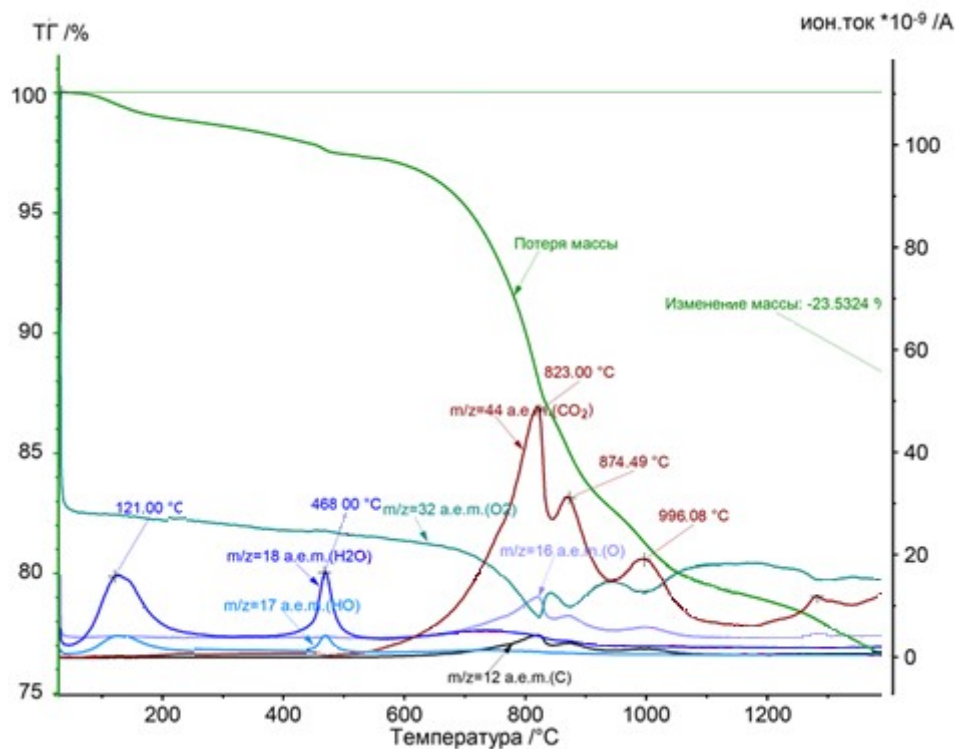


Рисунок 5.3 – Термограмма материала ОУ-2

Из рисунка 5.3 видно, что максимумы выделения углекислого газа ( $m/z=44$  а.е.м.), наблюдаемые при температурах 823 °С, 874 °С и 996 °С, совпадают с максимумами выделения углерода ( $m/z=12$  а.е.м.) и атомарного кислорода ( $m/z=16$  а.е.м.), а также с максимумом поглощения (минимумом выделения) молекулярного кислорода ( $m/z=32$  а.е.м.). Это свидетельствует о взаимодействии при температурах свыше 600 °С остаточного органического углерода (недожога) с кислородом. Аналогичные термограммы получены для материалов ОУ-1 и ОУ-3. Таким образом, все три объекта могут быть использованы в качестве стандартных образцов для создания стандартных образцов с известным содержанием органического углерода в отходах добычи и переработки углей.

#### 5.4.2 Исследование однородности материала СО

Исследование неоднородности материала СО по массовой доле органического углерода проводили с использованием 12 экземпляров СО. В каждом из 12 экземпляров выполняли по 2 параллельных определения массовой доли органического углерода в соответствии с *Методикой определения*

органического углерода (по разделу 3). Результаты измерений для СО ОУ-1 представлены в таблице 5.15.

Таблица 5.15 – Результаты измерений массовой доли органического углерода при исследовании неоднородности материала СО ОУ-1

Номер экземпляра	Результаты параллельных определений массовой доли органического углерода* в условиях повторяемости, %		Результат измерений, %
1	2,28	2,66	2,47
2	2,37	2,18	2,28
3	2,25	1,94	2,09
4	2,18	1,83	2,01
5	2,24	2,53	2,39
6	2,47	2,34	2,41
7	2,35	2,08	2,21
8	2,49	2,16	2,33
9	1,99	2,23	2,11
10	2,30	2,56	2,43
11	2,48	2,20	2,34
12	2,48	2,86	2,67

\*в расчете на материал, высушенный при 105 °С

Результаты расчета стандартных отклонений от неоднородности материала СО ОУ-1, ОУ-2, ОУ-3, выполненные по формулам (5.2)–(5.6), представлены в таблице 5.16.

Таблица 5.16 –Результаты расчета стандартных неопределенностей от неоднородности материала СО [94, 95]

Индекс СО	Средние квадраты отклонений средних результатов между экземплярами	Средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений внутри одного экземпляра	Стандартная неопределенность от неоднородности материала СО, %
ОУ-1	0,068	0,043	0,113
ОУ-2	1,324	0,441	0,664
ОУ-3	2,498	1,072	0,844

Согласно полученным данным, межэкземплярная неоднородность материала стандартного образца оказалась более значимой, чем внутриэкземплярная. Следовательно, соответствующая составляющая неопределённости от неоднородности учтена при оценивании расширенной неопределённости аттестованных значений СО.

### Оценка долговременной стабильности и срока годности экземпляра СО

Для определения срока годности СО использовали классический метод. Предполагаемый срок годности СО: 36 месяцев. Срок исследования стабильности составил 18 месяцев.

От партии СО каждого типа отбирали по 7 экземпляров СО, маркировали по порядку и помещали на хранение при температуре окружающего воздуха ( $20 \pm 5$ ) °С и относительной влажности не более 80 %.

Через каждые 3 месяца изымали по 1 экземпляру СО и проводили измерения массовой доли органического углерода в соответствии с аттестованной методикой определения органического углерода гравиметрическим методом (по разделу 3).

Результаты измерений, полученные при исследовании долговременной стабильности, представлены в таблице 5.17. Результаты расчета стандартных неопределенностей от долговременной нестабильности приведены в таблице 5.18.

Таблица 5.17 – Результаты измерений массовой доли органического углерода при исследовании долговременной стабильности

Номер экземпляра	Количество месяцев исследования	Массовая доля органического углерода, %		
		ОУ-1	ОУ-2	ОУ-3
1	0	2,31	11,04	44,59
2	3	2,37	11,13	44,25
3	6	2,26	10,89	44,70
4	9	2,31	10,92	44,00
5	12	2,39	10,33	44,99
6	15	2,31	10,69	44,33
7	18	2,27	11,36	44,89

Таблица 5.18 – Результаты расчета стандартных неопределенностей от долговременной нестабильности

Наименование параметра	Значение		
	ОУ-1	ОУ-2	ОУ-3
Коэффициент $b_0$	2,3292	10,9567	44,3917
Коэффициент $b_1$	-0,0013	-0,0055	0,0162
Стандартное отклонение точек от линии $s$	0,0517	0,3576	0,3756
Неопределенность, связанная с наклоном $s(b_1)$	0,0033	0,0225	0,0237
Критерий Стьюдента для $n=5$ степеней свободы и $P=0,95$	2,571		
Доверительный интервал $t_{0,95;5} \cdot s(b_1)$	0,0084	0,0579	0,0608
Заключение	наклон не значим		

Наименование параметра	Значение		
	ОУ-1	ОУ-2	ОУ-3
Стандартная неопределенность от долговременной нестабильности, $u_{ls}, \%$	0,117	0,811	0,852

По результатам исследования нестабильность материала не наблюдалась.

#### *Исследование кратковременной стабильности*

Для выявления возможного влияния условий транспортировки на аттестованное значение стандартного образца проведена оценка его кратковременной стабильности. Длительность эксперимента установлена равной максимальному предполагаемому сроку пересылки (14 дней) с охватом различных климатических режимов. Экстремальные сочетания температуры и влажности воспроизводили в термостате. По три экземпляра каждого СО из набора: ОУ-1, ОУ-2, ОУ-3 были промаркированы и выдержаны в заданных условиях в течение 14 суток, после чего выполнены повторные измерения аттестуемой характеристики.

Полученные значения массовой доли органического углерода, а также рассчитанное по формуле (5.16) стандартное отклонение от кратковременной нестабильности приведены в таблице 5.19.

Таблица 5.19 – Результаты измерений массовой доли органического углерода и расчет при оценивании стандартного отклонения от кратковременной нестабильности

Индекс материала СО	Результаты измерений массовой доли органического углерода, %			Стандартное отклонение от кратковременной нестабильности, $s_{sts}, \%$
	$T=(\text{минус } 15 \pm 2)^\circ\text{C}, \phi=(20 \pm 5) \%$	$T=(5 \pm 2)^\circ\text{C}, \phi=(20 \pm 5) \%$	$T=(40 \pm 2)^\circ\text{C}, \phi=(80 \pm 5) \%$	
ОУ-1	2,54	2,28	2,44	0,71
ОУ-2	11,30	11,16	11,90	1,74
ОУ-3	46,72	44,74	47,19	1,92

#### **5.4.3 Установление метрологических характеристик стандартных образцов массовой доли органического углерода**

Для определения аттестованного значения массовой доли органического углерода использовали 8 экземпляров СО. Измерения выполняли при различных

уровнях промежуточной прецизионности (в разных условиях окружающей среды, разное время проведения анализа, разные партии реактивов, разное оборудование). На одном уровне промежуточной прецизионности выполнял по 2 параллельных определения (в условиях повторяемости) массовой доли органического углерода в одном экземпляре СО в соответствии с аттестованной методикой измерений массовой доли органического углерода.

Результаты измерений, полученные при определении аттестованных значений массовой доли органического углерода (в расчете на материал, высушенный при 105 °С) для образца ОУ-1 представлены в таблице 5.20, результаты оценивания стандартной неопределенности от характеристики для всех образцов - в таблице 5.21.

Таблица 5.20 – Результаты оценивания аттестованного значения и стандартного отклонения образца ОУ1 от способа определения аттестованного значения массовой доли органического углерода

Номер серии	Результаты параллельных определений массовой доли органического углерода, %		Результат измерений, %
1	2,07	2,26	2,17
2	2,69	2,38	2,54
3	2,01	2,35	2,18
4	2,92	2,44	2,68
5	2,30	2,25	2,28
6	2,48	2,59	2,54
7	2,10	2,26	2,18
8	1,70	2,18	1,94

Суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения массовой доли органического углерода оценивали по формуле (5.20)

$$u_C = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2} . \quad (5.20)$$

где  $u_{char}$  – стандартная неопределенность от характеристики, определенная по таблице 5.21, %;

$u_{bb}$  – стандартная неопределенность от неоднородности материала СО, определенная по таблице 5.16, %;

$u_{lts}$  – стандартная неопределенность от долговременной нестабильности, определенная по таблице 5.18%.

Таблица 5.21 – Результаты оценивания аттестованного значения образцов ОУ-1, ОУ-2, ОУ-3 и стандартного отклонения от способа определения аттестованного значения

Наименование характеристики	Обозначение	Значение		
		ОУ-1	ОУ-2	ОУ-3
Среднее арифметическое значение массовой доли органического углерода (в расчете на материал, высушенный при 105 °С), %	$X_{\text{нпр}}$	2,31	11,04	44,59
Оценка стандартного отклонения повторяемости	$S_r$	0,21	0,69	1,23
Оценка стандартного отклонения воспроизводимости	$S_R$	0,25	0,89	1,65
Стандартное отклонение повторяемости (ФР.1.31.2023.46507)	$\sigma_r$	0,30	1,80	1,80
Стандартное отклонение воспроизводимости (ФР.1.31.2023.46507)	$\sigma_R$	0,40	3,00	3,00
Сравнение оценки стандартного отклонения повторяемости со стандартным отклонением повторяемости (ФР.1.31.2023.46507)	$\frac{S_r^2}{\sigma_r^2}$	0,51	0,15	0,46
$\chi$ -квадрат критерий сравнения повторяемости ( $\nu=8$ )	$\frac{\chi_{0,95}^2}{\nu}$	1,94		
Проверка выполнения неравенства (7.46) РМГ 93	$\frac{S_r^2}{\sigma_r^2} \leq \frac{\chi_{0,95}^2}{\nu}$	+	+	+
Заключение	повторяемость приемлема			
Сравнение оценки стандартного отклонения воспроизводимости со стандартным отклонением воспроизводимости (ФР.1.31.2023.46507)	$\frac{S_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) S_r^2}{\sigma_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sigma_r^2}$	0,34	0,07	0,27
Критерий сравнения воспроизводимости ( $\nu=7$ )	$\frac{\chi_{0,95}^2}{\nu}$	2,01		
Проверка выполнения неравенства (7.47) РМГ 93	$\frac{S_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) S_r^2}{\sigma_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \sigma_r^2} \leq \frac{\chi_{0,95}^2}{\nu}$	+	+	+
Заключение	воспроизводимость приемлема			
Стандартная неопределенность от характеристики, %	$u_{\text{char}}$	0,090	0,319	0,594

Расширенную неопределенность аттестованного значения СО при коэффициенте охвата  $k = 2$ , уровне доверия  $P=0,95$  рассчитывали по формуле (5.21)

$$U = 2 \cdot u_c. \quad (5.21)$$

Границы погрешности аттестованного значения СО при доверительной вероятности  $P = 0,95$  (без учета знака)  $\Delta$  принимают численно равным  $U$ .

Сведения об утверждении типа и установленные метрологические характеристики разработанных СО представлены в таблице 5.22.

Таблица 5.22 – Метрологические характеристики стандартных образцов с аттестованным значением массовой доли органического углерода [94,95]

Номер ГСО	Индекс СО	Аттестованное значение, %	Границы абсолютной погрешности при $P = 0,95$
ГСО 12825-2025	ОУ-1	2,3	$\pm 0,4$
ГСО 12826-2025	ОУ-2	11,0	$\pm 3,0$
ГСО 12827-2025	ОУ-3	44,5	$\pm 3,0$

На основании проведенных исследований установлены условия хранения и транспортирования СО ОУ-1, ОУ-2, ОУ-3.

*Условия хранения:*

- температура окружающего воздуха от 15 до 25 °С;
- относительная влажность не более 80 % (при отсутствии прямых солнечных лучей и агрессивных сред).

*Срок годности* в указанных условиях составляет 3 года.

*Условия транспортирования:*

- температура – от минус 15 до плюс 40 °С (кратковременное воздействие температур, до 14 суток);
- относительная влажность не более 80 %.

### **Выводы по главе 5:**

Для установления аттестованных характеристик стандартных образцов применяли разработанные методики измерений, обладающие запасом по точности по отношению к стандартизованным методам.

Оценка однородности проведена методом дисперсионного анализа и установлено, что полученные значения не превышают установленных критериев,

что подтверждает достаточную однородность материалов для использования в качестве СО.

Исследование стабильности для СО УК-1 и СО УК-2 проведено изохронным методом (ускоренное старение). Для СО УК-1 период наблюдения (50 сут. при 50°C) моделировал срок годности 1,1 года; для СО УК-2 (140 сут. при 50 °C) – 3,1 года. Регрессионный анализ подтвердил отсутствие статистически значимых трендов, что позволило установить срок годности СО: 1 год для УК-1 и 3 года для УК-2. Для определения срока годности СО УК-4 и СО ОУ использован классический метод. Исследование стабильности для образцов СО УК-4 и ОУ СО проведено при температуре хранения  $20 \pm 5$  °C в течение 13,3 и 18 месяцев соответственно. Полученные результаты и статистические методы обработки полученных результатов позволили подтвердить срок годности для СО УК-4 - 24 месяца (2 года); для СО ОУ - 36 месяцев (3 года).

Разработан подход к созданию модельных образцов с контролируемым содержанием органического углерода, имитирующих отходы сжигания. Разработанный материал применен в качестве материала СО ОУ.

Все разработанные в рамках настоящего исследования стандартные образцы прошли испытания в целях утверждения типа с присвоением номера в *ФИФ ОЕИ* и обладают прослеживаемостью.

Для всех разработанных стандартных образцов установлены единые условия хранения: температура ( $20 \pm 5$ ) °C, относительная влажность не более 80 %, отсутствие прямых солнечных лучей и агрессивных сред. Условия транспортирования допускают кратковременное (до 14 суток) воздействие температур от минус 15 до плюс 40 °C и относительной влажности до 80 %.

## **Глава 6 Практическое применение разработанных методик и стандартных образцов**

Разработанные в диссертации методики и стандартные образцы (Главы 3–5) позволили сформировать методическое и метрологическое обеспечение для оценки качества и безопасности углей и отходов их добычи и переработки.

### *Применение разработанных методик*

Разработанные методики обладают повышенной точностью (от 1,5 до 3 раз) по сравнению со стандартизованными методиками, применяемыми в Российской Федерации, и могут служить в качестве метрологической опоры при установлении характеристик стандартных образцов состава углей, а также при оценивании правильности вновь разрабатываемых методик (методов) измерений фтора и ртути.

Разработанная методика определения органического углерода в отходах добычи и переработки углей легла в основу создания стандартных образцов (ГСО 12825-2025 – ГСО 12827-2025). «Методика измерений массовой доли органического углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива гравиметрическим методом» (далее – Методика) используется на разрезе «Черногорский» ООО «СУЭК-Хакасия» для определения органического углерода во вскрышных и вмещающих горных породах, образующихся при добыче углей. Применение этой Методики позволило обосновать ранжирование пород по склонности к самовозгоранию. Методика включена в Стандарт по производственному контролю и управлению окислительными процессами на отвалах горных пород разреза «Черногорский». (Приложение Д).

### *Применение разработанных стандартных образцов*

Стандартами Российской Федерации (ГОСТ Р 59014, ГОСТ Р 59176, ГОСТ Р 59177) регламентировано использование стандартных образцов состава объектов, максимально соответствующих анализируемой пробе. В таблице 6.1 приведен перечень разработанных стандартных образцов и соответствующих стандартизованных методик, для которых они могут применяться. Применение указанных стандартных образцов подтверждено при установлении и контроле

стабильности градуировочной характеристики средств измерений для процедур внутри лабораторного контроля результатов измерений, включая контроль точности.

Таблица 6.1 - Применение стандартных образцов для контроля правильности стандартизованных методик [81]

Стандартный образец утвержденного типа	Стандарт
ГСО 11484-2020 стандартный образец массовой доли общего фтора в угле каменном Кузнецкого бассейна (УК-1 СО МИСиС)	GB/T 4633-2014 Методика определения количественного состава фтора в угле (Китай)
	ГОСТ 32982-2014 (ISO 11724:2004) Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора
	ГОСТ Р 59014-2020 Угли бурые каменные и антрацит. Определение содержания фтора
ГСО 13055-2025 стандартный образец массовой доли общего фтора в угле каменном Южно-Якутского бассейна (УК-4 СО МИСИС)	ASTM D8247-19 Standard test method for determination of total fluorine and total chlorine in coal by oxidative pyrohydrolytic combustion followed by ion chromatography detection (США)
	ASTM D 6722-19 Standard Test Method for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Direct Combustion Analysis
ГСО 12118-2023 стандартный образец состава угля каменного Кузнецкого бассейна (УК-2 СО МИСИС)	GB/T 16659 – 2008 Уголь. Способы определения ртути
	ГОСТ 32980-2014 Топливо твердое минеральное. Определение содержания общей ртути
	ГОСТ Р 59176-2020 Топливо твердое минеральное. Определение ртути на основе прямого сжигания
	ГОСТ Р 59177-2020 Топливо твердое минеральное. Определение содержания общей ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии в «холодном паре»

#### *Применение СО при испытаниях средств измерений*

Благодаря установленной прослеживаемости, а также запасу по точности разработанные стандартные образцы пригодны для других видов метрологического контроля, включая испытания, поверку и калибровку средств измерений.

Разработанные СО применены при испытаниях импортного аналитического оборудования (анализатор фтора 5Е, Китай) в целях утверждения типа средств измерений на территории Российской Федерации. Принцип действия анализаторов основан на сжигании испытуемого образца в электротермической печи в токе кислорода, переводе образующихся газообразных соединений в

раствор и последующем потенциометрическом определении с использованием ион-селективного электрода. Внешний вид анализатора приведен на рисунке 6.1



Рисунок 6.1 – Внешний вид анализатора фтора 5F

Методикой поверки, разработанной в ходе испытаний анализатора, предусмотрено применение стандартных образцов состава углей с аттестованными значениями массовой доли фтора: ГСО 11484-2020 и ГСО 13055-2025. Данные стандартные образцы созданы в рамках диссертационного исследования.

По результатам испытаний установлены метрологические характеристики анализатора, которые представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 - Метрологические характеристики анализатора

Наименование характеристики	Значение
Диапазон измерений массовой доли фтора, млн <sup>-1</sup>	20 до 2000
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений массовой доли фтора, млн <sup>-1</sup> , в поддиапазоне измерений: от 20 до 150 включ.	±15
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли фтора, %, в поддиапазонах измерений: св. 150 до 500 включ. св. 500 до 2000 включ.	±10 ±7

#### *Применение СО при поверке средств измерений*

Информация о применении разработанных стандартных образцов при поверке средств измерений представлена в таблице 6.3: наименования анализаторов, требования к СО и примеры разработанных образцов, соответствующие методикам поверки.

Таблица 6.3 - Соответствие разработанных стандартных образцов требованиям методик поверки анализаторов

Наименование анализаторов Реестр <i>ФИФ ОЕИ</i>	Требования к применяемым СО	СО, удовлетворяющий требованиям МП
Анализатор серы и углерода SC модель SC-144DR 51442-12	Рабочие пробы угля с массовой долей углерода от 25 до 100%	ГСО 12826-2025 ГСО 12827-2025
Анализаторы серы и углерода 97780-26	Стандартные образцы состава угля и кокса с аттестованным значением массовой доли углерода от 0,5% абс. до 25% абс. от 40,0% абс. до 95% абс. Границы допускаемой погрешности аттестованного значения не более 1,5% отн.	ГСО 12825-2025

Пример оформления результатов, полученных по методике поверки для анализатора серы и углерода (анализатора) с применением стандартного образца ГСО 12825-2025 (таблица 6.4).

Таблица 6.4 - Результаты измерений массовой доли органического углерода при поверке на анализаторе

Аттестованное значение массовой доли органического углерода, % ГСО 12825-2025	Результат параллельных измерений массовой доли органического углерода на анализаторе, %	Результат измерений, % на анализаторе
2,3±0,4	2,21	2,2±0,7
	2,12	
	2,06	
	2,19	
	2,14	

Результаты измерений, приведенные в таблице 6.4, показывают, что среднее значение массовой доли органического углерода, полученное на поверяемом анализаторе ( $2,2 \pm 0,7$ ) %, находится в пределах границ аттестованного значения стандартного образца ( $2,3 \pm 0,4$ ) % с учётом расширенной неопределённости. Расхождение между ними не превышает допустимых пределов, что свидетельствует о корректной работе анализатора и подтверждает пригодность разработанного СО ГСО 12825-2025 для поверки, калибровки и метрологического обеспечения данного типа средств измерений.

Разработанные в рамках настоящей работы СО интегрированы в деятельность ведущих испытательных лабораторий (SGS, ООО «ИНКОЛАБ СЕРВИСЕЗ РАША», Bureau Veritas), которые проводят подтверждение соответствия угольной продукции, а также применяются в деятельности аккредитованных лабораторий, по оценке показателей качества и безопасности угля.

Разработанные стандартные образцы состава углей и отходов их добычи и переработки в настоящее время подготовлены к представлению для перевода в ранг межгосударственных стандартных образцов (МСО) в рамках Евразийского экономического союза (ЕАЭС). Это позволит обеспечить единство измерений при контроле качества и безопасности угольной продукции на всём пространстве ЕАЭС.

Таким образом, созданное методическое и метрологическое обеспечение для оценки качества и безопасности углей, а также отходов их добычи и переработки, востребовано как предприятиями угольной промышленности, так и в метрологической практике, благодаря обеспечиваемым точности и прослеживаемости результатов измерений. Вывод разработанных решений на межгосударственный уровень позволит гармонизировать требования к метрологическому обеспечению угольной отрасли в рамках ЕАЭС.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основе выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований решена актуальная научная задача разработки методического и метрологического обеспечения определения потенциально опасных элементов (фтор, ртуть) в углях, а также органического углерода в отходах его добычи и переработки, что позволит обеспечить современные требования к точности и прослеживаемости измерений при производственном и экологическом контроле, а также достоверность информации о качестве и безопасности углей и отходов их добычи и переработки.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Проведены экспериментальные исследования для выбора способа пробоподготовки и условий проведения измерений фтора в углях. Показано, что повышение точности определения фтора, а также минимизация потерь этого элемента достигаются за счет оптимизации условий разложения пробы в калориметрической бомбе (двойной смыв продуктов разложения, барботирование газообразных продуктов разложения через поглотительный раствор), унификации условий приготовления буферных и градуировочных растворов, а также регламентации процедуры подготовки электродов для потенциометрического титрования.

2. При разработке методики определения ртути в углях повышение точности и минимизация потерь элемента достигнуты за счет оптимизации процедуры градуировки и контроля градуировочной характеристики (в том числе с использованием активированного угля и стандартных образцов водных растворов), ужесточения требований к взвешиванию, оборудованию и реактивам, а также ограничения минимальной массы навески при контроле неселективного поглощения.

3. Разработаны и аттестованы методики определения массовой доли: общего фтора (ФР.1.31.2025.52580) и общей ртути (ФР.1.27.2022.44745) в углях.

Методика определения массовой доли общего фтора охватывает диапазон от 25 до 500 млн<sup>-1</sup>. Методика определения массовой доли общей ртути аттестована в диапазоне от 0,005 до 1 млн<sup>-1</sup>. Показано, что разработанные методики определения фтора и ртути в углях обладают повышенной точностью по сравнению со стандартизованными методиками, применяемыми в Российской Федерации и имеют запас по точности от 1,5 до 3 раз.

4. Методом термогравиметрического анализа, синхронизированного с масс-спектрометрическим детектированием, исследованы процессы, происходящие при нагреве углей и отходов их переработки в окислительной и инертной средах. Установлено наличие различных форм углерода в отходах добычи и переработки углей. Показано, что потеря массы при озолении обусловлена последовательным удалением летучих компонентов: до 175 °С выделяется только физически и химически связанная вода; в интервале температур 175–815 °С происходит совместное выделение кристаллизационной воды, CO<sub>2</sub> (от разложения карбонатов и окисления органики) и SO<sub>2</sub> (от окисления сульфидов); при нагревании выше 815 °С (до 1400 °С) изменение массы связано преимущественно с выделением оксидов серы. Полученные данные позволили обосновать выбор температуры 815 °С как оптимальной для деминерализации проб при разработке методики определения органического углерода.

5. Впервые разработана и аттестована методика определения органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей (ФР.1.31.2023.46507) в диапазоне от 0,5 до 60 %. Установлены метрологические характеристики разработанной методики определения органического углерода. Границы абсолютной погрешности составляют: ±0,4 % (диапазон от 0,5 до 1,0 %); ±0,8 % (от 1,0 до 5,0 %); ±2,0 % (от 5,0 до 10,0 %); ±6,0 % (от 10,0 до 60,0 %). Показано, что применение стадии деминерализации позволяет исключить влияние карбонатов, кристаллогидратов и сульфидов, приводящих к искажению результатов при использовании традиционного метода потери при прокаливании.

6. Впервые разработаны и утверждены типы отечественных стандартных образцов с аттестованными значениями и абсолютной погрешностью: массовой

доли общего фтора (ГСО 11484-2020 – диапазон от 25 до 200 млн<sup>-1</sup>, погрешность ±6 млн<sup>-1</sup>; ГСО 13055-2025 – диапазоны 50–120, 180–250 и 250–400 млн<sup>-1</sup>, погрешность от ±6 до ±10 млн<sup>-1</sup>); массовой доли общей ртути (ГСО 12118-2023 – диапазон от 0,020 до 0,100 млн<sup>-1</sup>, погрешность ±0,008 млн<sup>-1</sup>); массовой доли органического углерода (ГСО 12825-2025 / ГСО 12827-2025 – диапазон от 1,5 до 60 %, погрешность от ±0,4 до ±3 %). Серийный выпуск осуществляется в УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» и в НИТУ МИСИС.

7. Разработанные методики и стандартные образцы внедрены в практику предприятий угольной промышленности и аккредитованных лабораторий. Методика определения органического углерода включена в стандарты организаций для мониторинга процессов обогащения и состава отходов. Стандартные образцы состава углей и отходов их добычи и переработки используются при поверке и калибровке элементных анализаторов, а также при испытаниях экспрессных анализаторов.

8. Разработанные стандартные образцы состава углей и отходов их добычи и переработки подготовлены к представлению в ранг межгосударственных стандартных образцов МСО в рамках Евразийского экономического союза (ЕАЭС), что позволит обеспечить единство измерений и гармонизировать требования к метрологическому обеспечению угольной отрасли на всем пространстве ЕАЭС.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Фтор в углях. Обзор // Биосфера. – 2010. – Т. 2, № 1. – С. 3–20.
2. Xiuping Hong, Handong Liang, Yang Chen, Yuhao Liu, Yunyun Shi. Distribution of fluorine in the surface dust of Wuda coal base, Inner Mongolia of Northern China // Journal of Geochemical Exploration. – 2018. – Vol. 188. – P. 390-397.
3. Созонова Т. С., Соколовская Е. Е., Силютин С. А., Минаев В. И., Эпштейн С. А. Методы определения фтора в углях и отходах их добычи и переработки // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2018. – № 5 (спецвыпуск 22). – С. 1–12.
4. Quan J., Zhang Q., Zhang X. Emission of Hg from coal consumption in China and its summer time deposition calculated by CMAQ-Hg // Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences. – 2009. – Vol. 20. – P. 325-331. – DOI: 10.3319/TAO.2008.01.23.01(A).
5. Dai S. F., Ren D. Y., Chou C. L., Finkelman R. B., Seredin V. V., Zhou Y. P. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization // International Journal of Coal Geology. – 2012. – Vol. 94, No. 1. – P. 3–21. – DOI: 10.1016/j.coal.2011.02.003.
6. Luo K. L., Ren D. Y., Xu L. R., Dai S. F., Cao B. C. Fluorine content and distribution pattern in Chinese coals // International Journal of Coal Geology. – 2004. – Vol. 57, No. 2. – P. 143–149. – DOI: 10.1016/j.coal.2003.10.003.
7. Zhang L., Ponomarenko T. Directions for Sustainable Development of China's Coal Industry in the Post-Epidemic Era // Sustainability. – 2023. – Vol. 15. – P. 6518. – DOI: 10.3390/su15086518.
8. Fain X., Obrist D., Pierce A., Barth C., Gustin M. S., Boyle D. P. Whole-watershed mercury balance at Sagehen Creek, Sierra Nevada, CA // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2011. – Vol. 75, Issue 9. – P. 2379-2392.
9. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Addendum for organic mercury compounds. – Atlanta, 2013.
10. Bjørklund G., Dadar M., Mutter J., Aaseth J. The toxicology of mercury: Current research and emerging trends // Environmental Research. – 2017. – Vol. 159. – P. 545-554.

11. Lyman S. N., Cheng I., Gratz L. E., Weiss-Penzias P., Zhang L. An updated review of atmospheric mercury // *Science of The Total Environment*. – 2020. – Vol. 707.
12. Codling G., et al. Historical trends of inorganic and organic fluorine in sediments of Lake Michigan // *Chemosphere*. – 2014.
13. Edmunds W. M., Smedley P. L. Fluoride in natural waters // *Essentials of Medical Geology* / O. Selinus, B. Alloway, J. Centeno, R. B. Finkelman, R. Fuge, U. Lindh, P. L. Smedley (Eds.). – Revised edition. – Springer, 2013. – Ch. 13. – P. 311-336.
14. ИТС 37-2017. Добыча и обогащение угля. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. – М. : Бюро НДТ, 2017. – 301 с.
15. Силка Д. Н. Нужная вещь: подходы к использованию отходов добычи угля в строительстве // *Энергетическая политика*. – 2020. – № 1(143). – С. 72-79. – DOI: 10.46920/2409-5516\_2020\_1143\_72.
16. Bellomo S., D'Alessandro W., Longo M. Volcanogenic fluorine in rainwater around active degassing volcanoes: Mt. Etna and Stromboli Island, Italy // *Science of The Total Environment*. – 2003. – Vol. 301, Issues 1–3. – P. 175-185.
17. Yadav K. K., Kumar V., Gupta N., Kumar S., Rezanian S., Singh N. Human health risk assessment: study of a population exposed to fluoride through groundwater of Agra city, India // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. – 2019. – Vol. 106. – P. 68-80.
18. Huang D., Yang J., Wei X., Qin J., Ou S., Zhang Z., Zou Y. Probabilistic risk assessment of Chinese residents' exposure to fluoride in improved drinking water in endemic fluorosis areas // *Environmental Pollution*. – 2017. – Vol. 222. – P. 118-125.
19. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. – Екатеринбург : УрО РАН, 2005. – 655 с.
20. Янин Е. П. Фтор в окружающей среде (распространенность, поведение, техногенное загрязнение) // *Экологическая экспертиза*. – 2007. – № 4. – С. 2-98.
21. Жаров Ю. Н., Мейтов Е. С., Шарова И. Г. и др. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России : справочник. – М. : Недра, 1996. – 239 с.
22. Маниковский П. М., Овчаренко Н. В., Гущина Т. О., Сидорова Г. П. Экологическая оценка состояния отвалов золошлаковых отходов для их последующего дифференцированного освоения на примере Харанорской ГРЭС // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2024. – № 8. – С. 19-37. – DOI: 10.25018/0236\_1493\_2024\_8\_0\_19.

23. Chen J., Liu G. J., Kang Y., Wu B., Sun R. Y., Zhou C. C., Wu D. Atmospheric emissions of F, As, Se, Hg, and Sb from coal-fired power and heat generation in China // *Chemosphere*. – 2013. – Vol. 90. – P. 1925-1932.
24. Kumar A., Kumar V., Bakshi P., Parihar R. D., Radziemska M., Kumar R. Mercury in the natural environment: Biogeochemical cycles and associated health risks // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2024. – Vol. 267.
25. Российская Федерация. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 07.07.2014 № 1242-р «О подписании Минаматской конвенции по ртути».
26. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Ртуть в углях – серьезная экологическая проблема // *Биосфера*. – 2009. – Т. 1, № 2. – С. 237-247.
27. Кетрис М. П., Юдович Я. Э. Проблема ртути в углях // *Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН*. – 2004. – № 10. – С. 6-13.
28. Кубуцова Л. И., Шуваева О. В., Аношин Г. Н. Метилртуть в окружающей среде (распространение, образование в природе, методы определения) : аналитический обзор. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2000. – 82 с. – (Сер. Экология. – Вып. 59).
29. Murphy R., Strongin D. R. Surface reactivity of pyrite and related sulfides // *Surface Science Reports*. – 2009. – Vol. 64, No. 1. – P. 1-45. – DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.09.002.
30. Голынец О. С., Медведевских М. Ю., Эпштейн С. А., Добрякова Н. Н., Шохина О. С. Опыт проведения межлабораторных сличительных (сравнительных) испытаний показателей состава углей и продуктов их переработки // *Стандартные образцы в измерениях и технологиях : тезисы докладов VI Международной научной конференции, посвященной 190-летию Д. И. Менделеева*. – Екатеринбург, 2024. – С. 45-47.
31. Голынец О. С., Медведевских М. Ю., Эпштейн С. А., Кочеткова Е. М. Стандартные образцы состава угля и продуктов его добычи и переработки. Часть 1 // *Контроль качества продукции*. – 2023. – № 12. – С. 49-54.
32. Пивоваров Ю. П. Гигиена и экология человека : курс лекций. – М.: ВУНМЦ МЗ РФ, 1999. – 192 с.

33. Bartoňová L. Unburned carbon from coal combustion ash: An overview // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – Vol. 134. – P. 136-158. – DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.01.028.
34. Heidrich C., Feuerborn H. J., Weir A. Coal Combustion Products: a Global Perspective // *World of Coal Ash Conference*. – Lexington, KY, 2013.
35. Xing Y., Guo F., Xu M., Gui X., Li H., Li G., Xia Y., Han H. Separation of unburned carbon from coal fly ash: A review // *Powder Technology*. – 2019. – Vol. 353. – P. 372-384. – DOI: 10.1016/j.powtec.2019.05.037.
36. Lin L., Hui Z., Jie Y., Yinghua C., Haisheng L., Siwei C., Lei X. Rapid detection of loss on ignition for unburned carbon powder in fly ash triboelectric separation based on image recognition and machine learning // *Advanced Powder Technology*. – 2024. – Vol. 35, No. 4. – 104422. – DOI: 10.1016/j.appt.2024.104422.
37. Lv B., Jiao F., Chen Z., Dong B., Fang C., Zhang C., Deng X. Separation of unburned carbon from coal fly ash: Pre-classification in liquid–solid fluidized beds and subsequent flotation // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2022. – Vol. 165. – P. 408-419. – DOI: 10.1016/j.psep.2022.07.031.
38. Lv B., Deng X., Jiao F., Dong B., Fang C., Xing B. Enrichment and utilization of residual carbon from coal gasification slag: A review // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2023. – Vol. 171. – P. 859-873. – DOI: 10.1016/j.psep.2023.01.079.
39. Шпирт М. Я., Артемьев В. Б., Силютин С. А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. – М. : Изд-во «Горное дело», 2013. – 432 с.
40. Портола В. А., Черских О. И., Протасов С. И., и др. Особенности проведения тепловизионной съемки для обнаружения очагов самовозгорания на угольном разрезе // *Горная промышленность*. – 2023. – № 1. – С. 95-100. – DOI: 10.30686/1609-9192-2023-1-95-100.
41. Алиев С. Б., Захаров В. Н., Кенжин Б. М., Смирнов Ю. М. Энергетическая модель самовозгорания углепородных отвалов // *Уголь*. – 2018. – № 12 (1113). – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/energeticheskaya-model-samovozgoraniya-ugleporodnyh-otvalov> (дата обращения: 28.04.2026).
42. Гамов М. И., Рылов В. Г., Мещанинов Ф. В., Наставкин А. В. Термобарогеохимическое моделирование процессов преобразования породных

отвалов угольных шахт Восточного Донбасса // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2016. – № 11. – С. 124-136.

43. Портола В. А., Бобровникова А. А., Щербакова В. А., Старикова Т. Н., Бобровников И. А. Оценка опасности развития очагов самовозгорания на породном отвале // Вестник Научного центра. – 2023. – № 1.

44. Портола В. А., Протасов С. И., Серегин Е. А. Исследование температуры и выделения газов в очагах эндогенных пожаров на породных отвалах // Горная промышленность. – 2024. – № 4. – С. 140-145. – DOI: 10.30686/1609-9192-2024-4-140-145.

45. Захаров Е. И., Качурин Н. М. Самовозгорание углей : монография. – Тула : Изд-во ТулГУ, 2010. – 318 с.

46. Alvarez-Salgado X. A., Miller A. E. J. Simultaneous determination of dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen in seawater by high temperature catalytic oxidation: conditions for precise shipboard measurements // Marine Chemistry. – 1998. – Vol. 62, No. 3–4. – P. 325-333. – DOI: 10.1016/S0304-4203(98)00037-1.

47. Shao H., Dong H., Liu Y., et al. Chemiluminescence quenching capacity as a surrogate for total organic carbon in wastewater // Journal of Hazardous Materials. – 2022. – Vol. 440. – 129765. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129765.

48. Meador J. P. The interaction of pH, dissolved organic carbon, and total copper in the determination of ionic copper and toxicity // Aquatic Toxicology. – 1991. – Vol. 19, No. 1. – P. 13-32. – DOI: 10.1016/0166-445X(91)90025-5.

49. Rouwenhorst R. J., Jzn J. F., Scheffers W. A., van Dijken J. P. Determination of protein concentration by total organic carbon analysis // Journal of Biochemical and Biophysical Methods. – 1991. – Vol. 22, No. 2. – P. 119-128. – DOI: 10.1016/0165-022X(91)90024-Q.

50. Zhu L., Zhou X., Liu W., Kong Z. Total organic carbon content logging prediction based on machine learning: A brief review // Energy Geoscience. – 2023. – Vol. 4, No. 2. – 100098. – DOI: 10.1016/j.engeos.2022.03.001.

51. Strauss J., Schirrmeister L., Grosse G., et al. Deep Yedoma permafrost: A synthesis of depositional characteristics and carbon vulnerability // Earth-Science Reviews. – 2017. – Vol. 172. – P. 75–86. – DOI: 10.1016/j.earscirev.2017.07.007.

52. Черепанова А. М., Спектор В. В., Шепелев А. Г. Поверхностный органический и неорганический углерод в ландшафтах Лено-Амгинского междуречья (Центральная Якутия) // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2021. – Т. 26, № 3. – С. 52-63. – DOI: 10.31242/2618-9712-2021-26-3-52-63.
53. Schuur E. A. G., Mack M. C. Ecological response to permafrost thaw and consequences for local and global ecosystem services // Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics. – 2018. – Vol. 49, No. 1. – P. 279–301. – DOI: 10.1146/annurev-ecolsys-121415-032349.
54. de Vrese P., Brovkin V. Timescales of the permafrost carbon cycle and legacy effects of temperature overshoot scenarios // Nature Communications. – 2021. – Vol. 12, No. 2688. – DOI: 10.1038/s41467-021-23010-5.
55. Alvarez G., Shahzad T., Andanson L., et al. Catalytic power of enzymes decreases with temperature: New insights for understanding soil C cycling and microbial ecology under warming // Global Change Biology. – 2018. – Vol. 24, No. 9. – P. 4238-4250. – DOI: 10.1111/gcb.14281.
56. Basile-Doelsch I., Balesdent J., Pellerin S. Reviews and syntheses: The mechanisms underlying carbon storage in soil // Biogeosciences. – 2020. – Vol. 17. – P. 5223-5242. – DOI: 10.5194/bg-17-5223-2020.
57. Knorr W., Prentice I. C., House J. I., Holland E. A. Long-term sensitivity of soil carbon turnover to warming // Nature. – 2005. – Vol. 433. – P. 298-301. – DOI: 10.1038/nature03226.
58. Ondrasek G., Rengel Z. Review: Environmental salinization processes: Detection, implications & solutions // Science of The Total Environment. – 2021. – Vol. 754. – P. 142432. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142432.
59. Dell'Abate M. T., Canali S., Trinchera A., et al. Thermal analysis in the evaluation of compost stability: a comparison with humification parameters // Nutrient Cycling in Agroecosystems. – 1998. – Vol. 51. – P. 217–224. – DOI: 10.1023/A:1009734816502.
60. Wei S., Li Z., Sun Y., et al. A comprehensive review on biomass humification: Recent advances in pathways, challenges, new applications, and perspectives // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2022. – Vol. 170. – P. 112984. – DOI: 10.1016/j.rser.2022.112984.

61. Nelson D. W., Sommers L. E. Total carbon, organic carbon, and organic matter // *Methods of soil analysis: Part 2 chemical and microbiological properties*. – 1983. – Vol. 9. – P. 539-579.
62. Kucbel M., Švédová B., Raclavská H., et al. Measurement of organic and elemental carbon in the char deposits from the combustion of permitted and undesirable fuels in domestic boilers // *Fuel*. – 2022. – Vol. 319. – 123749. – DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123749.
63. Голынец О. С., Сергеева А. С., Медведевских М. Ю., Кочеткова Е. М., Эпштейн С. А. Сопоставление методических подходов к определению органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2023. – Т. 89, № 5. – С. 5-13. – DOI: 10.26896/1028-6861-2023-89-5-5-13.
64. Bisutti I., Hilke I., Raessler M. Determination of total organic carbon – an overview of current methods // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. – 2004. – Vol. 23, No. 10–11. – P. 716-726. – DOI: 10.1016/j.trac.2004.09.003.
65. Paniz J. N. G., Flores E. M. M., Dressler V. L., Martins A. F. Flow injection turbidimetric determination of total organic carbon with a gas–liquid transfer microreactor // *Analytica Chimica Acta*. – 2001. – Vol. 445, No. 2. – P. 139-144. – DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01263-6.
66. Nieuwenhuize J., Maas Y. E. M., Middelburg J. J. Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials // *Marine Chemistry*. – 1994. – Vol. 45, No. 3. – P. 217-224. – DOI: 10.1016/0304-4203(94)90005-1.
67. Schumacher B. A. *Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments*. – Washington : U. S. Environmental Protection Agency, 2002. – 23 p.
68. Камунур К., Осеров Т., Муссапирова Л., Баткал А. Review on processing coal fly ash: current advances and future perspectives // *Bulletin of Shakarim University. Technical Sciences*. – 2024. – Vol. 1, No. 2(14). – P. 410-423. – DOI: 10.53360/2788-7995-2024-2(14)-51.
69. Byers S. C., Mills E. L., Stewart P. L. A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments, with suggestions for a standard method // *Hydrobiologia*. – 1978. – Vol. 58. – P. 43–47. – DOI: 10.1007/BF00018894.

70. David M. B. Use of loss-on-ignition to assess soil organic carbon in forest soils // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. – 1988. – Vol. 19, No. 14. – P. 1593-1599. – DOI: 10.1080/00103628809368037.
71. Авгушевич И. В., Сидорук Е. И., Броневец Т. М. Стандартные методы испытания углей. Классификации углей. – М. : Реклама мастер, 2019. – 576 с.
72. Santisteban J. I., Mediavilla R., Lopez-Pamo E., et al. Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments? // *Journal of Paleolimnology*. – 2004. – Vol. 32. – P. 287–299. – DOI: 10.1023/B:JOPL.0000042999.30131.5b.
73. Mu Y., Saffarzadeh A., Shimaoka T. Influence of ignition process on mineral phase transformation in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash: Implications for estimating loss-on-ignition (LOI) // *Waste Management*. – 2017. – Vol. 59. – P. 222-228. – DOI: 10.1016/j.wasman.2016.09.028.
74. Styszko-Grochowiak K., Gołas J., Jankowski H., Kozinski S. Characterization of the coal fly ash for the purpose of improvement of industrial on-line measurement of unburned carbon content // *Fuel*. – 2004. – Vol. 83, No. 13. – P. 1847-1853. – DOI: 10.1016/j.fuel.2004.03.005.
75. Mohebbi M., Rajabipour F., Scheetz B. E. Reliability of Loss on Ignition (LOI) Test for Determining the Unburned Carbon Content in Fly Ash // *World of Coal Ash (WOCA) Conference*. – Nashville, TN, 2015.
76. Shetty A., Goyal A. Total organic carbon analysis in water – A review of current methods // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 65, Part 8. – P. 3881-3886. – DOI: 10.1016/j.matpr.2022.07.173.
77. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1973. – 269 с.
78. Наумова Н. Б. К вопросу об определении содержания органического углерода в почве // *Почвы и окружающая среда*. – 2018. – Т. 1, № 2. – С. 98-103. – DOI: 10.31251/pos.v1i2.13.
79. Пичугин Е. А. Аналитический обзор накопленного в Российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций // *Проблемы региональной экологии*. – 2019. – № 5.

80. Столбушкин А., Карпачева А., Темлянцев М. Оценка золы от сжигания углеродсодержащих отходов в вихревых топках как техногенного сырья для ячеистых бетонов // Вестник КузГТУ. – 2014. – № 5 (105). – С. 6.
81. Голынец О. С. Особенности разработки стандартных образцов содержания потенциально опасных элементов в углях // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2025. – № 3 (специальный выпуск 5). – С. 3-16. – DOI: 10.25018/0236\_1493\_2025\_3\_5\_3.
82. Голынец О. С., Медведевских М. Ю., Эпштейн С. А., Шохина О. С., Сергеева А. С. Расширение области применения и оценка метрологических характеристик методики определения органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2024. – Т. 90, № 12. – С. 16-26. – DOI: 10.26896/1028-6861-2024-90-12-16-26. Английская версия: Golynets O. S., Medvedevskikh M. Y., Epshtein S. A., et al. Expanding the Applicability and Estimating the Degree of Accuracy of the Method for Determining Organic Carbon in Waste Generated by Coal Mining Operations, Processing, and Burning // Inorganic Materials: Applied Research. – 2024. – Vol. 15. – P. 1651–1662. – DOI: 10.1134/S2075113325700042.
83. Медведевских М. Ю., Крашенинина М. П., Сергеева А. С., Шохина О. С. Эталонная установка на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием в составе государственного первичного эталона ГЭТ 173 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т. 84, № 6. – С. 63-69. – DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-63-68.
84. Голынец О. С., Медведевских М. Ю., Эпштейн С. А. Методическое обеспечение контроля состава отходов добычи, переработки и сжигания углей // Метрология 2024 : материалы международной научно-технической конференции. – Минск : БелГИМ, 2024. – С. 62-65.
85. Голынец О. С., Шохина О. С., Медведевских М. Ю. Применение метода ТГА/МС при изучении процессов выделения воды и углерода при нагреве проб продуктов переработки и сжигания углей // Техническая химия. От теории к практике : тезисы докладов VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 300-летию Российской академии наук. – Пермь, 2024. – С. 36.

86. Голынец О. С., Макарова С. Г., Медведевских М. Ю. Исследование зависимости изменения массы пробы при нагревании твердого минерального топлива // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тезисы докладов XXXIV Российской молодёжной научной конференции с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д. И. Менделеева. – Екатеринбург, 2024. – С. 144.
87. Голынец О. С., Медведевских М. Ю., Эпштейн С. А., Кочеткова Е. М. Актуальные вопросы методического обеспечения контроля состава отходов переработки и сжигания углей // Стандартные образцы в измерениях и технологиях : тезисы докладов V Международной научной конференции. – Екатеринбург: ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», 2022. – С. 47-49.
88. Голынец О. С., Кочеткова Е. М., Медведевских М. Ю. О ходе разработки и аттестации методики измерений органического углерода в отходах добычи, обогащения и сжигания углей // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тезисы докладов XXXIII Российской молодёжной научной конференции с международным участием. – Екатеринбург, 2023. – С. 177.
89. Голынец О. С., Эпштейн С. А., Шохина О. С. Состояние метрологического обеспечения контроля показателей качества и безопасности углей // Метрология физико-химических измерений : тезисы докладов V Международной научно-технической конференции. – Менделеево, Московская область, 2021. – С. 92-99.
90. Голынец О. С., Эпштейн С. А. Стандартный образец состава и свойств угля // IV Съезд аналитиков России : тезисы докладов. – М. : ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022. – С. 314. – ISBN 978-5-905049-27-9.
91. Голынец О. С., Медведевских М. Ю., Эпштейн С. А., Кочеткова Е. М. Стандартные образцы состава угля и продуктов его добычи и переработки. Часть 2 // Контроль качества продукции. – 2024. – № 1. – С. 45-49.
92. Dobryakova N. N., Golynets O. S., Lavrinenko A. A., et al. Standard test method for mercury content evaluation in solid mineral fuels // Limnology and Freshwater Biology. – 2022. – No. 3. – P. 1374-1375. – DOI: 10.31951/2658-3518-2022-A-3-1374.
93. Голынец О. С., Кочеткова Е. М. Выбор материала для создания стандартного образца на основе отходов добычи и сжигания углей // Метрология физико-

химических измерений : тезисы докладов VI Международной научно-технической конференции. – Менделеево, Московская область, 2023. – С. 180-182.

94. Голынец О. С., Макарова С. Г., Лавриненко А. А. Методическое обеспечение для оценки содержания органического углерода при добыче и переработке углей // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тезисы докладов XXXV Российской молодёжной научной конференции с международным участием, посвященной 165-летию со дня рождения Н. С. Курнакова. – Екатеринбург, 2025. – С. 107.

95. Голынец О. С., Сергеева А. С., Шохина О. С., Лавриненко А. А. О разработке стандартного образца твердых отходов добычи и переработки углей // Метрология физико-химических измерений : тезисы докладов VI Международной научно-технической конференции. – Ярославль, 2025. – С. 194-197.

## Приложение А

**Сведения об аттестованной методике измерений массовой доли общего фтора в топливе с помощью фторид-селективного электрода после сжигания в калориметрической бомбе**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский технологический  
университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

УТВЕРЖДАЮ



Директор по науке и инновациям

Филонов М. Р.

2025 г.

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ОБЩЕГО  
ФТОРА В ТОПЛИВЕ ТВЕРДОМ С ПОМОЩЬЮ  
ФТОРИД-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА ПОСЛЕ  
СЖИГАНИЯ В КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЕ**

Москва

2025

Уральский научно-исследовательский институт метрологии - филиал  
Федерального государственного унитарного предприятия  
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева»  
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»)

620075, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
тел: +7(343)350-26-18, факс: +7(343)350-20-39, uniim@uniim.ru, www.uniim.ru

Уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц RA.RU.311866



ВНИИМ  
им. Д.И.Менделеева

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 241.0063/RA.RU.311866/2025

**Методика измерений массовой доли общего фтора в топливе твердом с помощью**

наименование методики, включая указание измеряемой величины, шкалы величины (шкалы измерений),

**фторид-селективного электрода после сжигания в калориметрической бомбе,**

объекта, диапазона и реализуемый способ измерений и, при необходимости, наименование дополнительных параметров

**разработанная НИТУ МИСИС, 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1,**

наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

**содержащаяся в документе "Методика измерений массовой доли общего фтора**

обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц

**в топливе твердом с помощью фторид-селективного электрода после сжигания**

**в калориметрической бомбе", утв. в 2025 г., на 24 стр.**

**Аттестация проведена на основе экспериментальных исследований**

теоретических и (или) экспериментальных исследований

**Методика измерений аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 "Об утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения"**

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений"

**ГОСТ Р 8.563-2009, ТЗ НИТУ МИСИС.**

другие нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные и технические документы (при наличии)

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор филиала

Зав. лабораторией

Дата выдачи



Е.П. Собина

О.С. Гольнец

14.10.2025

М.П.

**Приложение к свидетельству № 241.0063/RA.RU.311866/2025  
об аттестации методики измерений  
Методика измерений массовой доли общего фтора в топливе твердом с помощью  
фторид-селективного электрода после сжигания в калориметрической бомбе**

Выполнение измерений по настоящей методике обеспечивает получение результатов измерений массовой доли общего фтора в пробах топлива твердого в диапазонах измерений и с характеристиками погрешности при доверительной вероятности  $P = 0,95$ , приведенными в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений, значения показателей точности, повторяемости и внутрिलाбораторной прецизионности

Диапазон измерений массовой доли общего фтора, мкг/г (ppm)	Среднеквадратическое отклонение повторяемости, $\sigma_r$ ( $\sigma_{r,0}$ )	Среднеквадратическое отклонение внутрिलाбораторной прецизионности, $\sigma_{Rr}$ ( $\sigma_{Rr,0}$ )	Границы неисключенной систематической погрешности при $P=0,95$ , $\pm \Delta_{c,s}$ ( $\pm \delta_{c,s}$ )	Границы погрешности при $P=0,95$ , $\pm \Delta_s$ ( $\pm \delta_s$ )
от 25 до 200 вкл.	2,6 мкг/г (ppm)	4 мкг/г (ppm)	2 мкг/г (ppm)	8 мкг/г (ppm)
св. 200 до 500 вкл.	1,5 % (отн.)	2,5 % (отн.)	1,2 % (отн.)	5 % (отн.)

И.о. зав. лаб. 241,  
Эксперт-метролог в области  
аттестации методик измерений  
№ MA.RU.01.B14 от 25.03.2024

 О.С. Гольнец

14.10.2025

## Приложение Б

Сведения об аттестованной методике измерений массовой доли общей ртути в пробах  
твёрдого минерального топлива атомно-абсорбционным методом

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«МИСИС» (НИТУ «МИСиС»)

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке

и инновациям НИТУ «МИСиС»

М.Р. Филонов



" " \_\_\_\_\_ 2022 г.

МИ-02/22

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ОБЩЕЙ  
РТУТИ В ПРОБАХ ТВЕРДОГО МИНЕРАЛЬНОГО ТОПЛИВА  
АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Аттестована

Уральским научно-исследовательским  
институтом метрологии – филиалом  
Федерального государственного  
унитарного предприятия  
«Всероссийский  
научно-исследовательский институт  
метрологии им. Д.И. Менделеева»

Регистрационный номер в  
Информационном фонде по  
обеспечению единства измерений

Москва  
2022

Уральский научно-исследовательский институт метрологии - филиал  
Федерального государственного унитарного предприятия  
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева»  
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»)

620075, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
тел: +7(343)350-26-18, факс: +7(343)350-20-39, uniim@uniim.ru, www.uniim.ru

Уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц RA.RU.311866



ВНИИМ  
им. Д.И.Менделеева

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 241.0103/RA.RU.311866/2022

Методика измерений массовой доли общей ртути в пробах твердого минерального

наименование методики, включая указание измеряемой величины, шкалы величины (шкалы измерений),

топлива атомно-абсорбционным методом,

объекта, диапазона и реализуемый способ измерений и, при необходимости, наименование дополнительных параметров

разработанная НИТУ "МИСиС", 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1,

наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

содержащаяся в МИ-02/22 "Методика измерений массовой доли общей ртути в пробах

обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц

твердого минерального топлива атомно-абсорбционным методом", утв. в 2022 г.,

на 26 стр.

Аттестация проведена на основе экспериментальных исследований.

теоретических и (или) экспериментальных исследований

**Методика измерений аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга России**

**от 15.12.2015 г. № 4091**

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений"

ГОСТ Р 8.563-2009, ТЗ НИТУ "МИСиС".

другие нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные документы (при наличии)

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор филиала

Зав. лабораторией

Дата выдачи



Е.П. Собина

О.С. Гольнец

18.11.2022

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**К СВИДЕТЕЛЬСТВУ № 241.0103/RA.RU.311866/2022  
об аттестации методики измерений массовой доли общей  
ртути в пробах твердого минерального топлива  
атомно-абсорбционным методом**

**на 1 листе**

Выполнение измерений по настоящей методике обеспечивает получение результатов измерений массовой доли общей ртути в пробах твердого минерального топлива в диапазоне измерений от 0,005 до 1,00 мг/г включ. и с характеристиками относительной погрешности измерений при доверительной вероятности  $P = 0,95$ , приведенными в таблице 1.

Таблица 1 – Значения показателей точности, правильности, повторяемости и внутрилабораторной прецизионности

В процентах

Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_{r,o}$	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{R1,o}$	Показатель правильности (границы относительной неисключенной систематической погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$ ), $\pm \delta_{c,s}$	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$ ), $\pm \delta_s$
2,5	3	4	7

И.о. зав. лаб. 241,  
Эксперт-метролог в области  
аттестации методик измерений  
№ RUM 02.24.0746-3 от 30.04.2021



О.С. Гольнец

18.11.2022

Лист 1 из 1

## Приложение В

Сведения об аттестации методики измерений массовой доли органического углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива гравиметрическим методом

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«МИСИС» (НИТУ МИСИС)

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке  
и инновациям НИТУ МИСИС  
М.Р. Филонов



" " 2023 г.

Методика измерений массовой доли органического углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива гравиметрическим методом

Аттестована

Уральским научно-исследовательским институтом метрологии – филиалом Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева»

Регистрационный номер в Информационном фонде по обеспечению единства измерений

Москва  
2023

Уральский научно-исследовательский институт метрологии - филиал  
Федерального государственного унитарного предприятия  
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева»  
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»)

620075, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
тел: +7(343)350-26-18, факс: +7(343)350-20-39, uniim@uniim.ru, www.uniim.ru

Уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц RA.RU.311866



ВНИИМ  
им. Д.И. Менделеева

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 241.0041/RA.RU.311866/2023

**Методика измерений массовой доли органического углерода в пробах**

наименование методики, включая указание измеряемой величины, шкалы величины (шкалы измерений),

**отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального**

топлива гравиметрическим методом, объекта, диапазона и реализуемый способ измерений и, при необходимости, наименование дополнительных параметров

разработанная НИТУ МИСИС, 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1,

наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

содержащаяся в "Методика измерений массовой доли органического углерода в пробах

отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива

гравиметрическим методом", утв. в 2023 г.,

на 18 стр.

Аттестация проведена на основе экспериментальных исследований.

теоретических и (или) экспериментальных исследований

Методика измерений аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений"

ГОСТ Р 8.563-2009, ТЗ НИТУ МИСИС.

другие нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные документы (при наличии)

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор филиала

Зав. лабораторией

Дата выдачи



Е.П. Собина

О.С. Гольнец

31.07.2023

М.П.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**  
**К СВИДЕТЕЛЬСТВУ № 241.0041/РА.RU.311866/2023**  
**об аттестации методики измерений массовой доли органического**  
**углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и**  
**сжигания твердого минерального топлива гравиметрическим методом**  
**на 1 листе**

Выполнение измерений по настоящей методике обеспечивает получение результатов измерений массовой доли органического углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива, а также материалов на их основе (далее – пробы отходов твердого топлива) в диапазоне измерений от 0,5 % до 60,0 % включ. и с характеристиками абсолютной погрешности измерений при доверительной вероятности  $P = 0,95$ , приведенными в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости

в процентах

Диапазон массовой доли органического углерода в пробах отходов твердого топлива	Показатель повторяемости (абсолютное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$	Показатель воспроизводимости (абсолютное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$	Показатель точности (границы абсолютной погрешности при $P=0,95$ ), $\pm\Delta$
от 0,5 до 1,0 включ.	0,15	0,20	0,4
св. 1,0 до 5,0 включ.	0,3	0,4	0,8
св. 5,0 до 10,0 включ.	0,6	1,0	2,0
св. 10,0 до 60,0 включ.	1,8	3,0	6,0

**Примечания:**

1. Показатель воспроизводимости методики измерений был оценен в ходе квазимежлабораторного эксперимента, организованного в соответствии с 5.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-2 и 8.5.1 ГОСТ Р ИСО 5725-6 в НИТУ МИСИС и УНИИМ-филиале ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в 2023 г.

2. Систематическая погрешность незначима.

И.о.зав. лаб. 241,  
 Эксперт-метролог в области  
 аттестации методик измерений  
 №RUM 02.24.0746-3 от 30.04.2021



О.С. Голынец


31.07.2023

Лист 1 из 1

## Приложение Г


### Примеры паспортов для стандартных образцов утвержденного типа

Страница 1 из 2



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»  
(НИТУ МИСИС)

**ПАСПОРТ**  
стандартного образца утвержденного типа  
ГСО 13055-2025  
партия № 1



**Наименование стандартного образца:** стандартные образцы массовой доли общего фтора в угле каменном Южно-Якутского бассейна (комплект УК-4 СО МИСИС)

**Назначение:** установление и контроль стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений, аттестация методик измерений, контроль точности результатов измерений массовой доли общего фтора в углях, продуктах их обогащения, переработки и сжигания.

**Метрологические характеристики:**  
Аттестуемая характеристика СО – массовая доля общего фтора (в расчете на материал, высушенный при 105 °С до постоянной массы), млн<sup>-1</sup> (ppm, мкг/г)

Аттестуемая характеристика	Индекс СО	Аттестованное значение, млн <sup>-1</sup> (ppm, мкг/г)	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения (при P=0,95), млн <sup>-1</sup> (ppm, мкг/г)
Массовая доля общего фтора	УК-4-1	<b>105</b>	<b>±6</b>
	УК-4-2	<b>231</b>	<b>±10</b>
	УК-4-3	<b>279</b>	<b>±10</b>

**Срок годности экземпляра:** 2 года.

**Описание стандартного образца:** стандартные образцы (далее – СО) изготовлены из угля каменного Южно-Якутского бассейна в виде порошка с размерами частиц не более 0,2 мм, расфасованного по 50 г в герметично закрывающиеся полиэтиленовые банки с этикеткой.

**Методики (методы) измерений, примененные при определении метрологических характеристик СО:** методика измерений массовой доли общего фтора в топливе твердом с помощью фторид-селективного электрода после сжигания в калориметрической бомбе (ФР.1.31.2025.52580, свидетельство об аттестации №241.0063/RA.RU.311866/2025, выдано УНИИМ-филиалом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» 14.10.2025).

**Утверждение о прослеживаемости:**  
Прослеживаемость аттестованного значения к единице величины «массовая доля компонента», воспроизводимой ГЭТ 176 Государственным первичным эталоном единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии, обеспечивается проведением измерений по аттестованной методике измерений, предусматривающей применение стандартного образца с установленной прослеживаемостью – ГСО 7789-2000.

**Ленинский проспект, д. 4, стр. 1, Москва, 119049**  
тел. +7 (495) 955-00-32  
e-mail: kancela@misis.ru, misis.ru

**Инструкция по применению****Общие указания:**

Перед вскрытием экземпляра СО проверяют целостность упаковки (отсутствие нарушений упаковки) путем внешнего осмотра.

Перед отбором навески материал СО тщательно перемешивают. Одновременно проводят измерения массовой доли влаги в аналитической пробе по ГОСТ 33503-2015. После вскрытия банки и отбора навесок оставшаяся часть СО хранится в плотно закрытой банке и применяется в соответствии с паспортом СО в пределах действия его срока годности. Не допускается ссыпать использованный материал СО в исходный флакон. После проведения измерений материал СО утилизируется в соответствии с требованиями, установленными в лаборатории.

**Порядок применения СО** для аттестации и контроля показателей точности методик измерений массовой доли общего фтора установлен в ГОСТ Р ИСО 5725-2002, РМГ 61-2010, РМГ 76-2014, для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики – РМГ 54-2002, Р 1323565.2.002-2022.

**Условия хранения и транспортирования:** СО должен храниться плотно закрытым в упаковке производителя при температуре окружающего воздуха ( $20 \pm 5$ ) °С и относительной влажности не более 80 %.

Транспортировка СО может осуществляться любыми видами транспорта при температуре окружающего воздуха от минус 15 °С до плюс 40 °С при условии обеспечения сохранности упаковки СО, предохраняющей СО от механических повреждений, загрязнений, попадания влаги, света и контакта с агрессивными средами. Срок транспортировки не более 14 дней.


**Требования безопасности:** материал СО не токсичен. Техника безопасности и санитарно-гигиенические требования по ГОСТ 12.1.007-76, ГОСТ 12.1.005-88; взрывобезопасность по ГОСТ 12.1.010-76; пожаробезопасность по ГОСТ 12.1.004-91; электробезопасность по ГОСТ 12.1.019-2017. Другие требования безопасности при работе с СО соответствуют требованиям, указанным в соответствующих методиках измерений.

**Комплект поставки:** комплект из трех СО, паспорт.

**Дата выпуска партии № 1:** 30 октября 2025 г.

**Срок действия утвержденного типа стандартного образца действителен до**

Ответственный за выпуск СО:  
Зав. НУИЛ «Физико-химии углей»  
НИТУ МИСИС

 С.А. Эпштейн

Проектор по науке и инновациям  
НИТУ МИСИС

 М.Р. Филонов  
«30» октября 2025 г.





**ПАСПОРТ**  
**стандартного образца утвержденного типа**  
**ГСО 12825-2025**  
 партия № 1

**Наименование стандартного образца:** стандартный образец состава твердых отходов добычи и переработки углей (ОУ-1 СО МИСИС)

**Назначение:** установление и контроль стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений, аттестация методик измерений, контроль точности результатов измерений массовой доли органического углерода в отходах добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива.

**Метрологические характеристики:**

Аттестуемая характеристика СО: массовая доля органического углерода, %.

Таблица 1 – Нормированные метрологические характеристики

Аттестуемая характеристика	Аттестованное значение	Границы абсолютной погрешности при $P = 0,95$	Абсолютная расширенная неопределенность при $k = 2, P = 0,95$
Массовая доля органического углерода*, %	2,3	$\pm 0,4$	0,4

\* в расчете на материал, высушенный при 105 °С до постоянной массы

**Срок годности экземпляра СО:** 3 года.

**Описание:** стандартный образец (далее – СО) изготовлен из отходов переработки углей в виде порошка с размерами частиц не более 0,2 мм, расфасованного по 20 г в герметично закрывающиеся полиэтиленовые банки с этикеткой.

Разработчики СО:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

Уральский научно-исследовательский институт метрологии - филиал Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева» (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

**Методики (методы) измерений, примененные при установлении метрологических характеристик СО:**

- методика измерений массовой доли органического углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива гравиметрическим методом (ФР.1.31.2023.46507, свидетельство об аттестации № 241.0041/RA.RU.311866/2023, выдано УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» 31.07.2023).

**Утверждение о прослеживаемости:**

- прослеживаемость аттестованного значения «массовая доля органического углерода» к единице величины «масса», воспроизводимой ГЭТ 3 Государственным первичным эталоном





Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
 ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
 «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
 УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»  
 (НИТУ МИСИС)

**ПАСПОРТ**  
**стандартного образца утвержденного типа**  
**ГСО 12118-2023**  
 партия № 3



**Наименование стандартного образца:** стандартный образец состава угля каменного Кузнецкого бассейна (УК-2 СО МИСИС)

**Назначение:** установление и контроль стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений, аттестация методик измерений, контроль точности результатов измерений массовых долей азота, серы общей, ртути общей в углях, продуктах их обогащения, переработки и сжигания.

**Метрологические характеристики:**

Аттестуемые характеристики СО: массовые доли азота, серы общей, %; ртути общей, млн<sup>-1</sup>.

Аттестуемая характеристика	Обозначение единицы величины	Аттестованное значение	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при $P = 0,95$
Массовая доля азота*	%	2,40	± 0,03
Массовая доля серы общей*	%	0,36	± 0,03
Массовая доля ртути общей*	млн <sup>-1</sup>	0,055	± 0,006

Примечание: \*Аттестованные значения установлены в расчете на сухое состояние топлива по ГОСТ 27313-2015.

**Срок годности экземпляра СО:** 3 года.

**Описание:** стандартный образец (далее – СО) изготовлен из угля каменного марки Г Кузнецкого бассейна в виде порошка с размерами частиц не более 0,2 мм, расфасованного по 45 г в герметично закрывающиеся полиэтиленовые банки с этикеткой.

**Методики (методы) измерений, примененные при установлении метрологических характеристик СО:**

Эксплуатационная документация на ГВЭТ 176-1 Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа;

М.241.0307/01.00258/2015 «Методика измерений общей серы в пробах углей бурых, каменных и антрацита гравиметрическим методом» (свидетельство об аттестации методики измерений № 241.0307/01.00258/2015, выдано ФГУП «УНИИМ» 07.12.2015 г.);

МИ-02/22 «Методика измерений массовой доли общей ртути в пробах твердого минерального топлива атомно-абсорбционным методом» (свидетельство об аттестации методики измерений № 241.0103/RA.RU.311866/2022, выдано УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» 18.11.2022 г.).

Ленинский проспект, д. 4, стр. 1, Москва, 119049  
 тел. +7 (495) 955-00-32  
 e-mail: kancela@misis.ru

**Утверждение о прослеживаемости:**

- прослеживаемость аттестованного значения «массовая доля азота», «массовая доля ртути общей» к единице величины «массовая доля компонента», воспроизводимой ГЭТ 176 Государственным первичным эталоном единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии, обеспечивается проведением прямых измерений на ГВЭТ 176-1 Государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа и проведением измерений по аттестованной методике измерений, предусматривающей применение стандартного образца с установленной прослеживаемостью ГСО 7879-2001;

- прослеживаемость аттестованного значения «массовая доля серы общей» к единице величины «масса», воспроизводимой ГЭТ 3 Государственным первичным эталоном единицы массы (килограмма), обеспечивается применением поверенных весов.

**Дополнительные сведения:**

Массовая доля фтора общего, полученная сжиганием в калориметрической бомбе с последующим определением в растворе с помощью ион-селективного электрода, в расчете на сухое состояние топлива по ГОСТ 27313-2015 составляет  $82 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ .  
Объемная доля частиц размером от 10 до 50 мкм вкл., полученная методом лазерной дифракции, составляет 60 %.

**Инструкция по применению**Общие указания

Перед вскрытием экземпляра СО проверяют целостность упаковки (отсутствие нарушений упаковки) путем внешнего осмотра.

Перед отбором навески материал СО тщательно перемешивают.

Одновременно проводят измерения массовой доли влаги в аналитической пробе по ГОСТ 33503-2015.

После вскрытия банки и отбора навесок оставшаяся часть СО хранится в плотно закрытой банке и применяется в соответствии с паспортом СО в пределах действия его срока годности. Не допускается сыпать использованный материал СО в исходную банку. После проведения измерений материал СО утилизируется в соответствии с требованиями, установленными в лаборатории.

Порядок применения

- для аттестации и контроля показателей точности методик измерений установлен по ГОСТ Р ИСО 5725-2002, РМГ 61-2010, РМГ 76-2014,

- для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики – РМГ 54-2002, Р 1323565.2.002-2022.

**Условия хранения и транспортирования:** СО должен храниться плотно закрытым в упаковке производителя при температуре окружающего воздуха ( $20 \pm 5$ ) °С и относительной влажности не более 80 %.

Транспортировка СО может осуществляться любыми видами транспорта при температуре окружающего воздуха от минус 15 °С до плюс 40 °С при условии обеспечения сохранности упаковки СО, предохраняющей СО от механических повреждений, загрязнений, попадания влаги, света и контакта с агрессивными средами. Срок транспортировки не более 14 дней.

**Требования безопасности:** материал СО не токсичен. Техника безопасности и санитарно-гигиенические требования по ГОСТ 12.1.007-76, ГОСТ 12.1.005-88; взрывобезопасность по ГОСТ 12.1.010-76; пожаробезопасность по ГОСТ 12.1.004-91; электробезопасность по ГОСТ 12.1.019-2017. Другие требования безопасности при работе с СО соответствуют требованиям, указанным в соответствующих методиках измерений.

**Комплект поставки:** экземпляр СО с этикеткой и паспортом СО утвержденного типа, оформленными по ГОСТ Р 8.691-2010 «ГСИ. Стандартные образцы материалов (вещств). Содержание паспортов и этикеток».

Дата выпуска партии № 3 26.08.2025 г.

Срок действия утвержденного типа стандартного образца действителен до 13.02.2028 г.

Ответственный за выпуск СО:  
Зав. НУИЛ «Физико-химия угля»  
НИТУ МИСИС

 Эпштейн С.А.

Проректор по науке и инновациям  
НИТУ МИСИС

 Филонов М.Р.  
26 августа 2025 г.





Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
 ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
 «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
 УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»  
 (НИТУ МИСИС)

**ПАСПОРТ**  
**стандартного образца утвержденного типа**  
**ГСО 11484-2020**  
 партия № 6



**Наименование стандартного образца:** стандартный образец массовой доли общего фтора в угле каменном Кузнецкого бассейна (УК-1 СО МИСИС)

**Назначение:** установление и контроль стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений, аттестация методик измерений, контроль точности результатов измерений массовой доли общего фтора в углях, продуктах их обогащения, переработки и сжигания.

**Метрологические характеристики:**

Аттестуемая характеристика СО - массовая доля общего фтора (в расчете на материал, высушенный при 105 °С), мкг/г (ppm)

Аттестуемая характеристика	Аттестованное значение СО, мкг/г (ppm)	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО ( $P=0,95$ ), мкг/г (ppm)
Массовая доля общего фтора	<b>131,0</b>	<b>± 6</b>

**Срок годности экземпляра:** 1 год.

**Описание стандартного образца:** стандартный образец (далее – СО) изготовлен из угля каменного Кузнецкого бассейна в виде порошка с размерами частиц не более 0,2 мм, расфасованного по 40 г в герметично закрывающиеся полиэтиленовые банки с этикеткой.

**Методики (методы) измерений, примененные при установлении метрологических характеристик СО:** аттестованное значение СО установлено по аттестованной методике измерений методом сжигания в калориметрической бомбе с последующим определением в растворе с помощью ион-селективного электрода.

**Утверждение о прослеживаемости:**

- прослеживаемость аттестованного значения массовой доли общего фтора к единице величины «массовая доля» обеспечивается строгим соблюдением процедуры измерений по аттестованной методике измерений «Методика измерений массовой доли общего фтора в топливе твердом сжиганием в калориметрической бомбе с последующим определением в растворе с помощью ион-селективного электрода» (свидетельство об аттестации методики измерений №241.0209/RA.RU.311866/2019, выдано 28.10.2019 ФГУП «УНИИМ»), предусматривающей использование ГСО 7789-2000, который прослеживается к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019;

Ленинский проспект, д. 4, стр. 1, Москва, 119049  
 тел. +7 (495) 955-00-32  
 e-mail: [kancela@misis.ru](mailto:kancela@misis.ru), [misis.ru](mailto:misis.ru)

- прослеживаемость аттестованного значения к единицам величины (масса (кг), объем ( $m^3$ ), активность ионов (рХ)), обеспечивается посредством использования поверенных весов, мерных пипеток, колб и цилиндров, иономера через неразрывную цепь поверок в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений массы, утвержденной Приказом Росстандарта № 2818 от 29.12.2018, Государственной поверочной схемой для средств измерений массы и объема жидкости в потоке, объема жидкости и вместимости при статических измерениях, массового и объемного расходов жидкости, утвержденной Приказом Росстандарта № 256 от 07.02.2018, Государственной поверочной схемой для средств измерений электрохимическими методами ионного состава водных растворов (средств измерений рХ), утвержденной Приказом Росстандарта № 2840 от 29.11.2019, применяемых по методике измерений «Методика измерений массовой доли общего фтора в топливе твердом сжиганием в калориметрической бомбе с последующим определением в растворе с помощью ион-селективного электрода» (свидетельство об аттестации методики измерений №241.0209/RA.RU.311866/2019, выдано 28.10.2019 ФГУП «УНИИМ»).

### **Инструкция по применению**

#### Общие указания:

Перед вскрытием экземпляра СО проверяют целостность упаковки (отсутствие нарушений упаковки) путем внешнего осмотра.

Перед отбором навески материал СО тщательно перемешивают. Одновременно проводят измерения массовой доли влаги аналитической пробе по ГОСТ 33503-2015. После вскрытия банки и отбора навесок оставшаяся часть СО хранится в плотно закрытой банке и применяется в соответствии с паспортом СО в пределах действия его срока годности. Не допускается сыпать использованный материал СО в исходный флакон. После проведения измерений материал СО утилизируется в соответствии с требованиями, установленными в лаборатории.

Порядок применения СО для аттестации и контроля показателей точности методик измерений массовой доли общего фтора установлен в ГОСТ Р ИСО 5725-2002, РМГ 61-2010, РМГ 76-2014, для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики – РМГ 54-2002, Р 1323565.2.002-2022.

**Условия хранения и транспортирования:** СО должен храниться плотно закрытым в упаковке производителя при температуре окружающего воздуха ( $20 \pm 5$ ) °С и относительной влажности не более 80 %.

Транспортировка СО может осуществляться любыми видами транспорта при температуре окружающего воздуха от минус 15 °С до плюс 40 °С при условии обеспечения сохранности упаковки СО, предохраняющей СО от механических повреждений, загрязнений, попадания влаги, света и контакта с агрессивными средами. Срок транспортировки не более 14 дней.

**Требования безопасности:** материал СО не токсичен. Техника безопасности и санитарно-гигиенические требования по ГОСТ 12.1.007-76, ГОСТ 12.1.005-88; взрывобезопасность по ГОСТ 12.1.010-76; пожаробезопасность по ГОСТ 12.1.004-91; электробезопасность по ГОСТ 12.1.019-2017. Другие требования безопасности при работе с СО соответствуют требованиям, указанным в соответствующих методиках измерений.

**Комплект поставки:** экземпляр СО, паспорт.

**Дата выпуска партии № 6:** 03.03.2025.

**Срок действия утвержденного типа стандартного образца действителен до** 27.01.2030.

Ответственный за выпуск СО:  
Зав. НИИЛ «Физико-химии углей»  
НИТУ МИСИС

Проектор по науке и инновациям  
НИТУ МИСИС



Эпштейн С.А.

Филонов М.Р.  
«03» марта 2025 г.

## Приложение Д

### Справка о внедрении методики определения органического углерода в Стандарт по производственному контролю и управлению окислительными процессами га отвалах горных пород



Общество с ограниченной ответственностью «СУЭК-Хакасия»  
655162, Республика Хакасия, г. Черногорск, ул. Советская, д. 40  
тел.: +7 (39031) 5-58-70, +7 (39031) 5-58-69  
e-mail: Suek-Khakasiya@suek.ru

б/№ от 12.03.2026

Одним из ключевых показателей, который определяет безопасность размещения отходов недропользования или использования их для целей рекультивации, является содержание в породах органического углерода.

Органический углерод во вскрышных и вмещающих горных породах является источником потенциального самовозгорания пород. В связи с этим контроль содержания органического углерода в отходах недропользования позволяет заблаговременно планировать и реализовывать мероприятия, направленные на минимизацию рисков возникновения эндогенных пожаров.

В рамках диссертационной работы О.С. Гольнец «Методическое и метрологическое обеспечение определения фтора, ртути и органического углерода, для оценки качества и безопасности углей и отходов их добычи и переработки» была разработана и аттестована в установленном порядке «Методика измерений массовой доли органического углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива гравиметрическим методом» (далее - Методика). Использование Методики на разрезе «Черногорский» ООО «СУЭК-Хакасия» для определения органического углерода во вскрышных и вмещающих горных породах, образующихся при добыче углей, позволило обосновать ранжирование пород по склонности к самовозгоранию. Методика включена в Стандарт по производственному контролю и управлению окислительными процессами на отвалах горных пород разреза «Черногорский».

Главный эколог  
ООО «СУЭК-Хакасия»

Е.В. Маркова