Гр 5 ОПИ -20. Задание: записать конспект, составить план нахождения микроэлементов с углях.

Тема **: Определение микроэлементов в золах углей**

**Лекция.**

Микроэлементы содержатся в органической и минеральной частях углей. Однако

п

ромышленный интерес представляют элементы, связанные с органической массой углей.

Накопление микроэлементов в угольных пластах происходило, в основном, на

стадии торфообразования и раннего диагенеза и было обусловлено поглощением их из

вод, поступающих в торфяник или пласт.

Для определения содержания микроэлементов используют

полуколичественные и количественные спектральные, спектрофотометрические, радиометрические, активационные и атомноабсорбционные методы, причем выбор того или иного метода зависит от особенностей свойств определяемых элементов и целей исследования.

В большинстве случаев анализ проводится после разложения угля путем озоления,

спекания или сплавления. При озолении при температуре (815±15)°С легколетучие

элементы могут теряться: например, селен, рений и ртуть теряются полностью, молибден,

германий и ванадий

—

частично.

В связи с этим для определения микроэлементов угли следует озолять при (500±25)°С.

Для изучения микроэлементного состава углей наибольшее распространение получил

эмиссионный спектральный анализ, в основе которого лежит зависимость между

концентраци

ей элемента и интенсивностью спектральных линий, характерных для атомов

данного элемента.

Сущность метода заключается в испарении вещества, возбуждении свечения его

паров, разложении этого излучения в спектр и регистрации спектральных линий.

Эмиссионный

спектральный анализ обеспечивает возможность одновременного

определения нескольких элементов из небольшой навески (0,02

-

0,05 г) при высокой

чувствительности определения (в среднем

10

-

2

-

10

-

4

%).

Существуют множество вариантов эмиссионного спектрального анализа,

приспособленных к особенностям объектов исследования. Один из методов

количественного эмиссионного спектрального анализа был принят в качестве

стандартного для одновременного определения Be

, В, Mn, Ba, Cr, Ni, Со, Pb, Ga, V, Cu, Zn,

Mo, Y, La в золах и непосредственно в углях.

Стандартный метод определения микроэлементов в золах углей по ГОСТ 28974

—

91 заключается в озолении углей при 500º

C, смешивании золы с буфером (смесь SrCO3 и

графитового порошка), подготовке стандартных образцов и одновременной регистрации

спектров стандартных образцов и анализируемого вещества. Интенсивность линий

спектров оценивают с помощью микрофотометра, и на основании результатов анализа

стандартных образцов стро

ят калибровочный график, по которому затем определяют

концентрацию элемента в золе.

При определении микроэлементов непосредственно в углях (ГОСТ 2897491) в

качестве буфера используют смесь графитового порошка с элементарной серой или смесь

графитового порошка с оксидом кремния и углекислым натрием. В остальном методы

аналогичны.

Помимо стандартного эмиссионного спектрального метода определения малых

элементов, известны еще несколько химических и физико

-

химических методов анализа,

которые также были ста

ндартизованы как методы определения различных элементов. Это

методы определения калия и натрия, растворимых в разбавленной соляной кислоте, а

также германия, галлия, мышьяка и хлора.

Содержание хлора и мышьяка относят к показателям, которые, наряду с зольностью

и содержанием серы, характеризуют безопасность угольной

продукции.Германий.

Германий занимает особое место среди микроэлементов, так как

угольные месторождения являются основной сырьевой базой, обеспечивающей

промышленное производство германия

. Содержание германия в углях колеблется в

широких пределах (от 1

·

10,5 до 1%). В небольших количествах попутно с германием

может извлекаться галлий.

Германий в углях в основном связан с органической массой и находится частично в

виде германий органических соединений (солей или комплексов).

Для определения содержания германия в углях по ГОСТ 10175 75 «Угли бурые,

каменные, антрациты, углистые аргиллиты и алевролиты. Метод определения содержания

германия» используется фотоколориметрический метод, сущность к

оторого заключается в

следующем. Пробу угля озоляют при 550 -575º

C и свободном доступе воздуха. Зольный

остаток разлагают смесью азотной, фтористоводородной и ортофосфорной кислот.

Германий отделяют от мешающих определению элементов экстракцией

четыреххлористым углеродом в солянокислой среде или дистилляцией в присутствии

соляной кислоты. Четыреххлористый германий образует с фенилфлуороном окрашенный

комплекс, который колориметрируют на спектрофотометре при длине волны 530 нм.

Содержание германия определяют по калибровочному графику. Допускаемое расхождение

между результатами двух параллельных определений не должно превышать 15% от

среднего результата.

Галлий

. Для определения содержания галлия в углях используют

колориметрический метод, регламентированный в ГОСТ 12711 77 «Угли бурые,

каменные, антрацит и сланцы горючие.

Метод определения массовой доли галлия»,

сущность которого заключается в следующем. Пробу угля озоляют при (600±20)°С и

свободном доступе воздуха. Зольный остаток разлагают сплавлением с пиросуль

фатом калия при температуре 600º C. Сплав растворяют в соляной кислоте, ванализируемый

раствор добавляют треххлористый титан для отделения галлия от мешающих элементов.

Треххлористый галлий образует с родамином С соединение

—

хлоргаллат родамина С,

—

окрашенное в красно

-

фиолетовый цвет, которое экстрагируют смесью

толуола с

бутилацетатом и колориметрируют при длине волны 530

-

540 нм. Содержание галлия

определяют по калибровочному графику. Допускаемое расхождение между результатами

двух параллельных определений не должно превышать 10% от среднего результата.

Натрий

и калий

,

растворимые в разбавленной соляной кислоте.

Н

атрий и калий,

содержащиеся в золе топлив, относятся к макроэлементам, и их определение входит в

комплекс анализов по определению химического состава золы.

При изучении форм нахождения щелочных металло

в в углях было обнаружено, что

часть щелочных металлов входит в состав алюмосиликатов, а другая

—

в состав хлоридов,

гуматов и карбонатов, причем первая не

экстрагируется разбавленными растворами

соляной кислоты, а вторая

—

переходит в раствор при кипячении. Это свойство легло в

основу метода, регламентированного в действующем ГОСТ 28935 91 (ИСО 1952:1976)

«Топливо твердое. Метод определения натрия и калия, растворимых в разбавленной

соляной кислоте». Метод был разработан для целей энергетики, так как присутствие в углях хлоридов щелочных металлов затрудняет их сжигание. Поскольку содержание

«растворимых» натрия и калия в угле, определяемое стандартным методом, всегда менее

1%, эти элементы условно можно отнести к микроэлементам.

Сущность метода заключается в обработке топлива кипящим разбавленным (0,005

моль/дм3

) раствором соляной кислоты в течение 15 мин, отделении осадка фильтрованием

и определении в растворе натрия и калия пламенно фотометрическим методом. Пламенно

-

фотометрический метод основан на зависимости между концентрацией определяемого

элемента в растворе и интенсивностью его излучения при ионизации в пламени.