

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**AKMEŅOĢĻU KOPĒJĀ SĒRA SATURA
NOTEIKŠANAS METODES IZSTRĀDE UN
VALIDĀCIJA**

BAKALaura DARBS

Autore: **Anna Stepanova**

Studenta apliecības Nr.: as18203

Darba vadītājs: Dr. Chem., prof. Arturs Vīksna

RĪGA

2021

ANOTĀCIJA

Akmeņogļu kopējā sēra satura noteikšanas metodes izstrāde un validācija.

Stepanova A., zinātniskais vadītājs Dr. Chem., prof. Vīksna A. Bakalaura darbs, 51 lappuses, 8 attēli, 13 tabulas, 46 literatūras avoti, 9 pielikumi. Latviešu valodā.

Darba ietvaros tika izstrādāta akmeņogļu kopējā sēra satura noteikšanas metode, kas balstās uz atcelto ISO 351:1996 standartu ar dažām modifikācijām. Pieci akmeņogļu paraugi, no kuriem diviem ir zināms kopējais sēra saturs un trim nezināmiem, tika analizēti ar elementanalizatoru ar infrasarkano detektoru un izstrādāto titrēšanas metodi, lai pārbaudītu izstrādātas metodes rezultātu pareizību un precizitāti. Trīs sertificētie references materiāli tika analizēti ar izstrādāto titrēšanas metodi nedēļas laikā, lai noteikt izstrādātās metodes paplašināto nenoteiktību. Visiem analizējamiem paraugiem tika noteikts analītiskā mitruma saturs, lai pārrēķinātu kopējo sēra saturu uz akmeņogļu sausu stāvokli. Salīdzinot iegūtos rezultātus, tika izvērtēta izstrādātas metodes iespējamā izmantošana.

AKMEŅOGLES, SĒRS, KOPĒJĀ SĒRA SATURA NOTEIKŠANAS METODES,
ANALĪTISKAIS MITRUMS, SĒRA TITRĒŠANAS METODE, VALIDĀCIJA,
NENOTEIKTĪBA

ABSTRACT

Development and validation of a method for determination of total sulphur in coal.

Stepanova A., scientific supervisor Dr. Chem., prof. Vīksna A. Bachelor's thesis, 51 pages, 8 figures, 13 tables, 46 literature references, 9 appendices. In Latvian.

As part of the work, a new method for determination of total sulphur content in coal based on the annulled ISO 351:1996 standard with some modifications was developed. Five samples of coal, two of which have a known total sulphur content and three have unknown were analysed with an elemental analyser with infrared spectrometry detector and the titration method developed to check the precision and accuracy of the results of the developed method. Three certified reference materials were analysed with the titration method for one week to calculate a combined uncertainty of the developed method. The analytical moisture content was determined for all samples to recalculate the obtained total sulphur content to the dry state of coal. A comparison of the results resulted in an assessment of the possible use of the developed method.

COAL, SULPHUR, TOTAL SULPHUR DETERMINATION METHODS, ANALITYCAL MOISTURE, TITRATION METHOD OF SULPHUR, VALIDATION, UNCERTAINTY

SATURS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	6
IEVADS	7
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	9
1.1. Akmeņogles	9
1.2. Akmeņogļu analīze.....	10
1.3. Sēra saturs akmeņoglēs	11
1.4. Standartizētas kopējā sēra satura noteikšanas metodes.....	13
1.5. Alternatīvas sēra satura noteikšanas metodes	15
1.6. References materiāli.....	17
1.7. Verifikācija un validācija	18
1.8. Nenoteiktības.....	19
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	21
2.1. Izmantotie reaģenti un aparatūra	21
2.2. Šķīdumu pagatavošana.....	22
2.3. Paraugu raksturojums.....	22
2.4. Analītiskā mitruma satura noteikšana	26
2.5. Sēra satura noteikšana ar elementanalīzes metodi (IR detektora).....	27
2.7. Titrēšanas metodes nenoteiktību aprēķins	31
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	37
3.1 Kopējā sēra satura noteikšanas analīzes metožu izvērtējums	37
3.2. Analizējamo paraugu analītiskā mitruma saturs	38
3.3. Elementanalīzes metodes izvērtējums.....	40
3.4. Modificētas titrēšanas metodes izvērtējums.....	41
3.4. Iegūto rezultātu savstarpējais salīdzinājums	42
3.4. Titrēšanas metodes nenoteiktību novērtēšana	43
3.5. Tālākas izmantošanas iespējas	46
SECINĀJUMI.....	47

IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	48
PATEICĪBAS.....	52
PIELIKUMI	53
1. <i>pielikums</i> . Reaģentu drošības dati.....	53
2. <i>pielikums</i> . SOP 31 standartparauga pase.....	54
3. <i>pielikums</i> . CM 026 iekšējas kontroles materiāla izstrādāšanas izraksts	55
4. <i>pielikums</i> . CO-41 sertificētā references materiāla apliecinājums	56
5. <i>pielikums</i> . CO-41 sertificētā references materiāla pases 1. lappuse.....	57
6. <i>pielikums</i> . CO-42 sertificētā references materiāla apliecinājums	58
7. <i>pielikums</i> . CO-42 sertificētā references materiāla pases 1. lappuse.....	59
8. <i>pielikums</i> . CO-43 sertificētā references materiāla apliecinājums	60
9. <i>pielikums</i> . CO-43 sertificētā references materiāla pases 1. lappuse.....	61

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

AS – Austrālijas Standarti

ASTM – Amerikas Testēšanas un materiālu biedrības

BIPM – Starptautiskais svaru un mēru birojs (Bureau International des Poids et Mesures)

BS – Lielbritānijas Standarti

EDXRF – Enerģijas dispersīvā rentgenstaru fluorescences spektrometrija

GUM – Norādījumi nenoteiktības izteikšanai mērījumos (Guide to the expression of uncertainty in measurement)

ICP-MS – Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija

ICP-OES – Induktīvi saistītās plazmas optiskās emisijas spektrometrija

IEC – Starptautiskā elektrotehniskā komisija

IFCC – Starptautiskā klīniskās ķīmijas un laboratorijas medicīnas federācija

ILAC – Starptautiskā laboratoriju akreditācijas kooperācija

IR detektors – Infrasarkanā starojuma detektors

ISO – Starptautiskā Standartizācijas Organizācija

IUPAC – Starptautiskā teorētiskās un praktiskās ķīmijas savienība

IUPAP – Starptautiskā tīras un lietišķās fizikas savienība

JCGM – Apvienotā metroloģijas vadlīniju komiteja (Joint Committee for Guides in Metrology)

OECD – Ekonomiskās sadarbības un attīstības organizācija

OIML – Starptautiskā reglamentētās metroloģijas organizācija

TXRF – Pilnīgas atstarošanas rentgenfluorescences spektrometrija

WDXRF – Viļņa garuma dispersīvā rentgenfluorescences spektrometrija

XRF – Rentgenfluorescences spektrometrija

IEVADS

Pateicoties Latvijas ģeogrāfiskajām stāvoklim, viena no valstī attīstītām nozarēm ir kravu tranzīta pārvadājumi. Pēc Rīgas brīvostas, kā lielākas Latvijas ostas, un SIA "LDz Cargo", kā lielākā dzelzceļa kravu pārvadātāja, publicētās informācijas, izplatītākais kravu veids ir akmeņogles. 2019. gadā ar dzelzceļa transportu tika pārvadāti 17,5 miljoni akmeņogļu tonnu un ar jūras transportu vēl 10,4 miljoni akmeņogļu tonnu.^{1,2} Veicot kravu pārvadājumus, rodas nepieciešamība pēc to kvalitātes kontroles, kuru veic speciālas testēšanas laboratorijas.

Akmeņogles ir viegli uzliesmojoši, nogulsnēti, organiskie ieži, kas galvenokārt sastāv no oglekļa, ūdeņraža, skābekļa un sēra. Tas veidojas no augu valsts pārstāvjiem, kas ir sacietējušies starp citiem iežu slāņiem un ko miljonu gadu laikā mainījusi spiediena un siltuma kombinētā ietekme, veidojot akmeņogļu šuves.

Kopējā sēra saturs ir viens no svarīgiem akmeņogļu raksturojuma parametriem. Akmeņogļu kopējais sēra saturs svārstās no 0,2 % līdz 10 % un ir atkarīgs no iespējamās jūras ūdens klātbūtni akmeņogļu formēšanas procesā. Sērs ir nevēlama akmeņogļu sastāvdaļa, jo akmeņogļu sadedzināšanas procesā no tā veidotie sēra oksīdi ir uzskatami par galveno skābju lietu iemeslu, kā arī tie veicina metālu koroziju un samazina akmeņogļu sadedzināšanas siltumu.

Kvalitātes kontroles laboratorijas pārsvarā izmanto vienu metodi kopējā sēra satura noteikšanai, kura bieži balstās uz dārgo iekārtu iegādi, kas var salūzt, un remonta laikā paraugu kontrole būs apturēta. Metode, kura balstītos uz klasiskās analītiskās ķīmijas pamatprincipiem, varētu dod precīzus un atkārtojamus rezultātus, izmantojot lētāku aparatūru un vienkāršāku kalibrēšanas sistēmu. Validējot šo metodi kā "in-house" primāro metodi, testēšanas laboratorijai būs papildus iespēja salīdzināt eksistējošās un jauno metožu patiesumu.

Darba mērķis: izstrādāt un validēt akmeņogļu kopējā sēra satura noteikšanas metodi laboratorijas kvalitātes kontroles vajadzībām.

Darba uzdevumi:

1. Veikt akmeņogļu kopējā sēra satura noteikšanas metožu savstarpējo analīzi;
2. Izstrādāt alternatīvo akmeņogļu kopējā sēra satura noteikšanas metodi;
3. Analizēt dažus akmeņogļu paraugus ar kvalitātes kontroles laboratorijas pieejamo standartizēto metodi un izstrādāto;

4. Analizēt dažus sertificētos references materiālus ilgāka perioda ietvaros ar izstrādāto metodi;
5. Noteikt visu analizējamo paraugu analītiskā mitruma saturu un pārrēķināt iegūtus kopējā sēra satura noteikšanas rezultātus uz akmeņogļu sauso masu;
6. Apstrādāt eksperimentāli iegūtos rezultātus un salīdzināt tos savā starpā;
7. Noteikt izstrādātās metodes paplašināto nenoteiktību pēc “Nordtest” pieejas;
8. Izvērtēt izstrādātās metodes priekšrocības un trūkumus, un tālākas izmantošanas iespējas.

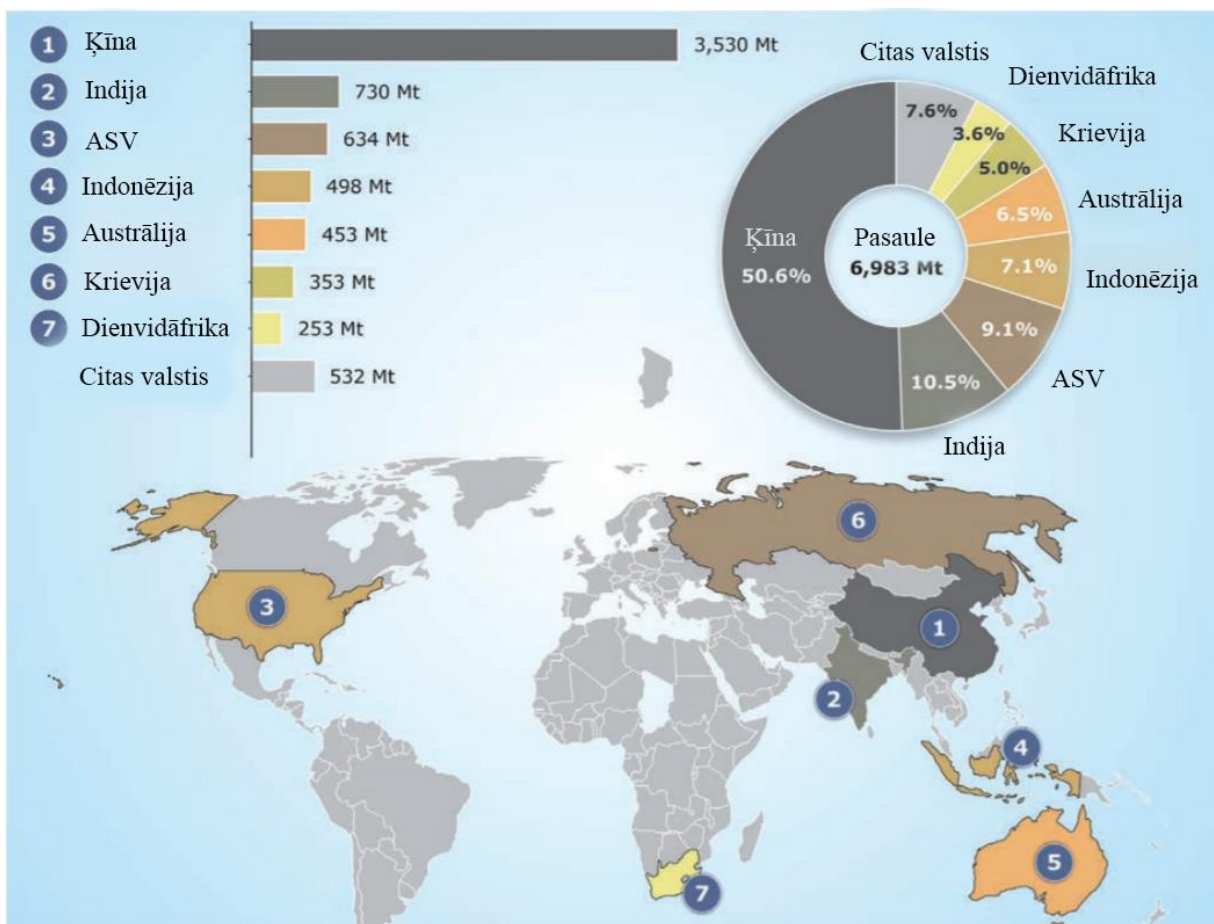
1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Akmeņogles

Akmeņogles ir organiskas nogulsnes, kas satur mainīgo daudzumu oglekļa, ūdeņraža, slāpekļa un sēra, kā arī nelielu daudzumu citu elementu, ieskaitot minerālvielas, kuru daudzums svārstās plašā intervālā: no 1-2 % līdz 50 %.^{3,4} Tas ir ciets, trausls, viegli uzliesmojošs, ogļains akmens, kas veidojas, sadaloties un mainot veģetāciju saspiešanas, temperatūras un spiediena ietekmē, un to krāsa atšķiras no brūnas līdz melnai. Akmeņogļu veģetatīvo izejvielu avots ir dažādas senās augu formas, kā arī senie koksnes prekursori. Augu izejvielas, kas galu galā veidoja akmeņogles, tika noglabāti kā beigti un sabrukuši ogļaini materiāli, kas tika sablīvēti, sacietējuši, ķīmiski pārveidoti un fizikāli izmainīti ar pārklājošo nogulumu spiedienu (dažos gadījumos kopā ar karstumu) ģeoloģiskajā laikā. Kad augi gāja bojā, biomasa tika nogulsnēta anaerobā ūdens vidē, kur zems skābekļa līmenis neļāva biomasai reducēties un atbrīvot oglekļa dioksīdu. Pierādījumus par augu veidu dažādību, kas veicināja oglekļa nogulsnes, dažkārt var atrast akmeņoglēs kā fosilos nospiedumus, kā arī slānekļa un smilšakmens nogulumus, kas atrodas ogļu nogulumos.⁴

Akmeņogļu nogulumus (akmeņogļu gultnes, akmeņogļu šuves) var būt no dažiem centimetriem līdz simtiem metru biezās un ir sastopamas visos ģeoloģiskajos periodos, sākot no Silūra līdz Kvaternāram, bet agrākās komerciāli nozīmīgās akmeņogles ir sastopamas Misisipi laikmetā. Akmeņogles parasti veidojas vai nu tekošā ūdens vidē, vai baseinā, kas ir atvērts jūras ielaušanās gadījumiem un sastāv no vairāk nekā 50 % pēc masas daļas (parasti vairāk nekā 70 % pēc tilpuma) oglekļa materiāla (organisks materiāls, kas satur oglekli, ūdeņradi un citus elementus, kā arī iekšējo mitrumu, kas ir mitrums, kas rodas akmeņogļu iekšienē).⁴

Akmeņogles galvenokārt tiek izmantotas elektroenerģijas un komerciālas siltuma ražošanai. 2013. gadā visā pasaulē šim nolūkam tiek izmantoti 68,0 % ogļu un OECD valstīs, starp kurām arī ir Latvija, šis procents ir pieaudzis līdz 83,5 %.⁵ Pēc 2018. gada datiem lielākais akmeņogļu ražotājs ir Ķīna, kas gada laikā ieguva vairāk par 3,5 megatonnām fosilās degvielas (1.1. att.). Tomēr lielākie akmeņogļu eksportētāji ir Indonēzija (30,4 % no kopējā importētā apjoma), Austrālija (27,4 %) un Krievija (14,1 %).⁶



1.1. att. 2018. gada lielākie akmeņogļu ražotāji⁶

1.2. Akmeņogļu analīze

Komerčiāli akmeņogļu atradnes vērtību mēra ne tikai pēc atradnes daudzuma, bet vēl svarīgāk - pēc tās kvalitātes, tās raksturīgām īpašībām. Tieši šīs raksturīgas īpašības nosaka akmeņogļu veiktspēju no ieguves līdz sagatavošanai, līdz gala pielietojumam, un nosaka akmeņogļu atradnes patieso vērtību.⁷

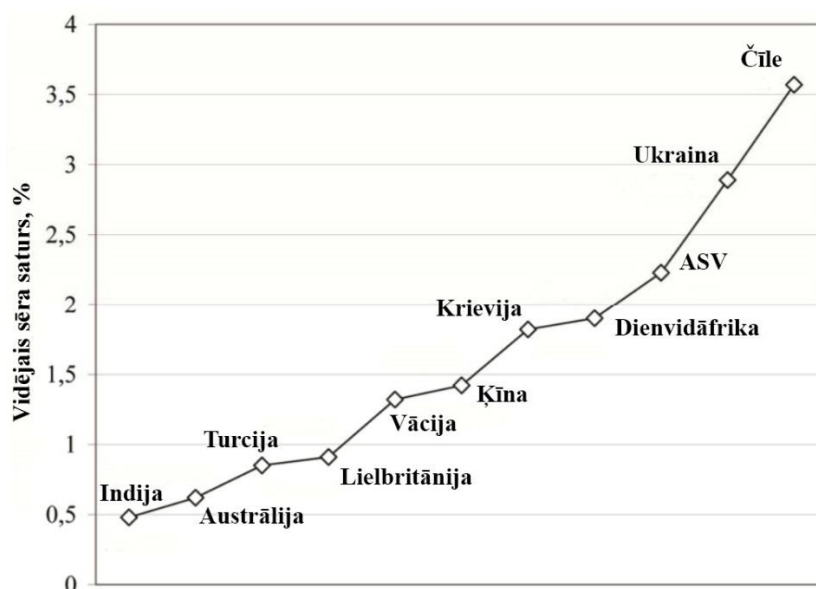
Akmeņogles kā analizējamo paraugu var raksturot kā neviendabīgu maisījumu ar sarežģītu un nepastāvīgu sastāvu, jo tām ir tendence oksidēties, nepastāvīgs mitruma saturs un citas īpatnības.³ Akmeņogļu kvalitātes novērtēšanas metodēs tiek izmantoti starptautiskie un nacionālie standarti. Plašāk izmantotie standarti ir Starptautiskā Standartizācijas organizācijas (ISO) standarti, Amerikas Testēšanas un materiālu biedrības (ASTM) standarti, Lielbritānijas (BS) vai Austrālijas (AS) standarti, kā arī citas standartu organizācijas. Šie standarti ir izstrādāti pēc vienprātības un apstiprināti atzītās struktūrās, un tie paredz noteikumus, vadlīnijas un procedūras rezultātu iegūšanai un ogļu raksturošanai. Akmeņogļu testēšana un analīze ir akmeņogļu izvērtējuma pamats attiecībā uz izmantošanu, ietekmi uz vidi un to vērtību.⁷

Vissvarīgākais solis visā akmeņogļu izvērtēšanas procesā ir nodrošināt, lai testēšanai un analīzei tiktu iegūts reprezentatīvs paraugs.⁴ Šī koncepcija nozīmē, ka parauga īpašībām pareizi jāatspoguļo visa kurināma, no kuras ņem paraugu, īpašības. Tas ir īpaši svarīgi, jo tiek pārbaudīti daudzi tūkstoši tonnu akmeņogļu un analizējamā parauga masa, piemēram, lai noteiktu pelnu, sēra, oglekļa un citu sastāvdaļu saturu, ir līdz 1 gramam. Saskaņā ar šo analizējamo paraugu iegūtajiem rezultātiem tiek vērtēts visas fosilā kurināma masas sastāvs un īpašības.³ Neatkarīgi no tā, kāds starptautiskais standarts tiek piemērots akmeņogļu testēšanai, kopumā izvērtējumam vajadzētu radīt ļoti līdzīgus rezultātus.⁴ Par analītisko paraugu dēvē paredzētu analīzēm apstrādātu līdz daļiņu izmēriem <0,2 mm reprezentatīvu parauga daļu, kas sastāv no apvienotiem noteikta daudzuma punktveida paraugiem, kuri paņemti no visas akmeņogļu partijas, un kura raksturo tās vidējās īpašības.^{3,8}

Veicamo testu izvēle ir atkarīga no pasūtītāja mērķa, tomēr tipiski akmeņogļu novērtēšanas parametri ietver kopējā mitruma, gaistošo savienojumu, pelnu, kopējā sēra, oglekļa, ūdeņraža un slāpekļa saturu noteikšanu.⁷

1.3. Sēra saturs akmeņoglēs

Sērs ir svarīgs raksturparametrs akmeņogļu izmantošanā, un tāpēc ir daudz publicētu darbu, kas saistīti ar sēra satura noteikšanas metožu izstrādi, lai uzlabotu šo metožu efektivitāti, kā arī uzlabotu sēra noteikšanas precizitāti. Sēra saturs dažādos akmeņogļu zīmolos ir diezgan mainīgs, parasti robežās no 0,2–10 % pēc masas - tas ietver gan neorganisko, gan organisko sēru.^{3,4} Sēra rašanās akmeņoglēs ir saistīta ar nogulsnešanās procesu akmeņogļu slāņu veidošanās laikā.⁷ Sēra ģeoķīmiju akmeņoglēs lielā mērā kontrolē nogulumu vide kūdras uzkrāšanās laikā, kā arī ģeoloģiskie apstākļi pēc kūdras veidošanās. Zema sēra satura akmeņoglēs kūdra uzkrājas tālu no jūras, un to nekad neietekmēja ar sulfātiem bagāts jūras ūdens: šī gadījumā sērs galvenokārt tika iegūts no bojāgājušo augu sastāvdaļām. Augsta sēra satura akmeņogļu gadījumā galvenais sēra avots ir jūras ūdens.⁹ Vidējais sēra saturs dažādās valstīs, kuru teritorijās ir plašākas akmeņogļu raktuves, ir attēlots *1.2. attēlā*. Sēra saturs dažādās akmeņogļu raktuvēs ir attēlots *1.1. tabulā*.



1.2. att. Vidējais sēra saturs dažādu valstu akmeņogļu raktuvēs¹⁰

1.1. tabula

Sēra saturs dažādās akmeņogļu raktuvēs

Raktuves nosaukums	Valsts	Sēra saturs, %	Literatūras avots
Illinoisa baseins	ASV	>3	9
Vuda ogļu lauks	Mongolija, Ķīna	0,8-3,5	9
Doņeckas baseins	Ukraina, Krievija	0,6-4	11
Kutai baseins	Indonēzija	<1	12
Irkutskas baseins	Krievija	<1	13
Kuzņeckas baseins	Krievija	0,3-1,1	14
Rūras baseins	Vācija	0,4-5	15

Sērs parasti ir atrodams akmeņoglēs trīs dažādās formās: neorganiskajos sulfīdos, tādos kā pirīts (FeS_2), neorganiskajos sulfātos, kas ir saistīti ar minerālvielām, un kā organiskais sērs organiskās matricas sastāvā. Brīvais sērs akmeņogļu sastāvā kā tāds nav sastopams nozīmīgā mērā.^{4,16} Organiskā sēra daudzums parasti ir zem 3 % pēc masas daļas no sēra satura akmeņoglēs, lai gan ir reģistrēti ārkārtīgi lieli sēra daudzumi (līdz 11 %). Sulfāti (galvenokārt kalcija sulfāts CaSO_4 un dzelzs(II) sulfāts FeSO_4) reti pārsniedz 0,1 %, izņemot stipri oksidētos ogļu paraugos vai ilgi izturētos gaisā un pakļāvušos atmosfēras ietekmēm. Pirītu un markazītu (divas dzelzs(II) sulfīdu FeS_2 kristāliskās formas) ir grūti atšķirt vienu no otra, un tos bieži apzīmē vienkārši kā pirītus.⁴ Starp sēru saturošām organiskām vielām, kas izdalītas no

akmeņoglēm, tika atrasti merkaptāni, tioēteri, tiofenoli un cikliskie sēra savienojumi - tiofēna atvasinājumi.³

Sērs ir nevēlams akmeņogļu piemaisījums, neatkarīgi no to izmantošanas nolūka. Sērs palielina akmeņogļu patēriņu, samazinot no kurināmā izdalīto siltumu, un pagarina tērauda izgatavošanas laiku metalurģijā, kā arī izraisa metālu koroziju. Kad akmeņogles sadedzina elektrostacijās vai krāsnīs, rodas sēra oksīdi, piemēram, sēra dioksīds (SO₂). Sēra oksīdi ir vispazīstamākie gaisa piesārņotāji, kas, reaģējot ar ūdeni, ir galvenie skābu lietu avoti.^{3,4,9}

1.4. Standartizētas kopējā sēra satura noteikšanas metodes

Pastāv dažādas kopējā sēra satura akmeņoglēs noteikšanas metodes, starp kurām ir gan klasiskās gravimetriskas metodes, gan arī mūsdienu instrumentālās analīzes metodes. Lielāku daļu metožu pamatā ir sēra oksidēšana līdz oksīdiem un to tālāka kvantitatīva noteikšana. Tā kā kopējā sēra saturs akmeņoglēs ir absolūtā vērtība, analīzes metožu izvēle balstās uz rezultātu pareizību un precizitāti, izmantojot references materiālus.³ Trīs sēra noteikšanai visplašāk izmantotās analīzes metodes ir Eška metode, kalorimetriskās bumbas skalošanas metode, kā arī elementanalīzes metode, sadedzinot augstā temperatūrā, no kurām ar aktīviem standartiem ir reglamentētas divas – Eška un elementanalīzes metodes.^{4,16-18} Mazāk populāra, bet arī ar standartu reglamentēta kopējā sēra satura noteikšanas metode ir kulonometriskā titrēšanas metode.¹⁹

Eška metode. Tālajā 1874. gadā ierosinātā klasiskā Eška metode, kura ir kļuvusi par visizplatītāko pasaulē, līdz šim nav zaudējusi savu nozīmi un tiek atzīta šķīrējtiesā.³ Šī metode ir reglamentēta ISO 334:2020 standartā.¹⁷ Analīzes gaitā analizējamais paraugs tiek sakausēts ar magnija oksīda (MgO) un bezūdens nātrija karbonāta (Na₂CO₃) maisījumu, ko sauc par Eška maisījumu, 800 °C temperatūrā oksidējošā atmosfērā. Izveidojušos nātrija un magnija sulfātus šķīdina karstā ūdenī vai sālsskābē (HCl). Maisījumam pievieno bārija hlorīdu (BaCl₂) un kvantitatīvi nosaka sēra saturu pēc bārija sulfāta masas.^{3,4,17}



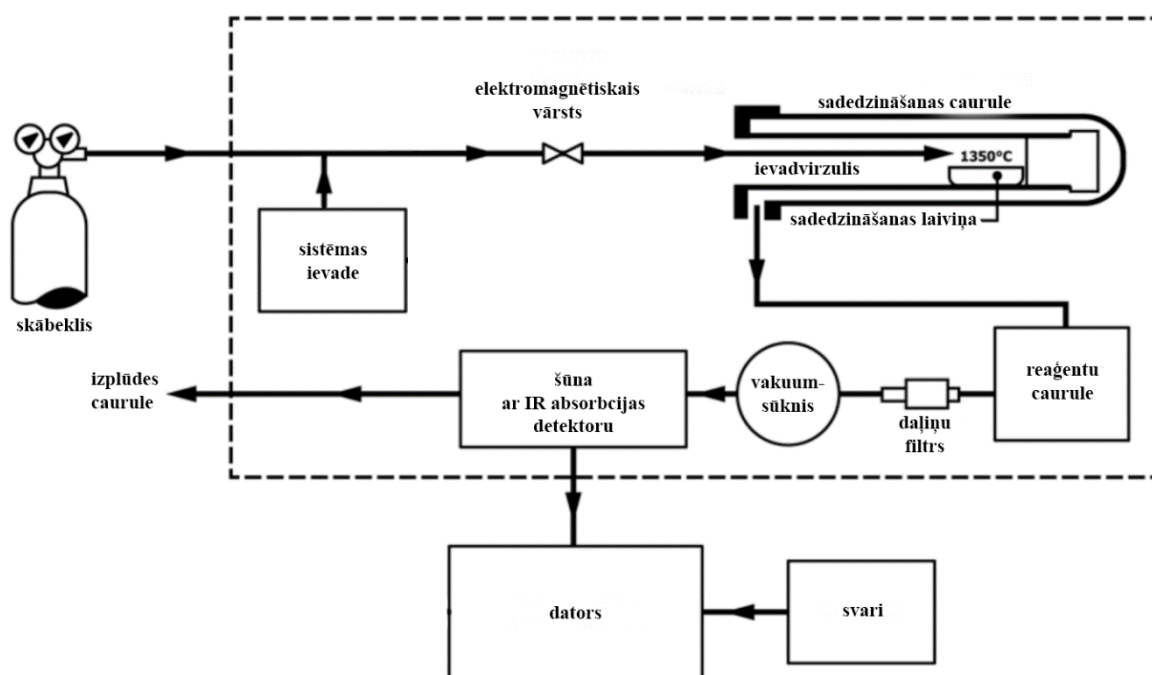
Kalorimetriskās bumbas skalošanas metode (bomb washing method). Kalorimetriskās bumbas skalošanas metodē sēru nosaka ūdenī pēc īpatnēja sadegšanas siltuma noteikšanas (ASTM D2015-00, ASTM D3286-96, šie standarti ir atcelti, bet joprojām tiek izmantoti daudzās laboratorijās). Pēc atvēršanas kalorimetriskās bumbas iekšpusi uzmanīgi vairākkārt noskalo un skalošanas ūdeni pēc visām reizēm savāc. Pēc titrēšanas ar standartizēto bāzes

šķīdumu, lai noteiktu skābes korekciju sildīšanas vērtībai, šķīdumu karsē un apstrādā ar amonija hidroksīdu (NH₄OH), lai dzelzs jonus nogulsnētu kā dzelzs hidroksīdu (Fe(OH)₃).



Pēc filtrēšanas un karsēšanas sēru sulfātu formā nogulsnē ar bārija hlorīdu (BaCl₂) un nosaka gravimetriski, tāpat kā Eška metodē.^{4,20}

Elementanalīzes metode, sadedzinot augstā temperatūrā (infrasarkana (IR) detektora metode). Sēra noteikšanas ar elementanalīzes metodi eksperimenta gaitā akmeņogļu paraugs tiek sadedzināts skābekļa plūsmā cauruļveida krāsnī temperatūrā, kas ir lielākā par 1350 °C. Ja sadegšana ir veikta temperatūrā virs 1350 °C, sērs un sēra savienojumi analizējamā paraugā sadalās un oksidējās gandrīz pilnībā līdz gāzveida sēra dioksīdam. Pēc parauga sadedzināšanas cietas daļiņas un ūdens tvaiks ir aizturēts no gāzes plūsmas ar vati un magnija perchlorātu (Mg(ClO₄)₂). Gāzu plūsma tad tiek laistīta caur šūnu, kurā sēra dioksīda saturs ir nomērīts precīzā viļņa garumā ar infrasarkanās absorbcijas detektoru, savienotu ar mikroprocesu. Mērinstrumentu kalibrē ar references materiāliem pirms analīzes. Procentuālo sēra saturu analizējamā paraugā izrēķina no metodes kalibrēšanas taisnes.^{3,4,16,18}



1.3. att. Iekārta sēra satura noteikšanai ar IR detektoru¹⁸

Kulonometriskās titrēšanas metode. Kulonometriskās titrēšanas metodē analizējamā parauga iesvaru pārklāj ar volframa trioksīda (WO₃) slāni, sadedzina 1150 °C temperatūrā attīrīta gaisa plūsmā. Izveidotie sēra oksīdi izšķīst elektrolīta šķīdumā, kuru sastāvā ir ledus

etiķskābes, kālija jodīds, kālija bromīds un dejonizēts ūdens. Sēra dioksīdus titrē ar jodu un bromu, kas izdalās kālija jodīda un kālija bromīda šķīduma elektrolīzes laikā. Elektrolīzes laikā patērētais elektroenerģijas daudzums tiek integrēts un tiek izmantots sēra dioksīda satura aprēķināšanai. Iekārtu kalibrē, izmantojot sertificētos references materiālus. Kopējā sēra procentuālo daudzumu paraugā aprēķina saskaņā ar iekārtas kalibrēšanu un iegūtiem rezultātiem.¹⁹

1.5. Alternatīvas sēra satura noteikšanas metodes

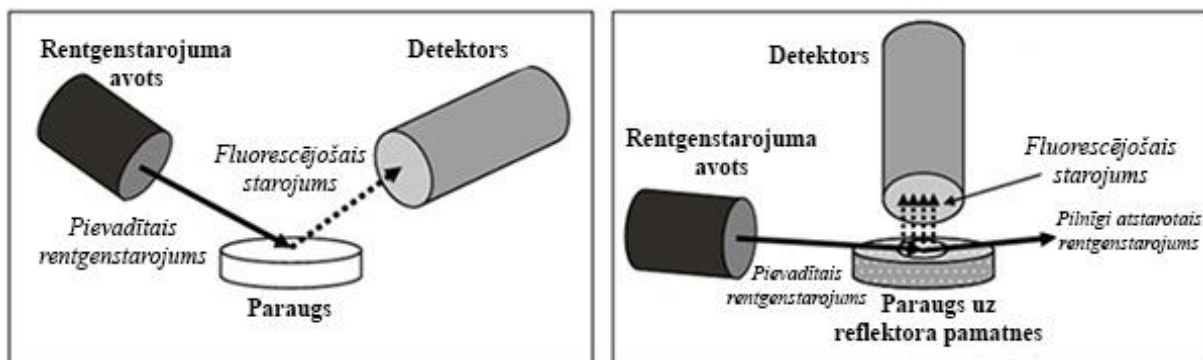
Titrešanas metode. Titrešanas metode agrāk bija reglamentēta ar standartu ISO 351:1996, bet šis standarts tika atcelts 2013. gadā. Titrešanas metode atšķiras no reglamentētas augstas temperatūras sadedzināšanas metodes ar to, ka izdalītais sēra dioksīds pēc analizējama parauga sadedzināšanas cauruļveida krāsnī 1350 °C temperatūrā tiek uztverts ūdeņraža peroksīda (H₂O₂) šķīdumā kopā ar izdalītiem hlora oksīdiem. Sēra un hlora saturu nosaka titrimetriski sērskābes un sālsskābes veidā. Ja hlora saturs paraugā ir augstāks par 0,1 %, tad rezultātu pārrēķina, ņemot vērā hlora saturu analizējamā paraugā.^{4,21}

Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrijas (ICP-MS) metode. ICP-MS noteikšanas metode balstās uz analizējamā parauga sadedzināšanu, mineralizāciju, izsmidzināšanu augstā temperatūrā un ietilpstošo atomu un molekulu jonizāciju. Pēc jonizēto atomu un molekulu masas un lādiņa attiecībās tie tiek noteikti kvalitatīvi un kvantitatīvi. Sēram ir 4 stabili izotopi ar nominālo masu 32, 33, 34 un 36 atomvienību un relatīvām izotopu izplatībām 94,99 %, 0,75 %, 4,25 % un 0,01 % attiecīgi.^{22,23} Sēra satura noteikšana ar ICP-MS cieš no augstā jonizācijas potenciāla, kas ir aptuveni vienāds ar 10,36 eV, un tieši ietekmē metodes jutību, kā arī no citu atomu, tādu ka ¹⁶O₂⁺, ¹⁶O₂H⁺, ¹⁶O₂¹⁸O⁺ un ³⁶Ar⁺, radītiem poliatomu traucējumiem.²⁴ Tā kā sēra detektēšanas robeža ar ICP-MS ir augsta, šī metode nav piemērotā paraugu analīzei rūpnieciskajos mērogos.²³

Induktīvi saistītās plazmas optiskās emisijas spektrometrija (ICP-OES) metode. ICP-OES metode neatšķiras no ICP-MS metodes parauga sagatavošanas ziņā, jo arī prasa ogles parauga pārvēršanu šķīdumā. Analizējamais paraugs tiek mineralizēts ar lielo daudzumu koncentrētās slāpekļskābes, ūdeņraža peroksīda, fluorūdeņražskābes vai perhlorskābes maisījuma, vai arī tiek sagrauts mikroviļņu starojumā kopā ar koncentrēto slāpekļskābi un sālsskābi, un vēlāk tiek izsmidzināts augstā temperatūrā, kur notiek atomu jonizācija.^{25,26} Tomēr pēdējos gados parādās pētījumi, kuros analizējamo paraugu mineralizācijas vietā elektrotermāli sadedzina grafīta krāsnī, tādējādi veicot parauga molekulu un atomu pārvēršanu tvaikā.^{25,27,28} Pēc parauga esošo molekulu un atomu jonizācijas, analizējamo elementu saturs

kvalitatīvi un kvantitatīvi tiek noteikts pēc izstarota elektromagnētisko emisiju intensitātes noteiktajā, tieši šim elementam raksturīgā, viļņa garumā. ICP-OES metodes trūkumi ir līdzīgi ICP-MS metodei: augsts jonizācijas potenciāls, matricas izraisīti traucējumi; tādēļ šī metode arī netiek izmantota sēra satura noteikšanai industriālās kvalitātes analīzes laboratorijās.^{25,28}

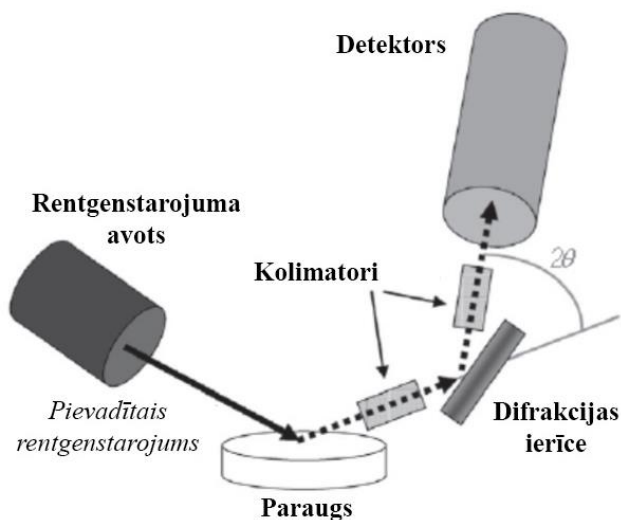
Rentgenfluorescences spektrometrijas (XRF) metode. Rentgenfluorescences spektrometrijas (XRF) metode ir paraugu nesagraujošā analītiskā metode, kura tiek plaši izmantota daudzās nozarēs procesu kontrolē, un var tikt piemērota akmeņogļu analīzē.²⁹ Rentgenfluorescences spektrometrijas metodes galvenā priekšrocība ir minimālā parauga sagatavošana salīdzinājumā ar pārējām aprakstītām metodēm. Akmeņogļu paraugu nepieciešams tikai sasmalcināt un izžāvēt.³⁰ Kad elementi, tostarp arī sērs, analizējamā paraugā tiek pakļauti rentgenstaru avotam, un paraugs izstaro katram elementam raksturīgus fluorescējošos rentgenstarpus, ko reģistrē detektors. Izplatītākie ir enerģijas (EDXRF) un viļņa garuma (WDXRF) dispersās rentgenfluorescences spektrometrijas instrumentu tipi. EDXRF tipā fluorescējošos rentgenstarpus reģistrēšanā izmanto detektora un daudzkanālu analizatora kombināciju, lai vienlaicīgi savāktu visu no parauga izstaroto starojumu un atdalītu dažādu elementu enerģijas. EDXRF tipa paveids ir pilnīgas atstarošanas rentgenfluorescences spektrometrija (TXRF), tie atšķiras ar leņķi starp krītošo un atstaroto rentgenstaru kūli. EDXRF metodē šis leņķis ir 45 °, bet TXRF metodē tam jābūt mazākam par 0,1 ° (1.4. att.). TXRF metodei ir mazāka detektēšanas robeža, tādējādi tā tiek izmantota piemaisījumu analīzē.^{31–33}



1.4. att. EDXRF (pa kreisi) un TXRF (pa labi) metožu instrumentālās uzbūves³¹

Viļņa garuma dispersās rentgenfluorescences sistēmā (WDXRF) fotonus atdala ar difrakcijas palīdzību pirms to noteikšanas. WDXRF instrumentu uzbūve balstās uz rentgenstaru avota izmantošanu, kas apstaro paraugu, un pēc tam daļa parauga atstarota fluorescējošā starojuma tiek nodota caur difrakcijas ierīces (monohromatora vai kristāla) virsmu, pēc kuras rentgenstari ar noteiktu viļņu garumu tiek atdalīti, lai detektors varētu izmērīt to intensitāti. Detektors ir kustīgs, tādējādi mainot to novietošanās leņķi, var izmērīt rentgenstaru intensitāti

ar dažādiem viļņa garumiem, tādējādi nosakot dažādu elementu saturu.^{34,35} WDXRF spektrometrijas metodes instrumentālā uzbūve ir attēlota 1.5. attēlā. WDXRF metodi izmanto, lai noteikt dažu minerālelementu saturu akmeņogļu pelnos, tai skaitā arī sēra saturu. Analīzei ir nepieciešams vakuums vai arī inerta gāze mērīšanas šūnā.³⁶



1.5. att. WDXRF metodes instrumentālā uzbūve³⁴

1.6. References materiāli

References materiālus un sertificētos references materiālus plaši izmanto mēraparātu kalibrēšanai, mērīšanas procedūru novērtēšanai un mērījumu un laboratoriju iekšējai vai ārējai kvalitātes kontrolei. Starptautiskā Standartizācijas Organizācija (ISO) definē references materiālu kā “materiālu vai vielu, kuras viena vai vairākas īpašības ir pietiekami labi noteiktas, lai tās izmantotu aparāta kalibrēšanai, mērīšanas metodes novērtēšanai vai citu materiālu īpašību piešķiršanai”. References materiāliem un sertificētiem references materiāliem ir arvien nozīmīgāka loma nacionālajos un starptautiskajos standartizācijas pasākumos un laboratoriju akreditācijā.³⁷ Metodes apstiprināšanas vissvarīgākais aspekts ir tas, ka izmantotajam materiālam jābūt vismaz tikpat grūti analizējamam kā regulāri analizējamiem paraugiem. Šī reprezentativitātes prasība vairumā gadījumu nozīmē, ka starp references materiālu un paraugu jābūt pēc iespējas lielākai līdzībai:

- matricas sastāvā;
- izmērītās vielas un to koncentrācijas līmenī;
- analītu saistīšanās veidā;
- iespējamajos piemaisījumos;
- materiāla fiziskajā stāvoklī.

Sertificētie references materiāli ir ļoti augstas pievienotās vērtības produkti. To izgatavošana un sertificēšana ir ļoti dārga, tāpēc šos materiālus nevajadzētu izmantot ikdienas kvalitātes kontrolei vai ārējai kvalitātes nodrošināšanai (starplaboratoriju pētījumos). Lai apmierinātu vajadzības, kas saistītas ar šiem lietojumiem, var sagatavot nesertificētus references vai iekšējas kontroles materiālus, saistot tos ar vienu vai vairākiem sertificētiem materiāliem kā līdzekli, lai izvērtētu tā dēvētajiem “sekundārajiem” materiāliem piešķirto vērtību precizitāti.³⁸

1.7. Verifikācija un validācija

Pēc ISO 9000:2015 Starptautiskās Standartizācijas Organizācijas standarta termins “validācija” nozīmē “apstiprinājumu, sniedzot objektīvus pierādījumus, ka ir izpildītas nepieciešamas prasības attiecībā uz konkrēto pielietojumu”.³⁹ Metodes validācija sniedz pierādījumu tam, ka metode ir piemērota paredzētajam lietojumam un ka tā atbilst nepieciešamajām kvalitātes prasībām. Starptautiskais analītisko laboratoriju standarts “EN ISO/IEC 17025:2017 - Testēšanas un kalibrēšanas laboratoriju kompetences vispārīgās prasības” nosaka ka metodēm, kuras ir apstiprinātas ar standartu un kuras tiek ieviestas bez izmaiņām, ir jābūt pārbaudītām uz precizitāti un patiesumu, šī procedūra saucās “verifikācija”; un metodēm, kuras nav apstiprinājis standarts, ir jāapstiprina tādā mērā, lai tas atbilstu attiecīgā lietojuma prasībām (precizitāte, patiesums, mērījumu nenoteiktība, analītiskais specifiskums, analītiskā jutība, noteikšanas robeža, kvantitatīvās noteikšanas robeža, diagnostiskā jutība un diagnostiskā specifika), jāveic metodes validācija.^{40,41}

Nestandarta metodes, kas ietver visas laboratorijas izstrādātās metodes, standartizētās metodes, kas pārveidotas ārpus paredzētās darbības jomas, un standartizēto metožu uzlabojumus un modifikācijas, apstiprina:

- pārbaude, lai nodrošinātu metroloģiskās izsekojamības būtisko sastāvdaļu pilnīgumu un atbilstību tām;
- objektīvu pierādījumu analīze, lai nodrošinātu, ka prasības tiek izpildītas konkrētam paredzētajam mērķim pirms lietošanas.

Apstiprināšanas metodēm jābūt pēc iespējas plašākām, lai apmierinātu to paredzētā pielietojuma vajadzības. Testa vai kalibrēšanas rezultātu precizitāti un nenoteiktību novērtē paredzētajam lietojumam, un tiem ir jāatbilst klienta vajadzībām. Apstiprināšanas procedūras un rezultāti tiek reģistrēti, pievienojot paziņojumu par jaunās metodes piemērotību, ņemot vērā paredzēto lietojumu. Apstiprināšanas paņēmieni ietver vienu no šiem vai to kombināciju:

- Kalibrēšana/verifikācija, izmantojot kalibrētus darba standartus;
- Sasniegto rezultātu salīdzinājums ar citām standartizētām metodēm;
- Starplaboratoriju salīdzinājumi, kad tas ir praktiski iespējams;
- Rezultātu ietekmējošo faktoru sistemātisks novērtējums;
- Rezultātu nenoteiktības novērtējums, pamatojoties uz zinātnisku izpratni par teorētiskajiem principiem, kas saistīti ar metodi, un praktisko pieredzi.

Veicot izmaiņas apstiprinātās nestandardizētās procedūrās, šādu izmaiņu ietekme ir jādokumentē un, ja nepieciešams, jāveic jauns validācijas process.⁴²

1.8. Nenoteiktības

Katra mērījuma mērķis ir iegūt mērāmā lieluma patieso vērtību. Tiek darīts viss, lai mērīšanas procedūru (ķīmiskās analīzes vai analītiskās procedūru) optimizētu tā, lai izmērītā vērtība būtu pēc iespējas tuvāka patiesajai vērtībai. Tomēr visu mērījumu rezultāts būs tikai patiesās vērtības novērtējums, un faktiskā patiesā vērtība gandrīz vienmēr paliks nezināma. Tāpēc nav iespējams precīzi zināt, cik tuvu izmērītā vērtība ir patiesajai vērtībai – iegūtam novērtējumam vienmēr ir kāda nenoteiktība.

Starpību starp izmērīto vērtību un patieso vērtību sauc par kļūdu. Kļūdai var būt pozitīva vai negatīva zīme. Var uzskatīt, ka kļūda sastāv no divām daļām - nejauša kļūda un sistemātiska kļūda. Tāpat kā patiesā vērtība, arī kļūda nav zināma. Tāpēc to praktiski nevar izmantot, lai raksturotu mūsu mērījumu rezultātu kvalitāti - tā atbilstību patiesajai vērtībai. Mērījuma rezultāta kvalitāti, tā precizitāti raksturo mērījumu nenoteiktība (vai vienkārši nenoteiktība), kas nosaka intervālu ap izmērīto vērtību, kur patiesā vērtība ir ar zināmu varbūtību. Mērījumu nenoteiktība pati ir šī intervāla puse un vienmēr ir pozitīva.⁴³

Kvantitatīvi nosakot mērījumu nenoteiktību, laboratorija var objektīvi novērtēt rezultātu kvalitāti. ISO standarts 17025:2017 neierosina īpašu pieeju mērījumu nenoteiktības noteikšanai, tādējādi pastāv ievērojama elastība, kā noteikt mērījumu nenoteiktību, un dažas ar laboratorijas analīzēm saistītas institūcijas ir ierosinājušas savas pieejas, kā iegūt nepieciešamus datus un ar matemātisko formulu palīdzību iegūt vēlamu rezultātu.⁴⁴ Visplašāk ir izmantojamas divas pieejas: modelēšanas un iekšlaboratorijas validācijas pieeja.⁴³

Apvienotā metroloģijas rokasgrāmatu vadlīniju komiteja (JCGM, Joint Committee for Guides in Metrology), kas sastāv no Starptautiskā svaru un mēru biroja (BIPM, Bureau International des Poids et Mesures), Starptautiskās elektrotehniskās komisijas (IEC), Starptautiskās klīniskās ķīmijas un laboratorijas medicīnas federācijas (IFCC), Starptautiskās

laboratoriju akreditācijas kooperācija (ILAC), Starptautiskās standartizācijas organizācijas (ISO), Starptautiskās teorētiskās un praktiskās ķīmijas komitejas (IUPAC), Starptautiskās tīras un lietišķās fizikas komitejas (IUPAP) un Starptautiskās reglamentētās metroloģijas organizācijas (OIML), izstrādāja “norādījumus nenoteiktības izteikšanai mērījumos” (“Guide to the expression of uncertainty in measurement”). Pieeju, kas balstās uz šo dokumentu, sauc par modelēšanas, “GUM” vai “no apakšas uz augšu” pieeju. “GUM” modelis veido saikni starp lielumiem, kurus paredzēts izmērīt, un ievadītajiem lielumiem, par kuriem zināms, ka tie ir iesaistīti mērījumos, tad tiek konstatētas ievades lielumu nenoteiktības un pēc tam kombinētas apvienotajā standarta nenoteiktībā.^{43,45}

Iekšlaboratorijas validācijas, “Nordtest” vai “no augšas uz leju” pieeja galvenokārt balstās uz jau esošiem kvalitātes kontroles un validācijas datiem saskaņā ar Eiropas akreditācijas pamatnostādņēm un atbilst ISO/IEC 17025:2017 prasībām. Pēc “Nordtest” izdotās rokasgrāmatas mērījumu nenoteiktības aprēķināšanai vides laboratorijās (“Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories”) mērījumu nenoteiktību aprēķinā, pamatojoties uz laboratorijas iekšējo reproducējamību un laboratorijas novirzes no patiesās vērtības (sistemātiskās kļūdas) nenoteiktību, kas tiek aprēķināta pēc sertificēta references materiāla vai starplaboratoriju salīdzinājumiem.^{43,44}

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotie reaģenti un aparātūra

Vielas:

- ≈30 % ūdeņraža peroksīds (*Chempur*, analītiski tīrs)
- skābeklis (*Elme Messer L*, 99,95 %);
- sauss slāpekļis (*Elme Messer L*, 99,5 %);
- bezūdens magnija perhlorāts (*Eltra*, analītiski tīrs);
- indikators metilēnzilais (*Lachner*, analītiski tīrs);
- indikators metilsarkanais (*Roth*, analītiski tīrs);
- etanols (*UnivarSolutions*, 96 %)
- nātrija tetraborāta dekahidrāts (*Lachner*, analītiski tīrs);
- vate;
- dejonizēts ūdens

Reaģentu drošības dati ir attēloti *1. pielikumā*.

Iekārtas, piederumi un trauki:

- elementanalizators *LECO SC-432 Sulphur*, maksimālais paraugu skaits: 32, 7 darba režīmi, noteikšanas robeža: 0,08 mg S, noteikšanas intervāls: līdz 4 % sēra satura, temperatūras diapazons: 600 – 1450 °C, precizitāte: ±1 % no sēra satura;
- cauruļveida krāsns *Carbolite CFM 14/2*, maksimālā temperatūra: 1400 °C, jauda: 2,8 kW, sildīšanas garums: 180 mm, cauruma parametri: 2x38 mm;
- analītiskie svāri *Sartorius AC 121S*, maksimālā masa 120 g, precizitāte ±0,0001 g;
- žāvēšanas skapis *Carbolite MFS/1*, maksimālā temperatūra 210 °C, darba temperatūra 107 °C, precizitāte ±0,5 °C;
- automātiskais titrators *Schott Titronic Universal* ar integrēto 20 mL dozatoru, precizitāte ±0,01 mL;
- ūdens attīrīšanas sistēma *Millipore Sigma Direct Q-3*, ūdens elektrovadītspēja 4,0 μs/cm, jonu koncentrācija <2,5 mg/L;
- *Carbolite* vienreizējas keramikās laiviņas;
- *LECO* vienreizējas keramikās laiviņas;
- metāliskā karote;
- stikla nūjiņa;

- *Mettler* alumīnija tīģeļi;
- tīģeļknaibles;
- eksikators
- 1 L vārglāze *SIMAX*;
- 100 mL vārglāze *SIMAX*;
- 250 mL A klases mērkolba *Hirschmann*, precizitāte $\pm 0,15$ mL;
- 50 mL A klases mērcilindrs *GlassCo*, precizitāte $\pm 0,5$ mL;

2.2. Šķīdumu pagatavošana

- ≈ 1 % ūdeņraža peroksīds. Ar mērcilindru paņēma 10 mL ≈ 30 % H_2O_2 , pārnesa 300 mL dejonizēta ūdens 1 L vārglāzē. Šķīdumu rūpīgi samaisīja ar stikla nūjiņu.
- 0,025 M nātrija tetraborāta šķīdums. 2,3836 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (nātrija borāta dodekahidrāta) izšķīdināja 250 mL A klases mērkolbā nelielā dejonizēta ūdens tilpumā un atšķaidīja līdz atzīmei. Šķīdumu rūpīgi samaisīja.
- jauktais indikators. 0,050 g metilsarkanā un 0,025 g metilēnzilā izšķīdināja 50 mL etanolā 100 mL vārglāzē. Šķīdumu rūpīgi samaisīja ar stikla nūjiņu.

2.3. Paraugu raksturojums

Darba ietvaros tika analizēts akmeņogļu laboratorijas references materiāls SOP 31, akmeņogļu iekšējas kontroles materiāls CM 026 un Krievijas sertificētie references materiāli CO-41, CO-42 un CO-43 ar zināmu sēra saturu, kā arī trīs akmeņogļu paraugi ar nezināmu sēra saturu. Laboratorijas references materiāls SOP 31 un iekšējas kontroles paraugs CM 026 tika iegūti no testēšanas laboratorijas “*Incolab Services Latvia*” un Krievijas sertificētie references materiāli CO-41, CO-42 un CO-43 tika iegūti no akcionāru sabiedrības “*Rietumsibīrijas testēšanas centrs*” (“Западно-Сибирский испытательный центр”) kā gaissausi analītiskie paraugi.

SOP 31. Akmeņogļu materiāls no ogļu raktuves “*Bačatskij*” Kuzņeckas ogļu baseinā, zīmols “SS”, sagatavots Latvijā pēc Kanādas *CANSPEX* starplaboratoriju salīdzināšanas programmas kā analītiskais paraugs, sasmalcināts un izsijāts caur 200 μm sietiem. SOP 31 sausa akmeņogļu materiāla raksturlielumi ir atspoguļoti 2.1. tabulā. Atzīts par laboratorijas references materiālu 2017. gada decembrī. SOP 31 laboratorijas references materiāla pase ir pievienota 2. pielikumā.

SOP 31 raksturlielumi

Raksturlielums	Piešķirtais lielums	Drošības intervāls (P=0,95)
pelnu saturs, %	4,90	0,10
gaistošo vielu saturs, %	20,0	0,4
bruto siltumspēja, kcal/kg	7920	29
oglekļa saturs, %	82,7	0,4
ūdeņraža saturs, %	4,09	0,06
slāpekļa saturs, %	2,22	0,08
kopējais sēra saturs, %	0,37	0,02
hlora saturs, mg/kg	140	25
fluora saturs, mg/kg	44	10
brīvais piebriešanas indekss (FSI)	1,0	0,5

CM 026. Akmeņogļu materiāls no ogļu raktuves “Bačatskij” Kuzņeckas ogļu baseinā, zīmols “SS”. Iekšējas kontroles materiālu izstrādāja un sagatavoja SIA “Incolab Services Latvia” Rīgā, Latvijā kopā ar SIA “Incolab Services Russia” Sanktpēterburga, Krievijas laboratoriju pēc starplaboratoriju salīdzināšanas programmas. CM 026 akmeņogļu materiāls ir sasmalcināts un izsijāts caur 200 μm sietiem, tā raksturlielumi (sausā parauga) ir atspoguļoti 2.2. tabulā. Atzīts par iekšējas kontroles paraugu 2020. gada 6. februārī. CM 026 akmeņogļu iekšējas kontroles materiāla izstrādāšanas izraksts ir pievienots 3. pielikumā.

CM 026 raksturlielumi

Raksturlielums	Piešķirtais lielums	Paplašinātā nenoteiktība (k=2, P=0,95)
pelnu saturs, %	6,90	0,10
gaistošo vielu saturs, %	19,6	0,2
bruto siltumspēja, kcal/kg	7840	20
kopējais sēra saturs, %	0,220	0,010

CO-41. Akmeņogļu Krievijas sertificētais references materiāls, izgatavots no GŽO (“gāzu taukains liesais”, “газовый жирный отощенный”) zīmola oglēm (pēc GOST 25543-2013 klasifikācijas). References materiāls ir pulverizēts un to daļiņu izmērs nepārsniedz 0,2 mm, iesaiņots pa 80 g hermētiski noslēgtās polietilēna pudelēs. Sertificēts 2017. gada 29. maijā un derīgs 5 gadus. CO-41 sertificētā references materiāla raksturlielumi (sausā parauga) ir atspoguļoti 2.3. tabulā, tā apliecinājums un pase ir pievienoti 4. un 5. pielikumos.

2.3. tabula

CO-41 raksturlielumi

Raksturlielums	Sertificēts lielums	Drošības intervāls (P=0,95)
Pelnu saturs, %	11,90	0,10
Kopējais sēra saturs, %	0,240	0,010
Blīvums, g/cm ³	1,450	0,010

CO-42. Akmeņogļu Krievijas sertificētais references materiāls, izgatavots no OS (“liesais-saķepināts”, “отощенно-спекающийся”) zīmola oglēm (pēc GOST 25543-2013 klasifikācijas). References materiāls ir pulverizēts un to daļiņu izmērs nepārsniedz 0,2 mm, iesaiņots pa 80 g hermētiski noslēgtās polietilēna pudelēs. Sertificēts 2017. gada 29. maijā un derīgs 5 gadus. CO-42 sertificētā references materiāla raksturlielumi (sausā parauga) ir atspoguļoti 2.4. tabulā, tā apliecinājums un pase ir pievienoti 6. un 7. pielikumos.

2.4. tabula

CO-42 raksturlielumi

Raksturlielums	Sertificēts lielums	Drošības intervāls (P=0,95)
Pelnu saturs, %	16,30	0,10
Kopējais sēra saturs, %	0,260	0,010
Blīvums, g/cm ³	1,47	0,02
Gaistošo vielu saturs, %	18,1	0,4

CO-43. Akmeņogļu Krievijas sertificētais references materiāls, izgatavots no G (“gāzu”, “газовый”) zīmola oglēm (pēc GOST 25543-2013 klasifikācijas). References materiāls ir pulverizēts un to daļiņu izmērs nepārsniedz 0,2 mm, iesaiņots pa 80 g hermētiski noslēgtās polietilēna pudelēs. Sertificēts 2017. gada 29. maijā un derīgs 5 gadus. CO-42 sertificētā references materiāla raksturlielumi (sausā parauga) ir atspoguļoti 2.5. tabulā, tā apliecinājums un pase ir pievienoti 8. un 9. pielikumos.

2.5. tabula

CO-43 raksturlielumi

Raksturlielums	Sertificēts lielums	Drošības intervāls (P=0,95)
Pelnu saturs, %	11,9	0,2
Kopējais sēra saturs, %	0,24	0,02
Blīvums, g/cm ³	1,45	0,02
Fosfora saturs, %	0,045	0,003

Akmeņogļu paraugi ar nezināmo sēra saturu tika iegūti no Polijas “Incolab Services Polska” laboratorijas no dažādām Polijas ostām (Malaszevicze, Mlinari, Braņevo) kā gaissausi analītiskie paraugi. Par akmeņogļu paraugiem ar nezināmu sēru saturu izcelsmes un akmeņogļu zīmoliem informācija ir ierobežota, bet zināms hlora saturs (skat. 2.6. tabulu).

2.6. tabula

Analizējamo paraugu ar nezināmo sēra saturu raksturojums

Parauga piešķirtais apzīmējums	Osta	Hlora saturs, mg/kg	Drošības intervāls (P=0,95), mg/kg
A	Malaszevicze	82	12
B	Mlinari	43	7
C	Braņevo	68	11

Tā kā kopējais sēra saturs ir akmeņogļu salīdzināmais raksturlielums tikai uz sauso analizējamā parauga stāvokli, bet kopējā sēra satura noteikšanas ar elementanalīzes un ar titrēšanas metodēm tika ņemti gaisā sausi analizējamie paraugi, visiem analizējamajiem

paraugiem, tai skaitā arī laboratorijas references, iekšējas kontroles un sertificētiem references paraugiem, tika noteikts analītiskā mitruma saturs pēc ISO 11722:2013 standarta, lai pārrēķināt iegūtos rezultātus uz sausu akmeņogļu parauga stāvokli pēc ISO 1170:2020 standarta.

2.4. Analītiskā mitruma satura noteikšana

Katram paraugam noteica analītiskā mitruma saturu pēc ISO 11722:2013 standarta. Metāla tīģeļos uz analītiskajiem svāriem nosvēra 0,9-1,1 ($\pm 0,0001$) g analizējamā parauga, pirms iesvara ņemšanas vairākkārtīgi samaisot paraugu, iepriekš nosverot tukšo tīģeļi kopā ar vāciņu. Katram analizējamam paraugam sagatavoja vismaz divus paralēlus tīģeļus. Atvērtus tīģeļus novietoja uz metāla paplātes un karsēja 1 stundu 30 minūtes 105-110 °C krāsnī bezūdens slāpekļa plūsmā. Pēc žāvēšanās tīģeļus izņēma no krāsns un nekavējoties aizvēra vāciņus ar tīģeļknaiblēm. Karstus tīģeļus ievietoja aukstā krāsnī bezūdens slāpekļa plūsmā uz 10 minūtēm, lai atdzesētu. Ja tīģeļu temperatūra pēc 10 minūtēm joprojām bija lielāka par istabas temperatūru, dzesēšanu atkārtoja. Tiklīdz tīģeļi ar paraugiem sasniedza istabas temperatūru, tos nosvēra uz analītiskajiem svāriem. Analītiskā mitruma saturu noteica pēc masas izmaiņas (2.1. vienādojums):

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

kur m_1 – tukša tīģeļa ar vāciņu masa, g;

m_2 – analizējamā parauga un tukša tīģeļa ar vāciņu masa pirms karsēšanas, g;

m_3 – analizējamā parauga un tukša tīģeļa ar vāciņu masa pēc karsēšanas, g.

Piemērs SOP 31-1 analītiskā mitruma satura noteikšanas aprēķinam:

$$w_M = \frac{19,1563 \text{ g} - 19,1387 \text{ g}}{19,1563 \text{ g} - 18,0680 \text{ g}} \cdot 100 \% = 1,617 \%$$

Lai raksturot analizējamā parauga analītiskā mitruma satura rezultātu izkliedi, tika aprēķināta rezultātu standartnovirze un drošības intervāls ar varbūtību 95 % (2.2. vienādojums):

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_1^n (W_{M \text{ vid.}} - W_{M n})^2}{(n-1)}}, \quad (2.2)$$

kur $W_{M \text{ vid.}}$ – vidējais analītiskā mitruma saturs analizējamā paraugā, %;

$W_{M n}$ – katrā paralēlā analīze aprēķinātais analizējamā parauga analītiskā mitruma saturs, %;

n – mērījumu skaits.

Piemērs SOP 31 analītiskā mitruma satura standartnovirzes aprēķinam:

$$S_n = \sqrt{\frac{(1,608\% - 1,617\%)^2 + (1,608\% - 1,599\%)^2}{(2-1)}} = 0,013\%$$

Drošības intervāls ar 95 % varbūtību tika aprēķināts pēc 2.3. vienādojuma:

$$DI = \pm \frac{t_{95\%} \cdot S_n}{\sqrt{n}}, \quad (2.3.)$$

kur $t_{95\%}$ – Stjūdenta koeficients;

S_n – rezultātu standartnovirze, %;

n – mērījumu skaits.

Piemērs SOP 31 analītiskā mitruma satura drošības intervāla aprēķinam:

$$DI = \pm \frac{12,706 \cdot 0,013\%}{\sqrt{2}} = 0,12\%$$

Tā kā analītiskais mitrums ir relatīvais akmeņogļu raksturlielums un mainās atkarībā no gaisa mitruma telpā, kur analizējamie paraugi tika glabāti, šo parametru nosaka katru dienu pirms sēra satura noteikšanas. Izņēmums ir CO-41, CO-42, CO-43 un daļēji SOP 31 materiāli, kam analītiskais mitrums tika noteikts tikai vienu reizi, neskatoties uz to, ka kopējā sēra saturs tika noteikts validācijas mērķiem katru dienu nedēļas laikā, jo analizējamie materiāli glabājās hermētiskās pudelēs eksikatorā. Rezultāti ir apkopoti 3.1. tabulā.

2.5. Sēra satura noteikšana ar elementanalīzes metodi (IR detektora)

Vienreizējā laiviņā uz analītiskajiem svāriem iebēra 0,2-0,3 ($\pm 0,0001$) g analizējamā parauga iesvaru, pirms iesvara ņemšanas vairākkārtīgi samaisot paraugu. Šādi sagatavoja divus paralēlus paraugu laiviņas katram analizējamam paraugam ar nezināmu kopējā sēra saturu, laboratorijas references un iekšējās kontroles paraugiem. Paraugu laiviņas ievietoja elementanalizatora *LECO SC-432 Sulphur* parauga ņemšanas iedalījumā. Analizējamās programmas raksturlielumi attēloti 2.7 tabulā. Rezultātus pārrēķināja LECO analizatora programmā ar korekcijas faktora ieviešanu pēc SOP 31 laboratorijas references materiāla rezultātiem. Rezultāti ir apkopoti 3.2. tabulā.

LECO SC-432 programmas raksturlielumi

Krāsns temperatūra	1350 °C
Kalibrēšanas references materiāls	EDTA
Kalibrēšanas intervāls	0,1 – 1,5 %
Maksimālais analīzes laiks	220 sekundes
Minimālais analīzes laiks	60 sekundes
Korekcijas faktors	1,060

Iegūtos rezultātus pārrēķināja uz sauso akmeņogļu masu pēc ISO 1170:2020 standarta (2.4. vienādojums):

$$w_{s d} = w_s \frac{100 \%}{100 \% - w_M}, \quad (2.4.)$$

kur $w_{s d}$ – aprēķināts sausa analizējamā parauga sēra saturs, %

w_s – aprēķināts gaisā sausa analizējamā parauga sēra saturs, %;

w_M – noteikts analizējamā parauga mitruma saturs, %.

Piemērs SOP 31-1 analizējamā parauga kopējā sēra satura rezultātu pārrēķinam uz sauso akmeņogļu masu pēc ISO 1170:2020 standarta:

$$w_{s d} = 0,360 \% \cdot \frac{100 \%}{100 \% - 1,61 \%} = 0,366 \%$$

Lai raksturotu analizējamā parauga ar elementanalīzes metodi noteiktu kopējā sēra satura rezultātu izkliedi un precizitāti, tika aprēķināta rezultātu standartnovirze un drošības intervāls ar varbūtību 95 % (2.5. vienādojums):

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_1^n (W_{s vid.} - W_{s n})^2}{(n-1)}}, \quad (2.5.)$$

kur $W_{s vid.}$ – vidējais kopējā sēra saturs analizējamā paraugā, %;

$W_{s n}$ – katrā paralēlā analīzē aprēķinātais analizējamā parauga kopējā sēra saturs, %;

n – mērījumu skaits.

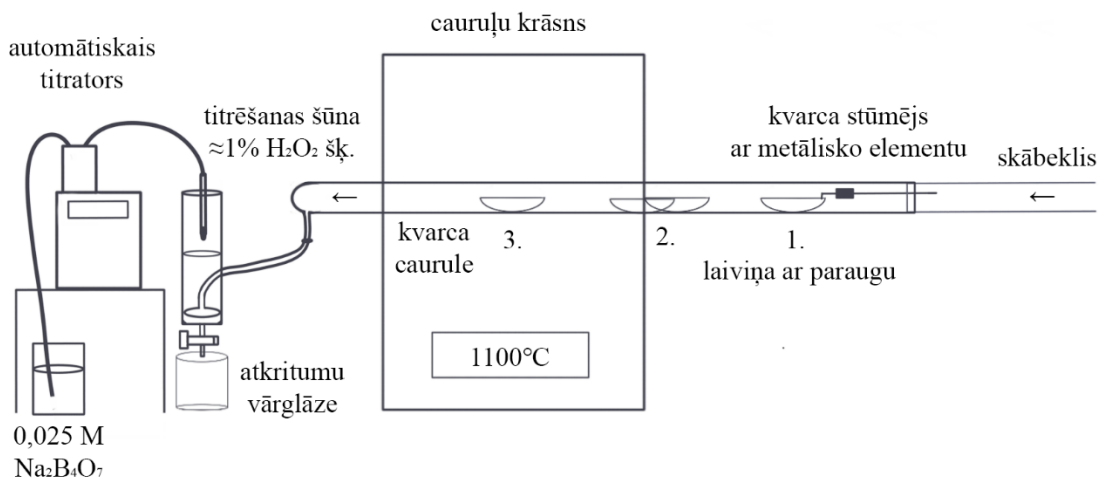
Piemērs SOP 31 analizējamā parauga kopējā sēra satura rezultātu standartnovirzes aprēķinam:

$$S_n = \sqrt{\frac{(0,367\% - 0,366\%)^2 + (0,367\% - 0,368\%)^2}{(2-1)}} = 0,0014\%$$

Drošības intervāls ar 95 % varbūtību tika aprēķināts pēc 2.3.vienādojuma.

2.6. Sēra satura noteikšana ar titrēšanas metodi

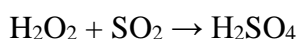
Aprakstīta kopējā sēra noteikšana balstās uz atcelto ISO 351:1996 standartu ar dažām modifikācijām. Iekārtas uzbūvē tika ieviesta titrēšanas šūna – rezervuāri ar gāzes uztveres šķīdumu ($\approx 1\%$ H_2O_2 šķīdumu), kam apakšējā galā ir neliels krāns, caur kuru notitrēto šķīdumu var izliet atkritumu vārglāzē. Skābeklim burbuļojot caur $\approx 1\%$ H_2O_2 šķīdumu titrēšanas šūnā, šķīdums tiek konstanti maisīts, tādējādi atsevišķa maisīšana nav nepieciešama. Automātiskais titrators tika novietots tā, lai titrēšana būtu iespējama uzreiz šūnā. Iekārtas uzbūves shēma ir parādīta 2.1. attēlā. Analizējamo paraugu sadedzināšanas temperatūra tika samazināta līdz $1100\text{ }^\circ\text{C}$, jo augstākajā temperatūrā kvarca caurules sāka kūst. Temperatūras samazināšanas dēļ katra parauga sadedzināšanas laiks tika pagarināts līdz 7 minūtēm.



2.1. att. Titrēšanas metodes modificētās iekārtas uzbūves shēma

Vienreizējā laiviņā uz analītiskajiem svāriem iebēra $0,4-0,6 (\pm 0,0001)$ g analizējamā parauga iesvaru, pirms iesvara ņemšanas vairākkārtīgi samaisot paraugu. Šādi sagatavoja vismaz divus paralēlus paraugu laiviņas katram analizējamam paraugam, ieskaitot laboratorijas references un iekšējas kontroles paraugu. Cauruļveida krāsnī iestatīja $1100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūru. Analizējamā parauga laiviņu ar kvarca stūmēju ievietoja kvarca caurules 1. stāvoklī un pieslēdza skābekļa padevi. Titrēšanas šūnu izmazgāja ar $\approx 1\%$ H_2O_2 šķīdumu. Izslēdzot un

atslēdzot skābekļa padevi, izmazgāja cauruli starp titrēšanas šūnu un krāsns ar ūdeņraža peroksīda šķīdumu, kuru pēc mazgāšanas izlēja atkritumu vārglāzē. Ieslēgtajā skābekļa plūsmā titrēšanas šūnu piepildīja ar ≈ 150 mL tīra ≈ 1 % H_2O_2 šķīduma. Analizējamo paraugu ar magnēta palīdzību pārvietoja 2. stāvoklī un uzgaidīja, kad katra parauga puse aizdegās. Pēc parauga aizdegšanās, to pārvietoja 3. stāvoklī, kur dedzināja 7 minūtes. Ūdeņraža peroksīda šķīdumam titrēšanas šūnā pievienoja 3-4 pilienus jauktā indikatora un notitrēja ar 0,025 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ šķīdumu līdz šķīduma krāsa no sarkanvioletas mainījās uz bāli zaļu. Notiekošo reakciju vienādojumi:



Analizējamo paraugu sēra satura izskaitļošanai aprēķināto korekcijas faktoru ievieša pēc SOP 31 laboratorijas references materiāla rezultātiem (2.6. vienādojums):

$$F = \frac{m_s \cdot w_s}{V_s}, \quad (2.6)$$

kur m_s – analizējamā SOP 31 laboratorijas references materiāla parauga iesvara masa, g;

w_s – sertificēts SOP 31 laboratorijas references materiāla kopējais sēra saturs, %;

V_s – SOP 31 titrēšanai patērētais nātrija tetraborāta šķīduma tilpums, mL.

Korekcijas faktora aprēķina piemērs SOP 31-1 laboratorijas references materiāla paraugam:

$$F = \frac{0,4843 \text{ g} \cdot 0,36 \%}{2,16 \text{ mL}} = 0,080 \text{ g}\cdot\% \cdot \text{mL}^{-1}$$

Sēra saturu analizējamā paraugā aprēķināja pēc 2.7. vienādojumā, ņemot vērā vidējo aprēķināto SOP 31 laboratorijas references materiāla korekcijas faktoru:

$$W_s = \frac{V_a \cdot F}{m_a}, \quad (2.7)$$

kur V_a - analizējamā parauga iesvara titrēšanai patērētais nātrija tetraborāta šķīduma tilpums, mL;

F – aprēķinātais pēc SOP 31 laboratorijas references materiāla titrēšanas rezultātiem korekcijas faktors, $\text{g}\cdot\% \cdot \text{mL}^{-1}$;

m_a – analizējamā parauga iesvara masa, g.

Aprēķina piemērs analizējamā parauga SOP 31-3 kopējā sēra satura noteikšanai:

$$W_s = \frac{2,05 \text{ mL} \cdot 0,080 \text{ g} \cdot \% \cdot \text{mL}^{-1}}{0,4596 \text{ g}} = 0,365 \%$$

Iegūtos rezultātus pārreķināja uz sauso akmeņogļu stāvokli pēc ISO 1170:2020 standarta (2.4. vienādojums).

Lai raksturotu analizējamā parauga ar titrēšanas metodi kopējā sēra satura rezultātu izkliedi un precizitāti, tāpat kā ar elementanalīzes metodi noteiktiem kopējā sēra satura rezultātiem tika aprēķināta rezultātu standartnovirze pēc 2.5. vienādojuma un drošības intervāls ar varbūtību 95 % pēc 2.3. vienādojuma. Rezultāti ir apkopoti 3.3. tabulā.

2.7. Titrēšanas metodes nenoteiktību aprēķins

Lai validēt titrēšanas metodi un aprēķināt ar to iegūto kopējo sēra satura rezultātu nenoteiktības, laboratorijas references materiālu SOP 31 un sertificētos references materiālus CO-41, CO-42 un CO-43 analizēja nedēļas laikā. Iegūtos rezultātus apstrādāja pēc “Nordtest” pieejas.

Analizējamiem paraugiem tika noteikts mituma saturs pēc ISO 11722:2013 standarta pēc 2.4. nodaļā aprakstītas metodikas un iegūtie rezultāti tika apstrādāti pēc 2.1. un 2.3. vienādojumiem. CO-41, CO-42 un CO-43 sertificēto references materiālu analītiskā mitruma satura noteikšanas rezultāti ir apkopoti 3.1. tabulā. Analizējamie paraugi pēc analītiskā mituma noteikšanas eksperimentu laikā tika glabāti hermētiski aizvērtos konteineros eksikatorā, lai nodrošināt sertificēto references materiālu mitruma saturu pastāvīgumu.

Saskaņā ar “Nordtest” pieeju, apvienotā standarta nenoteiktība tika aprēķināta pēc 2.8. vienādojuma:

$$u_c = \sqrt{R_w^2 + u(bias)^2}, \quad (2.8)$$

kur R_w – laboratorijas iekšējā reproducējamība, %;

$u(bias)$ – kopējā novirze no patiesa lieluma, %.

Lai raksturot metodes nenoteiktību nejaušo faktoru dēļ tika izmantota laboratorijas iekšējā reproducējamība. Nedēļas laikā sertificētie references materiāli CO-41, CO-42 un CO-43 tika analizēti, katru dienu noteicot tiem kopējo sēra saturu ar titrēšanas metodi. Iegūtie

rezultāti ir apkopoti 3.4. tabulā. Katram paraugam aprēķināja vidējo vērtību un standartnovirzi pēc 2.3. vienādojuma.

Tā kā katra analizējamā parauga kopējā sēra saturs noteikšanas mērījumu skaits ir vienāds, lai novērtēt visu analizējamo paraugu kopējo izkliedi, aprēķināja apvienoto standartnovirzi pēc 2.9. vienādojuma:

$$S_{apv} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (s_n)^2}{n}}, \quad (2.9)$$

kur S_n – katra parauga standartnovirze, %;

n – paraugu skaits.

Apvienotas standartnovirzes aprēķina skaitliskais piemērs:

$$S_{apv} = \sqrt{\frac{0,005\%^2 + 0,006\%^2 + 0,006\%^2}{3}} = 0,006\%$$

Tā kā tika analizēti trīs paraugi nedēļas laikā un to sēra saturs ir līdzīgs, paraugu laboratorijas iekšējo reproducējamību vislabāk novērtēt ar apvienoto standartnovirzi. Tādējādi laboratorijas iekšējā reproducējamība tika aprēķināta pēc 2.10. vienādojuma:

$$R_w = S_{apv} \quad (2.10)$$

Skaitliskais piemērs laboratorijas iekšējās reproducējamības aprēķina piemērs:

$$R_w = 0,006\%$$

Kopējo novirzi no patiesa lieluma (uncertainty bias) aprēķināja pēc 2.11. vienādojuma:

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(ref)^2}, \quad (2.11)$$

kur RMS_{bias} – sertificēto references materiālu vidējā novirze no patiesa lieluma, %;

$u(ref)$ – nenoteiktības, ko ienes visi sertificētie materiāli, %.

Tā kā katra parauga mērījumu skaits ir vienāds, sertificēto references materiālu vidējā novirze no patiesa lieluma (average possible bias) tika aprēķināta pēc 2.12. vienādojuma:

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (w_{slab_i} - w_{sref_i})^2}{n}}, \quad (2.12)$$

kur $w_{s,lab}$ – eksperimentāli iegūtais analizējamā sertificēta materiāla vidējais kopējā sēra saturs, %;

$w_{s,ref}$ – sertificēta references materiāla pasē norādītais kopējais sēra saturs, %;

n – analizēto references materiālu skaits.

Sertificēto references materiālu vidējās novirzes no patiesa lieluma aprēķina skaitliskais piemērs:

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{(0,246\% - 0,24\%)^2 + (0,257\% - 0,26\%)^2 + (0,317\% - 0,32\%)^2}{3}} = 0,004\%$$

Lai novērtēt titrēšanas metodes rezultātu kopējo novirzi no patiesa lieluma, tika aprēķināta nenoteiktība, kuru ienes visi sertificētie references materiāli (2.13. vienādojums):

$$u(ref) = \sqrt{\frac{\sum_1^n u(ref_i)^2}{n}}, \quad (2.13)$$

kur $u(ref_i)$ – nenoteiktība, kuru ienes katrs references materiāls, %;

n – references materiālu skaits.

Tā kā sertificēto references materiālu pasēs ir norādīts kopējā sēra satura drošības intervāls ar 95 % varbūtību un vērtību noteikšanas procesā piedalījās 30 akreditētas laboratorijas, references materiālu nenoteiktība tiek aprēķināta pēc 2.14. vienādojuma:

$$u(ref_i) = \frac{s_i}{\sqrt{n_i}}, \quad (2.14)$$

kur s_i – rezultātu standartnovirze, %;

n_i – mērījumu skaits.

Sertificēto references materiālu rezultātu standartnovirzi aprēķinā pēc 2.15. vienādojuma:

$$s_i = \frac{DI \cdot \sqrt{n_i}}{t_{95\%,n}}, \quad (2.15)$$

kur DI – drošības intervāls, %;

n_i – mērījumu skaits;

$t_{95\%,n}$ – Stjudenta koeficients pie 95 % varbūtības pie n mērījumiem.

Apvienojot 2.14. un 2.15. vienādojumus, katra sertificētā materiāla ienesta nenoteiktība bija aprēķināta pēc 2.16. vienādojuma:

$$u(ref_i) = \frac{DI}{t_{95\%,n}}, \quad (2.16)$$

kur DI – drošības intervāls, %;

$t_{95\%,n}$ – Studenta koeficients pie 95 % varbūtības pie n mērījumiem.

Sertificēta references materiāla CO-41 ienestas nenoteiktības aprēķina skaitliskais piemērs:

$$u(ref_i) = \frac{0,01\%}{2,045} = 0,005\%$$

Aprēķinot katra sertificētā references materiāla ienesto nenoteiktību, titrēšanas metodes nenoteiktību, kuru ienes visi sertificētie references materiāli, noteica pēc 2.13. vienādojuma.

Titrēšanas metodes nenoteiktības, kuru ienes visi sertificētie references materiāli, skaitliskais aprēķina piemērs:

$$u(ref) = \sqrt{\frac{0,005\%^2 + 0,005\%^2 + 0,010\%^2}{3}} = 0,007\%$$

Zinot sertificēto references materiālu vidējās novirzes no patiesa lieluma skaitlisko vērtību un nenoteiktību, kuru ienes visi sertificētie references materiāli, iegūto rezultātu kopējo novirzi no patiesa lieluma (uncertainty bias) aprēķināja pēc 2.11. vienādojuma.

Kopējās novirzes no patiesa lieluma aprēķina skaitliskais piemērs:

$$u(bias) = \sqrt{0,004\%^2 + 0,007\%^2} = 0,008\%$$

Zinot laboratorijas iekšējās reproducējamības un kopējās novirzes no patiesa lieluma skaitliskās vērtības, apvienoto standarta nenoteiktību aprēķināja pēc 2.8. vienādojuma.

Apvienotās standarta nenoteiktības skaitliskais aprēķina piemērs:

$$u_c = \sqrt{0,006\%^2 + 0,008\%^2} = 0,010\%$$

Paplašināta titrēšanas metodes nenoteiktība pie normālā sadalījuma un 95 % varbūtības tika aprēķināta pēc 2.17. vienādojuma:

$$U = u_c \cdot k, \quad (2.17)$$

kur u_c – apvienotā standarta nenoteiktība, %;

k – pārklājuma faktors.

Paplašinātas nenoteiktības skaitliskais aprēķins:

$$U = 0,010 \% \cdot 2 = 0,02 \%$$

Tā kā analizējamo paraugu kopējā sēra satura rezultāti ir līdzīgi, lai aprēķināt relatīvo paplašināto nenoteiktību, tika aprēķināts vidējais no iegūtiem sertificēto materiālu kopējā sēra satura noteikšanas rezultātiem pēc 2.18. vienādojuma:

$$W_{s \text{ vid.}} = \frac{\sum_{i=1}^n w_{s i \text{ vid.}}}{n}, \quad (2.18)$$

kur $W_{s i \text{ vid.}}$ – katra sertificētā references materiāla noteikts vidējais kopējā sēra saturs, %;

n – analizēto sertificēto references materiālu skaits.

Vidējo sertificēto references materiālu kopējā sēra satura noteikšanas rezultātu skaitliskais aprēķins:

$$W_{s \text{ vid.}} = \frac{0,246 \% + 0,257 \% + 0,317 \%}{3} = 0,273 \%$$

Relatīvā paplašinātā nenoteiktība tika aprēķināta pēc 2.19. vienādojuma:

$$U_{rel} = \frac{U}{W_{s \text{ vid.}}} \cdot 100 \%, \quad (2.19)$$

kur U – absolūtā paplašinātā nenoteiktība, %;

$W_{s \text{ vid.}}$ – sertificēto references materiālu vidējais noteiktais kopējais sēra saturs, %.

Relatīvās paplašinātās nenoteiktības skaitliskais aprēķins:

$$U_{rel} = \frac{0,02 \%}{0,273 \%} \cdot 100 \% = 7 \%$$

Galvenais iespējamo kļūdu iemesls ir paraugu ņemšanas process. Lai pilnīgāk novērtēt rezultātu nenoteiktību, rezultātu nenoteiktību aprēķināja pēc 2.20. vienādojuma:

$$U_{kop} = \sqrt{U_{rel}^2 + U_{p.a.}^2}, \quad (2.20)$$

kur U_{rel} – relatīvā paplašinātā nenoteiktība, %;

$U_{p.a.}$ – paraugu ņemšanas relatīvā paplašinātā nenoteiktība, %

Tā kā SIA “Incolab Services Latvia” noteikta paraugu ņemšanas procedūras relatīvā paplašinātā nenoteiktība ($k=2$, normālais sadalījums) ir 20 %, rezultātu nenoteiktības skaitliskais aprēķins ir:

$$U_{kop} = \sqrt{7\%{}^2 + 20\%{}^2} = 21\%$$

Visu nenoteiktību aprēķinu rezultāti ir apkopoti 3.5. tabulā.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1 Kopējā sēra satura noteikšanas analīzes metožu izvērtējums

Analizējot iespējamās akmeņogļu kopējā sēra satura noteikšanas metodes, var secināt:

- Visas standartizētas metodes prasa analizējama parauga sadedzināšanu vai sakausēšanu un paraugā ietilpstošā sēra oksidēšanu. Tikai rentgenfluorescences metodes ir paraugu nesagraujošas. Eška, kalorimetriskās bumbas skalošanas, ICP-MS un ICP-OES metodes prasa sarežģītu analizējamā paraugu sagatavošanu.
- Eška metode ir uzskaitāma par visprecīzāko, bet tā un kalorimetriskās bumbas skalošanas metode ir vislaikietilpīgākās kopējā sēra satura noteikšanas metodes.
- ICP-MS un ICP-OES metodēm ir zema sēra satura noteikšanas jutība, tās ir vairāk piemērotas akmeņogļu metālu satura noteikšanai.
- ICP-MS, ICP-OES, rentgenfluorescences un elementanalīzes metožu rezultāti stipri atkarīgi no izmantotās iekārtas kalibrēšanas precizitātes. Akmeņogļu matrica ir sarežģīta, tāpēc analizatoru kalibrēšana ir īpaši svarīga un ietver sevī līdzīgas matricas sertificēto references materiālu izmantošanu.
- ICP-MS un ICP-OES metodes sadārdzina argona plazmas izmantošana, elementanalīzes metodi – paša iekārta, tās tehniskā apkope un patērētās elektrības daudzums, bet rentgenfluorescences metodi – laukietilpīgs kalibrēšanas process.
- Kulonometriskās titrēšanas metodes priekšrocības ir iespēja automatizēt vairākus analīzes posmus, tai skaitā arī titrēšanas gaitu, un īss analīzes laiks, bet trūkumi ir sarežģītas iekārtas un vairāku reaģentu nepieciešamība, lielāks elektrības patēriņš un iespējamās matricas izraisītas rezultātu novirzes.
- Kvalitātes kontroles laboratorijas vajadzībām vislabāk pielāgota elementanalīzes metode. Tās priekšrocības ir īss analīzes laiks, automātiskais paraugu ņemšanas bloks un iespēja ievietot vairākus analizējamus paraugus vienā ielādēšanas reizē, bet trūkumi ir kalibrēšanas nepieciešamība un iekārtas izmaksas.
- Titrēšanas metodei nav nepieciešama sarežģīta analizējama parauga sagatavošana, metodes precizitāte ir atkarīga no analizējamā parauga sadegšanas pilnīguma un stehiometriskā punkta noteikšanas. Titrēšanas metodes priekšrocības ir piemērots analīzes ātrums, kas ir svarīgs parametrs kvalitātes kontroles laboratorijas ikdienā, un vienkāršums, bet trūkums ir liels reaģentu patēriņš un manuālas analizējama parauga pārvietošanas un titrēšanas nepieciešamība, kā arī vismaz aptuvenas informācijas nepieciešamība par hlora saturu.

Izvērtējot SIA “Incolab Services Latvia” esošo aparatūru, tika pieņemts lēmums par divu metožu, elementanalīzes (IR detektora) un modificētas titrēšanas metodes, rezultātu savstarpējo salīdzināšanu.

3.2. Analizējamo paraugu analītiskā mitruma saturs

Tā kā kopējais sēra saturs ir akmeņogļu raksturlielums un mainās paraugām piesaistot mitrumu no gaisa, lai iegūtais kopējā sēra satura rezultāts būtu reprezentatīvs un salīdzināms, visiem analizējamiem paraugiem, tai skaitā arī laboratorijas un sertificētiem references paraugiem un iekšējās kontroles paraugam, tika noteikts analītiskā mitruma saturs pēc ISO 11722:2013 standartā aprakstītas metodes – žāvēšanas sausa slāpekļa plūsmā, un visi kopējā sēra satura rezultāti tika pārrēķināti uz sauso akmeņogļu stāvokli pēc ISO 1170:2020 standarta. Analītiskais mitrums analizējamajiem paraugiem sēra satura noteikšanas metožu salīdzinājumam tika noteikts tajā pašā dienā, kad tika noteikts analizējamo paraugu kopējais sēra saturs ar abām eksperimentālām metodēm, nemainot paraugu glabāšanas apstākļus CO-41, CO-42, CO-43 sertificētiem references materiāliem analītiskā mitruma saturs tika noteikts vienu reizi, katram paraugam sagatavojot trīs paralēlus iesvarus, bet pēc mitruma noteikšanas analizējamie paraugi tika glabāti hermētiski aizvērtās pudelēs eksikatorā, lai nodrošināt analizējamo paraugu mitruma pastāvīgumu. Analizējamo paraugu analītiskā mitruma rezultāti ir attēloti 3.1. tabulā.

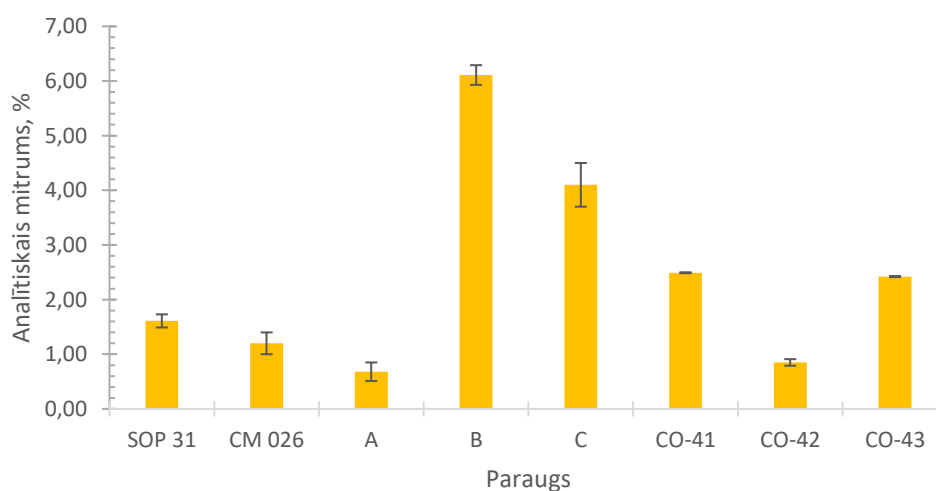
3.1. tabula

Analītiskā mitruma satura rezultāti

Paraugs	W _{H2O} , %	W _{H2O} (vid.), %	Sn, %	DI _{95%} , %
SOP 31	1,617	1,61	0,013	0,12
	1,599			
CM 026	1,208	1,2	0,03	0,2
	1,247			
A	0,663	0,68	0,019	0,17
	0,690			
B	6,123	6,11	0,02	0,18
	6,095			

Paraugs	W _{H₂O} , %	W _{H₂O} (vid.), %	Sn, %	DI _{95%} , %
C	4,138	4,1	0,04	0,4
	4,082			
CO-41	2,4938	2,491	0,003	0,009
	2,4930			
	2,4875			
CO-42	0,8697	0,85	0,02	0,06
	0,8250			
	0,8406			
CO-43	2,4184	2,422	0,004	0,010
	2,4255			
	2,4188			

Kā redzams pēc iegūtiem rezultātiem, vienādos glabāšanas apstākļos dažādu akmeņogļu paraugu analītiskā mitruma saturs variē diezgan stipri, no $\approx 0,7\%$ līdz $\approx 6\%$. Lielākais analītiskā mitruma saturs ir B paraugam, bet mazākais – A paraugam. Analītiskais mitrums ir atkarīgs gan no akmeņogļu glabāšanas apstākļiem, gan arī no analizējamo paraugu dabas, kas ietver sevī akmeņogļu izcelsmi un zīmolu. Analizējamo paraugu analītiskā mitruma rezultātu izkliede labi saskatāma 3.1.attēlā.



3.1. attēls. Analizējamo paraugu analītiskā mitruma saturs savstarpējais salīdzinājums

3.3. Elementanalīzes metodes izvērtējums

Lai noteiktu analizējamo paraugu kopējā sēra saturu ar elementanalīzes (IR detektora) metodi, izmantoja *LECO SC-432 Sulphur* elementanalizatoru un tā esošo iekšējo programmatūru. Kopā ar elementanalīzes metodi tika analizēti pieci akmeņogļu paraugi, no kuriem diviem paraugiem ir zināms kopējā sēra saturs. Katram analizējamam paraugam tika veikti divi paralēli mērījumi. Katra analizējamā parauga analīzes laiks nepārsniedza 5 minūtes. Analīzes laikā ir iespēja novērot analizējamā parauga sadegšanas procesu caur speciāli novietoto spoguļi. Elementanalizatora programmatūra dod iespēju koriģēt analizējamo paraugu kopējā sēra satura noteikšanas rezultātus, mainot korekcijas faktoru, kas tiek aprēķināts, balstoties uz laboratorijas references materiālu kopējā sēra satura noteikšanas rezultātiem. Elementanalizators *LECO SC-432 Sulphur* attēlo kopējā sēra satura noteikšanas rezultātus analizējama parauga procentuālas masas daļas veidā ar trim zīmīgiem cipariem.

Analizējamo akmeņogļu paraugu kopējā sēra satura noteikšanas rezultāti ar elementanalīzes metodi ir attēloti 3.2. tabulā.

3.2. tabula

Elementanalīzes metodes kopējā sēra satura noteikšanas rezultāti

Paraugš	$W_s, \%$	$W_{s,d}, \%$	$W_{s,d} \text{ (vid.)}, \%$	$S_n, \%$	$DI_{95\%}, \%$
SOP 31	0,360	0,3659	0,367	0,0014	0,013
	0,362	0,3679			
CM 026	0,221	0,2237	0,224	0,0007	0,006
	0,222	0,2248			
A	0,446	0,4490	0,448	0,0014	0,013
	0,444	0,4470			
B	0,377	0,4015	0,40	0,002	0,02
	0,380	0,4047			
C	0,474	0,4943	0,50	0,004	0,03
	0,479	0,4995			

Balstoties uz aprēķinātām kopējā sēra satura standartnovirzēm, var secināt, ka izmantota metode dod pietiekami precīzus rezultātus.

3.4. Modificētas titrēšanas metodes izvērtējums

Modificēta kopējā sēra satura noteikšanas titrēšanas metode balstās uz ISO 351:1996 standartu, kas tika atcelts 2013. gadā. Cauruļveida krāsnij, kurā notika analizējamā parauga sadedzināšana skābekļa plūsmā, tika pievienoti rezervuāri ar $\approx 1\%$ H_2O_2 šķīdumu, kurā tika uzņemti no analizējamā parauga izdalīti sēra oksīdi (pārsvarā sēra dioksīds (SO_2)). Ūdeņraža peroksīda šķīdumā izveidotas sērskābes titrēšana realizēta uzreiz pievienotos rezervuāros, šķīdumu maisīšanu nodrošinot ar skābekļa plūsmas palīdzību un par indikatoru izmantojot jaukto indikatoru, kas sastāv no metilēnzila un metilsarkana indikatoriem. Analizējamo paraugu sadedzināšanas temperatūra tika samazināta līdz $1100\text{ }^\circ\text{C}$, salīdzinot ar ISO 351:1996 standartā aprakstītu temperatūras režīmu $1350\text{ }^\circ\text{C}$, kas ir saistīts ar kvarca caurules kušanu krāsnī. Manipulēt analizējama parauga laiviņu ar magnēta palīdzību bija ērti, tomēr modificējot izmantoto iekārtu tālāk, būtu vēlams izvērtēt iespēju automatizēt parauga pārvietošanu kvarca caurulē. Katra analizējamā parauga analīzes laiks nepārsniedza 12 minūtes, nodrošinot iespēju vienlaicīgi analizēt divus paraugus, divās paralēli novietotās caurulēs sadedzinot analizējamo paraugu iesvarus un titrējot sēra oksīdu reakcijā ar ūdeņraža peroksīdu izveidoto sērskābi paralēlos ūdeņraža peroksīda šķīduma rezervuāros. Lai salīdzināt kopējā sēra satura noteikšanas rezultātus ar elementanalīzes metodi, ar modificēto titrēšanas metodi tika analizēti pieci akmeņogļu paraugi, no kuriem diviem paraugiem ir zināms kopējā sēra saturs. Katram analizējamam paraugam tika veikti divi paralēli mērījumi. Rezultātu aprēķinam tika ieviests korekcijas faktors, kuru aprēķināja pēc papildus diviem SOP 31 laboratorijas references materiāla rezultātiem.

Analizējamo akmeņogļu paraugu kopējā sēra satura noteikšanas rezultāti ar modificēto titrēšanas metodi ir attēloti 3.3. tabulā.

3.3. tabula

Modificētas titrēšanas metodes kopējā sēra satura noteikšanas rezultāti

Paraugs	Iesvara masa, g	V, mL	Korekcijas faktors	W_s , %	$W_{s,d}$, %	$W_{s,d}$ (vid.), %	S_n , %	$DI_{95\%}$, %
SOP 031*	0,4843	2,16	0,081	-	-	-	-	-
	0,4655	2,09	0,080	-	-			
SOP 031	0,4596	2,05	0,080	0,3588	0,3647	0,364	0,0007	0,006
	0,4923	2,19		0,3579	0,3637			

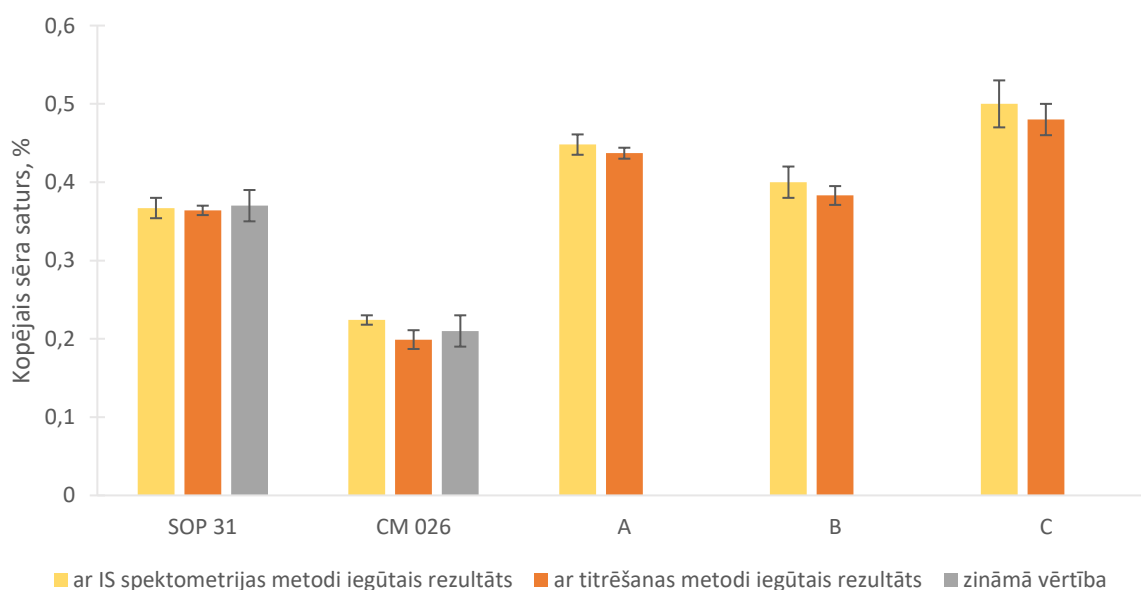
Paraugs	Iesvara masa, g	V, mL	Korekcijas faktors	W _s , %	W _{s d} , %	W _{s d} (vid.), %	Sn, %	DI ₉₅ %, %																																
CM 026	0,4532	1,11	0,080	0,1970	0,1995	0,199	0,0013	0,012																																
	0,4328	1,05		0,1952	0,1976				A	0,4456	2,41	0,4351	0,4381	0,437	0,0008	0,007	0,4987	2,69	0,4339	0,4369	B	0,4258	1,91	0,3609	0,3843	0,383	0,0013	0,012	0,4772	2,13	0,3591	0,3825	C	0,4543	2,63	0,4657	0,4857	0,48	0,003	0,02
A	0,4456	2,41		0,4351	0,4381	0,437	0,0008	0,007																																
	0,4987	2,69		0,4339	0,4369				B	0,4258	1,91	0,3609	0,3843	0,383	0,0013	0,012	0,4772	2,13	0,3591	0,3825	C	0,4543	2,63	0,4657	0,4857	0,48	0,003	0,02	0,4647	2,67	0,4622	0,4820								
B	0,4258	1,91		0,3609	0,3843	0,383	0,0013	0,012																																
	0,4772	2,13		0,3591	0,3825				C	0,4543	2,63	0,4657	0,4857	0,48	0,003	0,02	0,4647	2,67	0,4622	0,4820																				
C	0,4543	2,63		0,4657	0,4857	0,48	0,003	0,02																																
	0,4647	2,67		0,4622	0,4820																																			

* - laboratorijas referenču materiāla papildus iesvari, lai noteikt analīzes faktoru

Tā kā iegūto kopējā sēra satura noteikšanas rezultātu izkliede nepārsniedza 0,003%, var secināt, ka izstrādāta titrēšanas metode dod precīzus rezultātus.

3.4. Iegūto rezultātu savstarpējais salīdzinājums

Analizējamo akmeņogļu paraugu kopējā sēra satura noteikšanas ar elementanalīzes un titrēšanas metodēm rezultāti ir attēloti 3.1. attēlā.



3.1. att. Kopējā sēra satura noteikšanas ar abām metodēm iegūto rezultātu salīdzinājums

Pēc 3.1. attēlā kopējā sēra satura rezultātu diagrammas var secināt:

- Visi analizējamie paraugi, tai skaitā arī laboratorijas references un iekšējās kontroles paraugi, ir zema sēra satura akmeņogles. Analizējamo paraugu kopējā sēra saturs variē no $\approx 0,2$ % līdz $\approx 0,5$ %.
- Laboratorijas references un iekšējās kontroles paraugu kopējā sēra satura noteikšanas rezultāti, kuri ir iegūti ar abām metodēm, iekļaujas dokumentos noteiktajā paraugu piešķirtas vērtības intervālā, tādējādi var teikt, ka abām metodēm ir laba precizitāte un pareizība.
- Rezultāti, kas ir iegūti ar modificēto titrēšanas metodi, ir nedaudz samazināti salīdzinājumā ar elementanalīzes metodi rezultātiem. To iemesls varētu būt saistīts ar zemāko analizējama parauga sadedzināšanas temperatūru. 1350 °C temperatūrā lielāka analizējamā paraugā ietilpstoša sēra un sēra savienojumu daļa sadalās un pārvēršas sēra oksīdos, ko vēlāk ir iespējams kvantitatīvi noteikt ar IR detektoru vai titrimetriski pēc sēra oksīdu sekojošas reakcijas ar ūdeņraža peroksīdu.
- Rezultātiem, kas ir iegūti ar modificēto titrēšanas metodi, ir tendence uz mazāko drošības intervālu ar varbūtību 95 % nekā rezultātiem, kas ir iegūti ar elementanalīzes metodi. To var izskaidrot ar to, ka titrēšanas metode balstās uz klasiskās analītiskās ķīmijas pamatiem, kuri dod mazāku kļūdu nekā instrumentālās metodes.

Izvērtējot iegūtos rezultātus, var secināt, ka izstrādāta titrēšanas metode varētu tikt izmantota akmeņogļu kopējā sēra satura noteikšanai, tomēr, lai palielinātu rezultātu precizitāti, ir ieteicams samainīt krāsns kvarca caurules pret izturīgākām, lai kopējā sēra satura noteikšanas analīzi varētu veikt 1350 °C temperatūrā.

3.4. Titrēšanas metodes nenoteiktību novērtēšana

Lai novērtēt titrēšanas metodes iegūto rezultātu nenoteiktību, sertificētie references materiāli CO-41, CO-42 un CO-43 tika analizēti nedēļas laikā, kopā katram paraugam ar titrēšanas metodi noteicot kopējā sēra saturu 15 reizes. Iegūtie rezultāti ir attēloti 3.4. tabulā.

Noteiktie sertificēto references materiālu kopējā sēra satura rezultāti

Paraugs	CO-41	CO-42	CO-43
Nr.	Kopējā sēra saturs (sausam paraugam), %		
1.	0,2475	0,2604	0,3165
2.	0,2490	0,2639	0,3183
3.	0,2412	0,2618	0,3154
4.	0,2427	0,2473	0,3305
5.	0,2451	0,2596	0,3222
6.	0,2380	0,2517	0,3162
7.	0,2406	0,2510	0,3148
8.	0,2503	0,2511	0,3117
9.	0,2499	0,2624	0,3125
10.	0,2464	0,2545	0,3047
11.	0,2414	0,2583	0,3118
12.	0,2525	0,2531	0,3137
13.	0,2546	0,2595	0,3266
14.	0,2426	0,2666	0,3216
15.	0,2426	0,2597	0,3152
Katra parauga vidējais kopējā sēra saturs, %	0,246	0,257	0,317
Standartnovirze, %	0,005	0,006	0,006
Kopīgs vidējais kopēja sēra saturs, %	0,273%		

Lai raksturotu titrēšanas metodes paplašināto nenoteiktību, tika ņemta vērā nejaušo faktoru ietekmju raksturojošā laboratorijas iekšējā reproducējamība un kopējā novirze no patiesa lieluma. Aprēķinātas nenoteiktības ir attēlotas 3.5. tabulā.

Aprēķināto nenoteiktību rezultāti

Apzīmējums	Paskaidrojums	Rezultāts
R_w	Laboratorijas iekšējā reproducējamība	0,006 %
$u(\text{ref}_1)$	Sertificēta references materiāla CO-41 ienesta nenoteiktība	0,005 %
$u(\text{ref}_2)$	Sertificēta references materiāla CO-42 ienesta nenoteiktība	0,005 %
$u(\text{ref}_3)$	Sertificēta references materiāla CO-43 ienesta nenoteiktība	0,010 %
$u(\text{ref})$	Nenoteiktība, ko ienes visi sertificētie references materiāli	0,007 %
RMS_{bias}	Sertificēto references materiālu vidējā novirze no patiesa lieluma	0,004 %
$u(\text{bias})$	Kopējā novirze no patiesa lieluma	0,008 %
u_c	Apvienotā standarta nenoteiktība	0,010 %
U	Absolūtā paplašinātā nenoteiktība ($k=2$, normālais sadalījums)	0,02 %
U_{rel}	Relatīvā paplašinātā nenoteiktība ($k=2$, normālais sadalījums)	7 %
U_{kop}	Relatīvā paplašinātā nenoteiktība, ietverot paraugu ņemšanu ($k=2$, normālais sadalījums)	21 %

Pēc iegūtiem rezultātiem, kopējā sēra satura noteikšanas titrēšanas metodes absolūtā paplašinātā nenoteiktība laboratorijas apstākļos ir 0,02 %, bet relatīvā paplašinātā nenoteiktība ir 7 %. Anulētajā ISO 351:1996 standartā, uz kura pamata tika izstrādā šī metode, ir noteikts, ka rezultātu absolūtā reproducējamība nedrīkst pārsniegt 0,10 %. Eksperimentāli iegūtā modificētās titrēšanas metodes reproducējamība ir 0,006 % un ir ievērojami mazāka par standartā pieminēto. Titrēšanas metodes nenoteiktība ir neliela, jo metode balstās uz klasiskās analītikas pamatiem, kuru precizitāte ir lielāka nekā instrumentālajām metodēm, tomēr akmeņogļu paraugu matrica ir sarežģīta un analizējamās paraugos kopējais sēra saturs ir zems,

tādēļ relatīvā paplašinātā nenoteiktība ir augstāka, it īpaši ietverot aprēķinos paraugu ņemšanas posmu, kad tā sasniedz 21 %. Tā kā paraugu ņemšanas procedūra ir nemainīga, neskatoties uz izvēlēto kopējā sēra satura noteikšanas metodi, paraugu ņemšanas nenoteiktība vienmēr ietekmēs gala rezultātu.

3.5. Tālākas izmantošanas iespējas

Tā kā ar izstrādātas titrēšanas metodes analizēto paraugu kopējā sēra satura noteikšanas rezultātu standartnovirze nepārsniedz 0,003 % veicot divus paralēlus mērījumus, un sertificēto references materiālu kopējā sēra satura noteikšanas rezultātu standartnovirze nepārsniedz 0,006 %, analizējot tos nedēļas laikā vairāk nekā 10 reizes, pārlicināti var teikt, ka izstrādātā titrēšanas metode dod precīzus rezultātus. Balstoties uz aprēķināto relatīvo paplašināto nenoteiktību pie 95 % varbūtības un normālā sadalījuma, izstrādātā titrēšanas metode dod patiesus rezultātus, jo pēc sertificēto references materiālu analīžu rezultātiem relatīvā paplašinātā nenoteiktība ($k=2$, normālais sadalījums) vienāda ar 7 %.

Izvērtējot ar izstrādāto titrēšanas metodi iegūtos rezultātus, var secināt, ka šī metode ir piemērota izmantošanai akmeņogļu kopējā sēra satura noteikšanai kvalitātes kontroles laboratorijā. Izstrādātā metode var tikt izmantotā kā primārā metode, lai novērtēt citas kopējā sēra satura noteikšanas metodes, piemēram, elementanalīzes (IR detektora) metodi, jo instrumentālās analīzes metodes ir regulāri jāpārbauda, lai iegūtos rezultātos būtu pietiekama pārlicība. Titrēšanas metode arī var būt izmantojama kā rezerves “in-house” metode gadījumam, ja kādu iemeslu dēļ iegūt rezultātus ar rutīnas elementanalīzes metodi nebūs iespējams, piemēram, elementanalizators iziet no ierindas. Izstrādātā titrēšanas metode ir samēra lēta, ātra un vienkārša metode, kas neprasa sarežģītu darbinieku apmācību, grūtu un dārgu iekārtas kalibrēšanu un ilgstošu analizējamā parauga sagatavošanu.

Izmantojot veiktus aprēķinus, titrēšanas metodi ir iespējams validēt, jo veiktie eksperimentāli mērījumi, uz to balstītie nenoteiktību aprēķini un to rezultāti atbilst ISO/IEC 17025:2017 standarta prasībām, kā arī sakrīt ar rezultātiem, kas tika iegūti ar iepriekš validēto elementanalīzes (IR detektora) metodi.

SECINĀJUMI

1. Balstoties uz literatūras apskatu, visu analizējamo akmeņogļu paraugu izcelsme ir tālu no jūras atrastas akmeņogļu raktuves, par ko liecina analizējamo akmeņogļu paraugu zemais sēra saturs.
2. Akmeņogļu analītiskais mitrums ir atkarīgs ne tikai no glabāšanas apstākļiem, bet arī no akmeņogļu dabas, jo analizējamo paraugu analītiskā mitruma saturs vienādos glabāšanas apstākļos ievērojami variēja.
3. Izstrādātā titrēšanas metode ir pielietojama akmeņogļu kopējā sēra satura noteikšanai, jo iegūtie rezultāti salīdzināmi ar validēto elementanalīzes (IR detektora) metodes kopējā sēra satura noteikšanas rezultātiem, kā arī laboratorijas references materiāla un iekšējas kontroles materiāla piešķirtām kopējā sēra satura vērtībām.
4. Lielāku kļūdu ienes analizējamo paraugu ņemšanas posms, jo relatīvā paplašinātā nenoteiktība pieaug no 7 % līdz 21 %, ņemot to vērā nenoteiktību aprēķinos.
5. Izstrādāto titrēšanas metodi var validēt un izmantot kā primāro un “in-house” rezerves metodi, gadījumā, ja rezultātus ar rutīnas elementanalīzes metodi nebūs iespējams iegūt, piemēram, elementanalizators iziet no ierindas.
6. Lai mazinātu izstrādātās metodes tendenci pazemināt rezultātus, ir jānomaina eksistējošas kvarca caurules ar caurulēm ar augstāku kušanas temperatūru, piemēram, no stiklveida grafiņa, kura kušanas temperatūra ir 1600 °C, un jāveic analizējamā parauga sadegšana 1350 °C temperatūrā.⁴⁶

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- (1) LDz darba rādītāji. [https://www.ldz.lv/lv/content/galvenie-darba-rādītāji](https://www.ldz.lv/lv/content/galvenie-darba-raditaji). (skatīts 21.01.2021.).
- (2) Rīgas brīvostas statistika. [https://rop.lv/sites/default/files/2021-01/Rīgas%20brīvosta_Kravu%20apgrozjums_%2012.2020.pdf](https://rop.lv/sites/default/files/2021-01/Rigas%20brivosta_Kravu%20apgrozjums_%2012.2020.pdf) (skatīts 21.01.2021).
- (3) Авгушевич И.В., Броновец Т.М., Сидорук Е.И. *Стандартные методы испытания углей. Классификация углей*; Реклама Мастер: Москва, **2018**; 2-ое издание, 578 страниц.
- (4) Speight, J. G. *Handbook of Coal Analysis.*, 2nd ed.; Somerset: John Wiley & Sons, Incorporated, **2015**; Vol. 168.; pp. 1-355, DOI: 10.1002/0471739855.
- (5) International Energy Agency, *Coal Information 2015*; **2015**; pp. 674. DOI: 10.1787/coal-2015-en.
- (6) Gaedicke, C.; Franke, D.; Ladage, S.; Lutz, R.; Pein, M.; Rebscher, D.; Schauer, M.; Schmidt, S.; Goerne, G. *BGR Energy Study 2019*; Hannover, **2020**. pp. 200,
- (7) Miller, K. Coal Analysis. In *The Coal Handbook: Towards Cleaner Production*; Osborne, D., Ed.; Woodhead Publishing, **2013**; Vol. 1, pp 151–189. DOI: 10.1533/9780857097309.1.151.
- (8) В.И. Николаева, К.В. Буваков, Р.Б. Табакаев. *Методы Исследования Твердых Топлив*; Издательство Томского политехнического университета: Томск, **2013**; 92 страницы
- (9) Chou, C.-L. Sulfur in Coals: A Review of Geochemistry and Origins. *International Journal of Coal Geology*, **2012**, 100, 1–13. DOI:10.1016/j.coal.2012.05.009.
- (10) Назимко, Е. Исследования по проблеме удаления серы, содержащейся в углях. *Вісті Донецького гірничого інституту*, Донецк, **2014**, No. 1–2, стр. 60–65.
- (11) Sachsenhofer, R. F.; Privalov, V. A.; Panova, E. A. Basin Evolution and Coal Geology of the Donets Basin (Ukraine, Russia): An Overview. *International Journal of Coal Geology* **2012**, 89, 26–40. DOI: 10.1016/j.coal.2011.05.002.
- (12) Widodo, S.; Oschmann, W.; Bechtel, A.; Sachsenhofer, R. F.; Anggayana, K.; Puettmann, W. Distribution of Sulfur and Pyrite in Coal Seams from Kutai Basin (East Kalimantan, Indonesia): Implications for Paleoenvironmental Conditions. *International Journal of Coal Geology* **2010**, 81 (3), 151–162. DOI: 10.1016/j.coal.2009.12.003.
- (13) Arbuzov, S. I.; Mezhibor, A. M.; Spears, D. A.; Ilenok, S. S.; Shaldybin, M. V.; Belaya, E. V. Nature of Tonsteins in the Azeisk Deposit of the Irkutsk Coal Basin (Siberia,

- Russia). *International Journal of Coal Geology* **2016**, *153*, 99–111. DOI: 10.1016/j.coal.2015.12.001.
- (14) Zaoostrovsky, A. N.; Grabovaya, N. A.; Mikhaylova, E. S.; Ismagilov, Z. R. Petrographic Characteristics of Kuznetsk Basin Gas Coal. *Coke and Chemistry* **2017**, *60* (11), 419–423. DOI: 10.3103/S1068364X17110047.
- (15) Jasper, K.; Hartkopf-Fröder, C.; Flajs, G.; Littke, R. Evolution of Pennsylvanian (Late Carboniferous) Peat Swamps of the Ruhr Basin, Germany: Comparison of Palynological, Coal Petrographical and Organic Geochemical Data. *International Journal of Coal Geology* **2010**, *83* (4), 346–365. DOI: 10.1016/j.coal.2010.05.008.
- (16) ISO 19579:2006(En) Solid Mineral Fuels — Determination of Sulfur by IR Spectrometry, **2006**; 1st ed., pp 4.
- (17) ISO 334:2020 Solid Mineral Fuels - Determination of Total Sulfur - Eschka Method. International Organization for Standardization, **2020**; 4th ed, pp 7
- (18) ASTM D4239-18e1, Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion. ASTM International, West Conshohocken, PA **2018**; pp 8.
- (19) ISO 20336:2017 Solid Mineral Fuels — Determination of Total Sulfur by Coulomb Titration Method. International Organization for Standardization, **2017**, pp 6.
- (20) ASTM International. ASTM D3177-02(2007) Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke (Withdrawn 2012). **2007**, pp 4.
- (21) ISO 351:1996 Solid Mineral Fuels — Determination of Total Sulfur — High Temperature Combustion Method. **1996**, pp 6.
- (22) Skoog, D. A. *Fundamentals of Analytical Chemistry : / [Skoog, West, Holler].*, 5th ed.; Holler, F. J., West, D. M., Series Eds.; Philadelphia PA a.o.: Saunders College: Philadelphia (PA) a.o.], **1980**, *40* (11), 614. DOI: 10.1021/ed040p614.2
- (23) Giner Martínez-Sierra, J.; Galilea San Blas, O.; Marchante Gayón, J. M.; García Alonso, J. I. Sulfur Analysis by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: A Review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2015**, *108*, 35–52. DOI: 10.1016/j.sab.2015.03.016.
- (24) Welz, B.; Lepri, F. G.; Araujo, R. G. O.; Ferreira, S. L. C.; Huang, M.-D.; Okruss, M.; Becker-Ross, H. Determination of Phosphorus, Sulfur and the Halogens Using High-Temperature Molecular Absorption Spectrometry in Flames and Furnaces—A Review. *Analytica Chimica Acta* **2009**, *647* (2), 137–148. DOI: 10.1016/j.aca.2009.06.029.
- (25) Corazza, G.; Henn, A. S.; Mesko, M. F.; Duarte, F. A.; Flores, E. M. M.; Mello, P. A. Microwave-Induced Combustion of Coal for Further Sulfur Determination by

- Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry or Ion Chromatography. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2016**, 27, 1569–1576.
- (26) Mketi, N.; Nomngongo, P. N.; Ngila, J. C. Environmentally Friendly Microwave-Assisted Sequential Extraction Method Followed by ICP-OES and Ion-Chromatographic Analysis for Rapid Determination of Sulphur Forms in Coal Samples. *Talanta* **2018**, 182, 567–573. DOI: 10.1016/j.talanta.2018.02.041.
- (27) Bauer, D.; Vogt, T.; Klinger, M.; Masset, P. J.; Otto, M. Direct Determination of Sulfur Species in Coals from the Argonne Premium Sample Program by Solid Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Anal. Chem.* **2014**, 86 (20), 10380–10388. DOI: 10.1021/ac502823e.
- (28) Serrano, R.; Grindlay, G.; Gras, L.; Mora, J. Evaluation of Calcium-, Carbon- and Sulfur-Based Non-Spectral Interferences in High-Power MIP-OES. Comparison with ICP-OES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2019**, 34. DOI: 10.1039/C9JA00148D.
- (29) Jia, W.; Zhang, Y.; Gu, C.; Hei, D.; Ling, Y.; Shan, Q. A New Distance Correction Method for Sulfur Analysis in Coal Using Online XRF Measurement System. *Science China Technological Sciences* **2014**, 57 (1), 39–43. DOI: 10.1007/s11431-013-5435-7.
- (30) Zhang, L.; Li, Z.; Yang, Y.; Zhou, Y.; Kong, B.; Li, J.; Si, L. Effect of Acid Treatment on the Characteristics and Structures of High-Sulfur Bituminous Coal. *Fuel* **2016**, 184, 418–429. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.07.002.
- (31) Dalipi, R.; Borgese, L.; Marguá, E.; Sangiorgi, E.; Depero, L. E. Total Reflection X-Ray Fluorescence Technique for Multi-Elemental Analysis of Food. *Spectroscopy Europe* **2017**, 29, 12, Pages 128-134, DOI: 10.1016/j.jfca.2018.01.010.
- (32) Energy dispersive X-Ray fluorescence (ED XRF). <https://www.xos.com/EDXRF> (skatits 13.01.2021).
- (33) X-Ray Fluorescence (XRF). <https://www.xos.com/XRF> (skatits 13.01.2021).
- (34) Mateu, A. O. Possibilities of Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Techniques (EDXRF) for the Determination of Trace Amounts of Sulfur in Biodiesel Samples; **2016**. pp 30.
- (35) Schramm, R. *X-Ray Fluorescence Analysis: Practical and Easy*; Fluxana, Bedburg-Hau, **2016**., pp 21.
- (36) ISO 13605:2018 Solid Mineral Fuels — Major and Minor Elements in Coal Ash and Coke Ash — Wavelength Dispersive x-Ray Fluorescence Spectrometric Method. International Organization for Standardization, **2018**, pp 16.
- (37) ISO GUIDE 30:2015 Reference Materials — Selected Terms and Definitions. International Organization for Standardization **2015**, pp 8

- (38) Quevauviller, P. QUALITY ASSURANCE | Production of Reference Materials. In *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*; Worsfold, P., Townshend, A., Poole, C., Eds.; Elsevier: Oxford, **2005**; pp 462–469. DOI: 10.1016/B0-12-369397-7/00510-0.
- (39) ISO 9000:2015 Quality Management Systems — Fundamentals and Vocabulary. International Organization for Standardization **2015**, pp 29.
- (40) Pum, J. Chapter Six - A Practical Guide to Validation and Verification of Analytical Methods in the Clinical Laboratory. In *Advances in Clinical Chemistry*; Makowski, G. S., Ed.; Elsevier, **2019**; Vol. 90, pp 215–281. DOI: 10.1016/bs.acc.2019.01.006.
- (41) International Organization for Standardization. ISO/IEC 17025:2017 General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories. **2017**, pp 30.
- (42) The National Institute of Standards and Technology (NIST). Procedure for Method Validation, **2018**, pp 7.
- (43) Leito, I.; Helm, I.; Jalukse, L. Using MOOCs for Teaching Analytical Chemistry: Experience at University of Tartu. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2015**, 407 (5), 1277–1281. DOI: 10.1007/s00216-014-8399-y.
- (44) Martinello, F.; Snoj, N.; Skitek, M.; Jerin, A. The Top-down Approach to Measurement Uncertainty: Which Formula Should We Use in Laboratory Medicine? *Biochem Med (Zagreb)* **2020**, 30 (2), 020101–020101. DOI: 10.11613/BM.2020.020101.
- (45) Working Group 1 of the Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM/WG 1). JCGM GUM-6:2020 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement — Part 6: Developing and Using Measurement Models. **2020**, pp 103.
- (46) Mayzan, M. Z. H.; Lloyd, J. W.; Heath, P. G.; Stennett, M. C.; Hyatt, N. C.; Hand, R. J. *Glass-Graphite Composite Materials*; 1011–4289; International Atomic Energy Agency (IAEA), **2016**; p 11.

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību SIA “Incolab Services Latvia” kvalitātes kontroles laboratorijas vadītājam **Tatjanai Jaruņinai** par nodrošinātu piekļuvi pie ISO standartiem un sniegtajiem komentāriem un padomiem modificētās titrēšanās metodes izstrādē, kā arī **Dr. Chem. Arturam Vīksnam** par metroloģiskās izsekojamības pamatu skaidrojumiem un pārējām darba laikā sniegtajām konsultācijām.

PIELIKUMI

1. pielikums. Reaģentu drošības dati

Reaģenta nosaukums	Bīstamība	
≈30% H ₂ O ₂	H302, H318, H412, P273, P280, P301 + P312 + P330, P305 + P351 + P338 + P310	
Skābeklis (O ₂)	H270, H280, P220, P410 + P403	
Slāpeklis (N ₂)	H280, P410 + P403	
Mg(ClO ₄) ₂	H272, H315, H319, H335, P210, P302 + P352, P305 + P351 + P338	
indikators metilēnzilais	H302, P264, P270, P301 + P312, P501	
indikators metilsarkanais	-	-
96% C ₂ H ₅ OH	H225, H319, P210, P305 + P351 + P338	
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	H319, H360FD, P201, P202, P264, P280, P305 + P351 + P338, P308 + P313	

ПАСПОРТ СОП 31

1. Общие сведения о СОП

Наименование: стандартный образец показателей качества угля марки СС

разреза Бачатский

Разработчик ИНКОЛАБ СЕРВИСЕС РАША

Изготовитель ИНКОЛАБ СЕРВИСЕС ЛАТВИЯ

Срок годности экземпляра СО – 10 лет.

2. Нормированные метрологические характеристики

Границы допускаемых значений абсолютных погрешностей аттестованных значений СОП при доверительной вероятности 0,95, %

Индекс СОП	Аттестованная характеристика СОП	Аттестованное значение СОП, на сухое состояние	Погрешность аттестованного значения СОП
СОП 31	Массовая доля золы, %	4,9	0,1
	Массовая доля выхода летучих веществ, %	20,0	0,4
	Высшая теплота сгорания, ккал/кг	7920	29
	Массовая доля углерода, %	82,7	0,4
	Массовая доля водорода, %	4,09	0,06
	Массовая доля азота, %	2,22	0,08
	Массовая доля общей серы, %	0,37	0,02
	Массовая доля хлора, ppm	140	25
	Массовая доля фтора, ppm	44	10
	FSI	1,0	0,5

Дополнительные сведения: а) влага аналитической пробы при проведении межлабораторного сличения 1.76 ± 0.33 %;

б) наименьшая представительная проба при титриметрическом анализе – 0,4 г;

в) при аттестации СОП использованы методы анализа согласно приложению 1.

3. Технические данные: материал СОП из природного угля разреза Бачатский марки СС отобран в Латвии для межлабораторного сличения по программе CANSPEX (Канада).

Приготовлен как аналитическая проба, измельченная до прохождения через сито 200 мкм.

4. Порядок применения: в соответствии с инструкцией по применению СОП.

5. Свидетельство о приемке:

Дата выпуска СОП 31 – декабрь 2008 г.

Дата проведения контрольных испытаний - ноябрь 2017 г.

Дата оформления свидетельства СОП 31 – декабрь 2017 г.

Контролер _____

подпись

расшифровка подписи

6. Условия хранения: температура $(25 \pm 10)^{\circ}\text{C}$, влажность менее 60 %.

7. Приложение: справка о методах установления массовой доли компонентов в СОП 31.

Руководитель ИЛ

должность ответственного лица



подпись

Кондратов С.А.


расшифровка подписи

3. pielikums. CM 026 iekšējas kontroles materiāla izstrādāšanas izraksts

Лист-отчет № 1 от «6» февраля 2020
о разработке образца для контроля.

1. **Наименование:** Образец для контроля ОК 04 (СМ 026) Уголь каменный Бачатский марки SS
2. **Разработчик:** ИЛ г.Рига, ИЛ г.Санкт-Петербург.
3. **Назначение:** ОК предназначен для проведения внутрилабораторного контроля качества (ВКК)
4. **Опорные значения:**

№ п/п	Наименование контрольной процедуры	НД	Принятое опорное значение, на сухое состояние	U Расширенная неопределенность
1	Определение зольности, %	ГОСТ Р 55661-2013 ИСО 1171-2010	7,0	0,1
2	Определение общей серы, %	ГОСТ 32465-2013 ИСО 19579:2006	0,21	0,02
3	Определение летучих веществ, %	ГОСТ Р 55660-2013 ИСО 562-2010	19,5	0,2
4	Определение теплоты сгорания, ккал/кг	ГОСТ 147 - 2013 ИСО 1928-2009	7851	12

5. **Комплектация:** образец высушен и спульверизован в Риге, расфасован в герметично закрытые полиэтиленовые банки, снабженные этикетками, в Санкт-Петербурге.
6. **Условия хранения:** хранить в сухом помещении при комнатной температуре.
7. **Дата выпуска.** «6» февраля 2020 г.
8. **Ответственный за разработку ОК.**  подпись

4. pielikums. CO-41 sertificētā references materiāla apliecinājums


ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об утверждении типа стандартных образцов

RU.E.04.442.A № 5152

Срок действия до 29 мая 2022 г.

НАИМЕНОВАНИЕ ТИПА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
СО состава и свойств угля каменного марки ГЖО (СО-41)

ЗАВОДСКОЙ НОМЕР
с № 1 - № 1000, экземпляры СО выпуска 29 мая 2017 г.

ИЗГОТОВИТЕЛЬ
ОАО "ЗСИЦентр", г. Новокузнецк /Россия

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № ГСО 10893-2017

Тип стандартного образца утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19.06.2017 г., № 1376

Описание типа стандартного образца является обязательным приложением к настоящему свидетельству.

Заместитель Руководителя
Федерального агентства по
техническому регулированию
и метрологии

С.С.Голубев
инициалы, фамилия

..... 06..... 2017 г.





№ 003849



ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр»
654006, г. Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 9
Телефон, факс: (8-3843) 74-57-22, e-mail: main@zsic.ru



ПАСПОРТ
стандартного образца утвержденного типа

ГСО 10893-2017

Наименование СО: стандартный образец состава и свойств угля каменного марки ГЖО (СО-41).

Назначение СО: аттестация методик измерений и контроль точности результатов измерений состава и свойств угля каменного марки ГЖО (ГОСТ 25543-2013) и других близких по составу объектов (лигнитов, бурых и каменных углей, антрацитов, горючих сланцев, продуктов обогащения и переработки угля, брикетов, кокса, полукокса, термоантрацитов, торфа, породных прослоек, сопровождающих пласты угля). СО может использоваться при поверке, калибровке, градуировке, испытаниях средств измерений в целях утверждения типа, при условии соответствия его метрологических и технических характеристик критериям, установленным в методиках поверки, калибровки, градуировки средств измерений, программах испытаний.

Метрологические характеристики

Аттестованные характеристики:

- зольность (A^d)*, %;
- массовая доля серы общей (S_t^d)*, %;
- действительная плотность (d_r^d)*, г/см³.

Т а б л и ц а 1 – Нормированные метрологические характеристики

Наименование аттестованной характеристики	Обозначение единицы величины	Аттестованное значение СО	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО при $P=0,95$
Зольность (A^d)*	%	11,9	$\pm 0,1$
Массовая доля серы общей (S_t^d)*	%	0,24	$\pm 0,01$
Действительная плотность (d_r^d)*	г/см ³	1,45	$\pm 0,01$

*аттестованные значения установлены в расчете на сухое состояние топлива по ГОСТ 27313-2015.

Срок годности экземпляра СО: 5 лет




ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об утверждении типа стандартных образцов

RU.E.04.442.A № 5153

Срок действия до 29 мая 2022 г.

НАИМЕНОВАНИЕ ТИПА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
CO состава и свойств угля каменного марки ОС (CO-42)

ЗАВОДСКОЙ НОМЕР
с № 1 - № 1000, экземпляры CO выпуска 29 мая 2017 г.

ИЗГОТОВИТЕЛЬ
ОАО "ЗСИЦентр", г. Новокузнецк /Россия

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № ГСО 10894-2017

Тип стандартного образца утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19.06.2017 г., № 1376

Описание типа стандартного образца является обязательным приложением к настоящему свидетельству.

Заместитель Руководителя
Федерального агентства по
техническому регулированию
и метрологии

С.С.Голубев
инициалы, фамилия

" 06 " 2017 г.

АО «ЗСИЦентр»
КОПИЯ ВЕРНА

Серия СО 08 2017

Подпись *Л.Л.*

13 003850

ДЛЯ ДОКУМЕНТОВ




ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об утверждении типа стандартных образцов

RU.E.04.442.A № 5154

Срок действия до 29 мая 2022 г.

НАИМЕНОВАНИЕ ТИПА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
СО состава и свойств угля каменного марки Г (СО-43)

ЗАВОДСКОЙ НОМЕР
с № 1 - № 1000, экземпляры СО выпуска 29 мая 2017 г.

ИЗГОТОВИТЕЛЬ
ОАО "ЗСИЦентр", г. Новокузнецк /Россия

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № ГСО 10895-2017

Тип стандартного образца утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19.06.2017 г., № 1376

Описание типа стандартного образца является обязательным приложением к настоящему свидетельству.

Заместитель Руководителя
Федерального агентства по
техническому регулированию
и метрологии

С.С.Голубев
инициалы, фамилия

.....06..... 2017 г.

АО «ЗСИЦентр»
КОПИЯ ВЕРНА

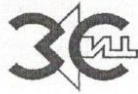
Серия СО
«18» СС 2017

Подпись *С.С.Голубев*

ДЛЯ
ДОКУМЕНТОВ
3

№ 003851





ОАО «Западно-Сибирский испытательный центр»
654006, г. Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 9
Телефон, факс: (8-3843) 74-57-22, e-mail: main@zsic.ru



ПАСПОРТ
стандартного образца утверждённого типа

ГСО 10895-2017

Наименование СО: стандартный образец состава и свойств угля каменного марки Г (СО-43).

Назначение СО: аттестация методик измерений и контроль точности результатов измерений состава и свойств угля каменного марки Г (ГОСТ 25543-2013) и других близких по составу объектов (лигнитов, бурых и каменных углей, антрацитов, горючих сланцев, продуктов обогащения и переработки угля, брикетов, кокса, полукокса, термоантрацитов, торфа, породных прослоек, сопровождающих пласты угля). СО может использоваться при поверке, калибровке, градуировке, испытаниях средств измерений в целях утверждения типа, при условии соответствия его метрологических и технических характеристик критериям, установленным в методиках поверки, калибровки, градуировки средств измерений, программах испытаний.

Метрологические характеристики

Аттестованные характеристики:

- зольность (A^d)*, %;
- массовая доля серы общей (S_t^d)*, %;
- действительная плотность (d_r^d)*, г/см³;
- массовая доля фосфора (P^d)*, %.

Т а б л и ц а 1 – Нормированные метрологические характеристики

Наименование аттестованной характеристики	Обозначение единицы величины	Аттестованное значение СО	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО при $P=0,95$
Зольность (A^d)*	%	11,9	$\pm 0,2$
Массовая доля серы общей (S_t^d)*	%	0,32	$\pm 0,02$
Действительная плотность (d_r^d)*	г/см ³	1,45	$\pm 0,02$
Массовая доля фосфора (P^d)*	%	0,045	$\pm 0,003$

*аттестованные значения установлены в расчете на сухое состояние топлива по ГОСТ 27313-2015.

Срок годности экземпляра СО: 5 лет



Bakalaura darbs "Akmeņogļu kopējā sēra saturs noteikšanas metodes izstrāde un validācija" izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____ Anna Stepanova
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Darba vadītājs prof., *Dr. chem.* Arturs Vīksna: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents pētnieks, *Mg. chem.* Māris Bērtiņš: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Ilze Gaile
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____ Zenta Balcerbule
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)