

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ И ПРЕДСТАВИТЕЛЬНЫЕ НАВЕСКИ ВЕЩЕСТВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЗОЛЫ УГЛЕЙ

И.Васильева*, д.т.н., А.Бусько*, Е.Шабанова*, д.ф.-м.н., Д.Таусенев**, П.Землянко**, Ю.Забанов*, С.Манохина*
vasira@igc.irk.ru

Исследовано современное состояние материала государственных стандартных образцов золы углей ЗУК-1, ЗУК-2 и ЗУА-1 для обоснования их применения в сфере охраны окружающей среды. Получены новые данные о гранулометрическом составе и минимальных массах представительных навесок стандартных образцов золы углей, которые гарантируют их применение для градуирования и аттестации аналитических методик, контроля точности результатов анализа.

Уголь остается одним из наиболее часто используемых энергоносителей в мире [1]. На теплоэнергетических станциях (ТЭС) при сжигании угля из его минеральной части образуются зола и шлак, составляя для бурых углей 10–15% от исходной массы. Мелкие и легкие частицы выносятся из топливных котлов дымовыми газами, образуя золу уноса [2]. Более крупные частицы оседают на дно топливных котлов и оплавляются в кусковые шлаки. Зола и шлаки, которые занимают значительные территории вблизи ТЭС, являются вторичным сырьем для получения редких элементов и производства изделий строительной индустрии (цементы, бетоны и т.д.), а также используются при отсыпке дорог, строительстве плотин и дамб, заполнении горных выработок. Требования к экологической безопасности ТЭС, работающих на угольном сырье, предусматривают уменьшение занятых золошлаковыми отвалами территорий, и снижение вредного воздействия отходов на окружающую природную

среду. Аналитический контроль сопровождает производственные процессы на ТЭС и экологический мониторинг для определения мероприятий по охране окружающей среды.

С целью обеспечения единства аналитических измерений более 30 лет назад в Институте геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН (ИГХ СО РАН) начата разработка коллекции государственных стандартных образцов (ГСО) природных и техногенных сред [3, 4], которая включает три СО состава отходов ТЭС [5]. Сегодня ГСО золы углей используются в области охраны окружающей среды, различных отраслях промышленности и научных исследованиях.

Техногенные среды представляют собой многокомпонентные вещества со сложным органоминеральным составом, при измельчении которых образуются частицы с разным удельным весом, объемом и формой. Разнообразие минеральных фаз техногенных СО формируется сначала в природных условиях,

* ФГБУН "Институт геохимии им. А.П.Виноградова" СО РАН.

** Представительство Symptec GmbH в РФ, СНГ, Балтии и Монголии.

а затем в технологических процессах сжигания углей. При разработке стандартных образцов состава твердых сред требуется оценивать гранулометрический состав приготовленных порошков, так как эта характеристика влияет на степень гомогенности материала и величину представительной массы аналитической навески [3, 6, 7]. Контроль качества измельчения и перемешивания дисперсных порошков осуществляется при оценивании неоднородности материала СО [6, 7]. Современные методы элементного анализа нередко используют навески от нескольких до десятков миллиграммов, поэтому смесь разнообразных минеральных фаз в материале СО должна быть представительной относительно исходного объекта. Информация о массах представительных навесок для элементного анализа приводится в паспортах СО как дополнительная [7], она позволяет оценить возможность использования вещества для градуирования аналитических методик и контроля правильности результатов анализа. Близкие размерные характеристики порошков градуировочных образцов и исследуемых проб в значительной мере определяют качество и надежность аналитических результатов.

Материал ГСО состава золы углей (табл.1) приготовили из технологических продуктов ТЭС: ЗУК-1 – зола бурого угля Ирша-Бородинского угольного месторождения Канско-Ачинского территориального экономического комплекса – КАТЭК (Красноярский край), отобранная на полигоне золоотвала Галачинской котельной (Братск, Иркутская обл.); ЗУК-2 – зола уноса от сжигания бурого угля Березовского разреза Канско-Ачинского угольного бассейна, отобранная в шести зонах (конвективная шахта, форкамера и четыре поля электрофильтров) котлоагрегата П-67 на Березовской ГРЭС-1 (Шарыпов, Красноярский край); ЗУА-1 – зола уноса от сжигания бурого угля Азейского разреза Иркутского угольного бассейна, отобранная из системы сухого золоудаления одного из котлов Ново-Иркутской ТЭЦ (Иркутск).

Химические составы трех ГСО соответствуют составам золы самых разнообразных угольных месторождений стран СНГ и мира [8], так как минеральный состав исходного угля в основном влияет только на количественный выход продуктов высокотемпературных превращений. По данным рентгеновской дифрак-

ции, микронзондового анализа, инфракрасной и мессбауэровской спектроскопии в золе этих образцов в разных соотношениях идентифицированы три минеральные ассоциации [5]. Новые (вторичные) образования (до 40–60%) и стеклофаза (до 20–40%) возникают в результате дегидратации, декарбонатизации, сульфатизации, обжига и плавления исходного вещества, а также при взаимодействии компонентов минеральной части углей между собой и газообразными продуктами горения при температурах, достигающих 1600°C в топках котлов и факеле ТЭС. Кроме того, в золе присутствуют неизменные в процессе сжигания топлива частицы несгоревшего ококовского угля и первичные минеральные фазы угленосных отложений (кварц, шпинель, глинистые минералы и др.).

По этим причинам длительность измельчения материала каждого СО подбирали экспериментально, чтобы 90–95% частиц порошка имели размеры менее 80 мкм [3]. Так как зола представляет собой дисперсный материал, то вещество золы измельчали после просушки на воздухе только в шаровой мельнице: ЗУК-1 в течение 20 мин, ЗУА-1 и ЗУК-2 – 40 и 35 мин соответственно. Поскольку в золе одновременно присутствуют минеральные фазы, твердость которых по шкале Мооса изменяется от 1–3 (уголь) до 7–8 (кварц, шпинель, муллит), то в результате размола гранулометрический состав порошка оказывается не однородным.

В табл.1 перечислены способы измерения и оборудование, использованное для оценивания гранулометрических составов СО. Для образцов ЗУК-1 и ЗУА-1 они были оценены после приготовления порошков более 20 лет назад [5]. Вопрос о стабильности вещества этих СО актуален для корректировки срока годности материала в условиях естественного старения.

Распределения частиц по размерам в материале ЗУК-1, определенные при ситовом анализе в водной среде с использованием набора сит фирмы Fritsch и на лазерном микроанализаторе Analysette 22 [9] в разных классах крупности, отличались между собой не более чем на 3,5% [5]. Несмотря на то, что по результатам ситования получено бимодальное распределение, а по данным Analysette 22 – одномодальное (рис.1), в паспорте СО ЗУК-1 приведены усредненные результаты измерений [4, 5]. Гранулометрический состав вещества ЗУА-1 описан только по

Таблица 1. Способы и приборы для оценки гранулометрических составов вещества СО золы (с указанием года исследования)

Шифр и номер СО по Госреестру РФ	Способ и год измерения гранулометрического состава				
	Ситование [9]		Лазерная дифракция		
	Набор сит Fritsch	Виброгрохот Analysette 3	Analysette 22 или Analysette 22 COMPACT [9]	MicroSizer 201C [10]	HELOS [11]
ЗУК-1 № 7125-1994	Ситовой анализ в водной среде, 1991	Не применяли	1991; 2013	Не применяли	2013; 2014
ЗУА-1 № 7177-1995			2013		
ЗУК-2 № 9237-2008	Ситовой анализ на воздухе, 2007	2007	2013	2007	

данным ситования в водной среде [5]. Гранулометрический состав порошка ЗУК-2 [4] определен при ситовании в воздушной среде на виброгрохоте Analysette 3 [9] и на лазерном анализаторе MicroSizer 201C в водной среде [10] для фракции крупностью <50 мкм.

В последние годы стали применять высокопроизводительные приборы для измерения гранулометрического состава порошковых проб в широком диапазоне размеров в воздушной среде [11]. Появилась возможность сравнить результаты новых измерений с ранее полученными данными, выбрать экспрессный способ оценивания гранулометрического состава и оценить современное состояние порошковых материалов ГСО. Поэтому задачи выполненного исследования включали:

уточнение и представление в единой шкале гранулометрических составов техногенных СО золы углей из коллекции ИГХ СО РАН; выявление возможных при длительном хранении изменений материала стандартных образцов; оценку масс представительных навесок СО по данным прямого метода анализа вещества – дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с анализатором МАЭС [12].

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Микроанализатор Analysette 22 COMPACT (Компания Fritsch) [8] использует принцип рассеивания электромагнитных волн, создаваемых сходящимся лазерным лучом, от взвешенных в жидкости частиц. Порошковая проба (0,1 до 2 см³) помещается в ультразвуковую ванну, наполненную жидкостью. Так как процессы сольватации и гидратации твердых частиц в жидких средах могут искажать реальные размеры частиц, порошок перемешивается механически и с помощью ультразвука, после чего полученная суспензия поступает в измерительную кювету. Лазерный луч сканирует суспензию в кювете, отклоняясь на определенный угол в зависимости от диаметра и оптических свойств частиц. Собирающая линза фокусирует рассеянный свет в фокальной плоскости. Зарегистрированный многоканальным детектором спектр обрабатывается в программном обеспечении "LaPaSS" с использованием фурье-преобразования. Расчет функции распределения частиц по размерам проводится на основе теории Фраунгофера. Диапазон измерения составляет 0,1 до 300 мкм. Измерения гранулометрического состава на лазерном анализаторе Analysette 22 COMPACT (Компания Fritsch) [7]

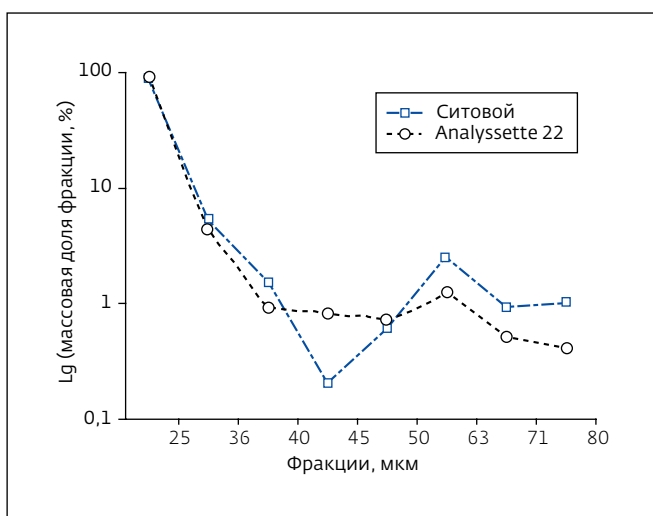


Рис.1. Гранулометрические составы ЗУК-1, полученные двумя способами [5]

Таблица 2. Операционные условия измерения гранулометрических составов материала СО

Лазерный микроанализатор	Analysette 22 COMPACT		HELOS/BR	
Система диспергирования	Compact Wet		RODOS/M	
Диапазон измерений, мкм	0,3–300		0,5/0,9 ... 175	
Число каналов	62		Не задается в программе	
Линза	Не задается в программе		R3: $f = 100$ мм	
Подача образца	Ультразвуковая ванна		Воронка	
	Ультразвук	Да	Высота воронки, мм	2
		Внутренний диаметр инжектора, мм	4	
	Скорость мешалки, %	2	Скорость подачи VIBRI, %	50
Настройка давления, бар		2,5		
Время очистки кюветы до измерения, с	60		Не задается в программе	
Время очистки кюветы после измерения, с	60		Не задается в программе	
Временная выдержка, с	Не задается в программе		0,1	
Условия запуска измерения, оптическая плотность, %	> 1		≥ 1	
Условия остановки измерения, оптическая плотность, %	Не задается в программе		3 с $\leq 1\%$ или 10 с реального времени	
Число измерений на одну порцию	3		1	
Число измеренных порций образца	5		3–5	
Оптическая концентрация, %	Для массы любого СО, мг		Для массы любого СО, мг	
	9,8–10,2	10	5,7–11,1	ЗУК-1
	19,8–20,2	20	10,2–20,4	ЗУК-2
	29,8–30,2	30	5,3–15	ЗУА-1
Время измерения, с	420		2,6–3,0	
Метод обработки результатов	Fraunhofer		FREE (Fraunhofer)	

выполняли в водной среде в операционных условиях, указанных в табл.2.

Принцип действия лазерного дифракционного анализатора HELOS (Компания Sympatec) [11] основан на дифракции в параллельных лазерных лучах длиной волны 632,8 нм для всего диапазона частиц от 0,1 до 8750 мкм. Прибор имеет модульную конструкцию, позволяющую комплектовать один анализатор с разными блоками для измерения порошков и гранул в исходном сыпучем состоянии, суспензий и эмульсий, а также аэрозолей и спреев. Каждый из восьми измерительных модулей анализатора для высокой точности и разрешения распределения по размерам частиц использует специально сконструированный фурье-объектив, устанавливаемый через программное обеспечение. Точный

полукруглый (180°) мультиэлементный фотодетектор с автовыравниванием для оптимального отображения дифракционных картин особенно эффективен для несферических частиц. Диаметр лазерного луча автоматически адаптируется к размерам исследуемых гранул, а комбинации от двух до восьми диапазонов измерения могут быть объединены опционально в одно распределение по размерам частиц. Обработка измерений основана на теории Фраунгофера, когда результат не зависит от различных оптических параметров. Метод обеспечивает точность измерений с типичным отклонением $\pm 1\%$ относительно эталонного метра, гарантируя высокое разрешение и воспроизводимость результатов в сочетании с высокой скоростью получения данных, благодаря стандартизованному про-

Таблица 3. Гранулометрические составы СО, измеренные на лазерном анализаторе HELOS в зависимости от массы навески (n=3)

Образец		ЗУК-1		ЗУК-2		ЗУА-1	
Плотность, г/см ³		1500		2200		2400	
Навеска, г		0,500	1,000	0,500	1,000	0,500	1,000
Фракция (%), мкм	<10	63,51 ± 0,66	63,99 ± 0,22	71,09 ± 0,26	71,40 ± 0,06	54,10 ± 0,37	54,86 ± 0,16
	10–25	27,32 ± 0,29	27,03 ± 0,25	18,38 ± 0,36	17,91 ± 0,12	29,60 ± 0,19	28,89 ± 0,20
	25–40	6,94 ± 0,27	6,84 ± 0,10	7,44 ± 0,06	7,50 ± 0,03	12,64 ± 0,12	12,33 ± 0,07
	40–60	2,13 ± 0,10	2,05 ± 0,10	2,95 ± 0,09	3,04 ± 0,03	3,58 ± 0,06	3,81 ± 0,33
	60–80	0,10 ± 0,01	0,09 ± 0,03	0,14 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,05
	80–100	0	0	0	0	0	0
	>100	0	0	0	0	0	0

Таблица 4. Результаты измерения гранулометрических составов СО золы углей на анализаторе HELOS

СО	Дата и число измерений		Масса навески, г	Фракция, мкм; распределение, %				
				<25	25–40	40–50	50–63	>63
ЗУК-1	ноябрь 2013	3	Нет данных	90,27	7,39	1,72	0,58	0,05
	декабрь 2013	3		89,40	7,96	1,93	0,63	0,09
	сентябрь 2014	6	0,5 и 1,0	90,92	6,88	1,76	0,59	0,04
ЗУА-1	ноябрь 2013	3	Нет данных	82,57	12,73	3,45	1,12	0,16
	декабрь 2013	3		81,45	12,38	3,62	1,77	0,77
	сентябрь 2014	6	0,5 и 1,0	83,73	12,48	2,98	0,78	0,10
ЗУК-2	ноябрь 2013	3	Нет данных	87,07	7,73	2,77	1,69	0,75
	декабрь 2013	3		86,89	7,70	2,83	1,77	0,82
	сентябрь 2014	6	0,5 и 1,0	89,31	7,50	2,18	0,91	0,07

граммному обеспечению. Для описания размеров частиц порошков стандартных образцов состава техногенных сред из табл.1 использовали модуль воздушного диспергирования RODOS/M и вибрационный модуль подачи VIBRI (Компания Sympatec) [11]. Проводили оптимизацию параметров, зависящих от диапазонов размера частиц порошков и плотности материала: номер линзы, давление подачи образца и т.д. Расчеты гранулометрических составов выполняли в режиме FREE (параметронезависимая теория по Фраунгоферу). Операционные условия измерений приведены в табл.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новые данные измерения гранулометрического состава СО золы энергетических углей (табл.1) получены на лазерных дифракционных анализаторах Analysette 22 COMPACT (Fritsch) [8] и HELOS (Sympatec) [11].

Изучено влияние массы анализируемой навески на результаты измерений гранулометрического состава при использовании разных анализаторов. На рис.2 сопоставлены распределения частиц по крупности для навесок трех ГСО массой 10, 20 и 30 мг, полученные на приборе Analysette 22 COMPACT. Для указанных масс в ячейке прибора удается получить стабильную суспензию. Оказалось, что с увеличением навески доля фракций < 25 мкм уменьшается и одновременно увеличивается доля более крупных фракций. Однако выход фракций, таких как 25–40 мкм и 50–63 мкм существенно ниже, чем при ситовом анализе, который использовали для изучения крупности порошков при изготовлении СО в 1991 году. Наблюдаемые отличия, вероятно, могут быть объяснены слипанием частиц между собой из-за плохой смачиваемости мелких частиц (гидрофобность угля) даже при небольшом увеличении массы навески. Таким

образом, установлено, что при использовании микроанализатора Analysette 22 COMPACT оценка гранулометрического состава зависит от массы навески и природы вещества.

Аналогичные измерения выполнены для оценки гранулометрического состава ГСО на анализаторе HELOS для масс навесок 0,5 и 1,0 г в условиях сухого диспергирования (табл.3). Различие плотности порошков СО разного минерального состава не повлияло на условия измерения размеров частиц. Для всех СО разность процентного содержания частиц в одних и тех же классах крупности для навесок разной массы и плотности не превысила 1,0%. Это свидетельствует о высокой точности измерений крупности частиц на анализаторе HELOS и отсутствии зависимости результата измерения от массы навески для изучаемых веществ различной насыпной плотности.

Для оценки стабильности измерений лазерного дифракционного анализатора HELOS/BR и уточнения гранулометрического состава порошков золы энергетических углей ЗУК-1, ЗУА-1 и ЗУК-2 измерения из различных навесок были повторены три раза с ноября 2013 по сентябрь 2014 года (табл.4). Полученные временные распределения хорошо повторяются для всех ГСО. Сравнение результатов измерений, выполненных на лазерных микроанализаторах Analysette 22 COMPACT и HELOS/BR для навесок образцов ЗУК-1, ЗУА-1 и ЗУК-2, указывает на существующие отличия в оценках гранулометрических составов в классах частиц > 45 мкм (рис.3, табл.5).

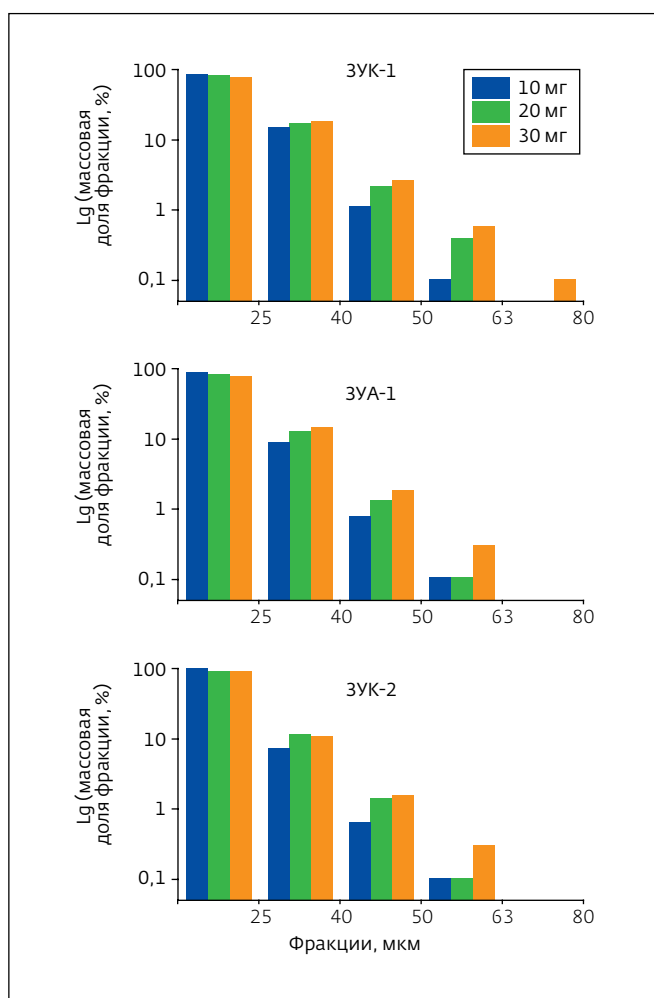


Рис.2. Сравнение гранулометрических составов по результатам измерений для навесок различной массы (n=5) на приборе Analysette 22 COMPACT

Таблица 5. Гранулометрический состав СО золы углей: данные, приведенные в паспортах, и результаты новых измерений

СО	Данные паспорта и новых измерений	Количество и массы навесок, г		Фракция, мкм; распределение, %				
				<25	25-40	40-50	50-63	>63
ЗУК-1	Паспорт	Нет данных		89,5	6,0	1,2	1,8	1,5
	Analysette 22 COMPACT	0,01	40	86,9±1,8	12,2±1,5	0,8±0,3	0,10±0,05	0
	HELOS BR	0,5; 1,0	6	90,92±0,18	6,68±0,11	1,76±0,02	0,59±0,07	0,05±0,01
ЗУА-1	Паспорт	Нет данных		79,29	16,30	1,95	1,73	0,73
	Analysette 22 COMPACT	0,01	40	89,7±1,3	9,6±1,1	0,6±0,2	0,10±0,05	0
	HELOS BR	0,5; 1,0	6	83,73±0,18	12,48±0,16	2,98±0,03	0,73±0,06	0,08±0,03
ЗУК-2	Паспорт (Analysette 3)	Нет данных		60,1		13,1	18,0	8,8
	Analysette 22 COMPACT	0,01	40	91,3±1,5	7,9±1,2	0,7±0,2	0,10±0,05	0
	HELOS BR	0,5; 1,0	6	89,31±0,10	7,61±0,04	2,16±0,03	0,91±0,03	0,01±0,001

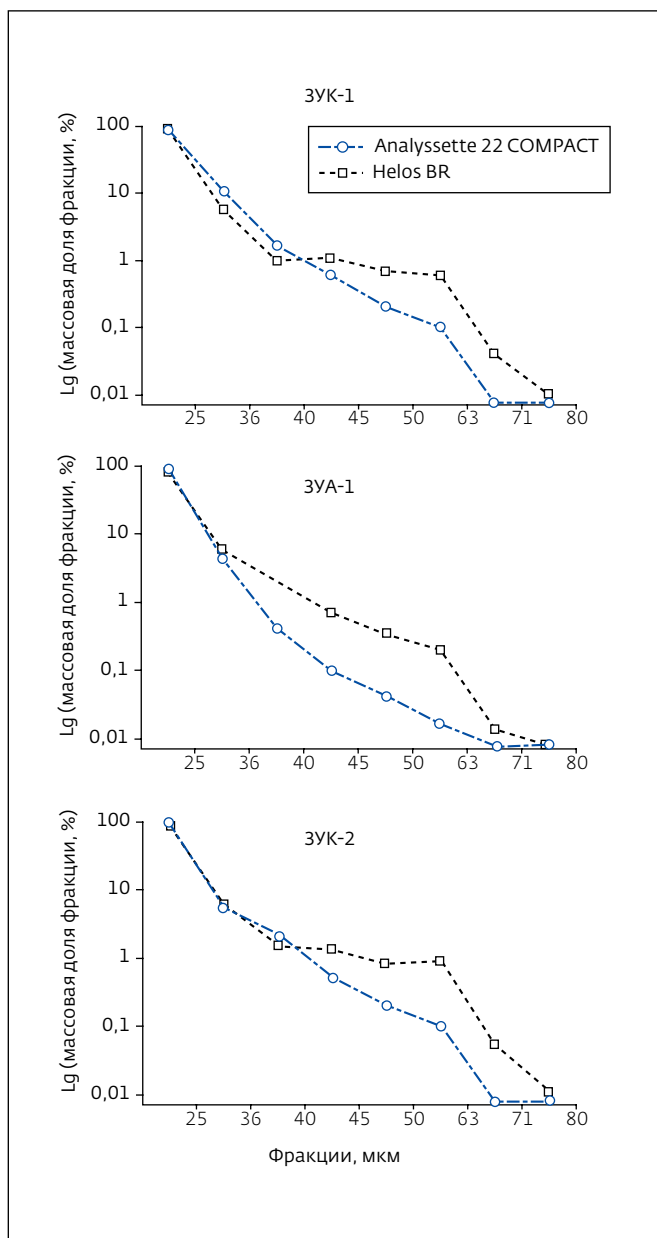


Рис.3. Гранулометрические составы СО золы углей по данным Analysette 22 COMPACT и HELOS BR

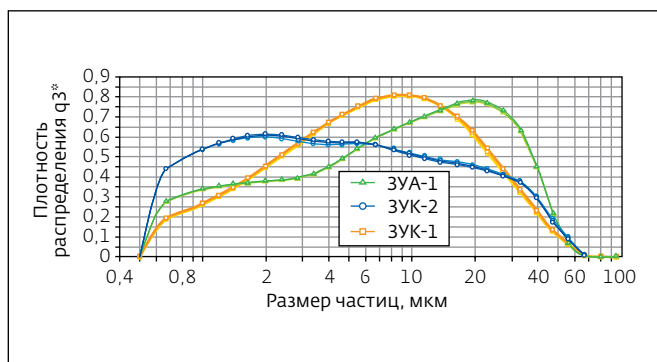


Рис.4. Распределение частиц в порошках стандартных образцов золы энергетических углей (навеска 0,5 г)

Итоговые оценки гранулометрических составов ГСО золы углей и паспортные данные представлены в табл.5. Для прибора Analysette 22 COMPACT среднее значение определено для массы 0,40 г, для анализатора HELOS средний результат характеризует навески 0,5 и 1,0 г. Измерения, полученные на виброгрохоте Analysette 3 и приведенные в паспорте ЗУК-2, не повторились на разных приборах ни для одной из размерных фракций. Для ЗУК-1 и ЗУА-1 новые данные для трех наиболее мелких фракций очень близки, но существенные расхождения получены для классов >40 мкм. Расхождения в новых данных по сравнению с паспортными для ЗУК-1 составили менее 1,4% в разных размерных классах; для ЗУА-1 максимальные различия получены для фракции <25 мкм – +10,3% и для фракции 25–40 мкм – –3,8%. Одной из возможных причин установленных расхождений может быть неравномерность распределения малого числа крупных частиц (<1%) в материале образцов.

Существенные отличия наблюдаются также для образцов при сравнении с паспортными данными. К числу причин расхождений новых и паспортных данных следует отнести отсутствие информации о влиянии массы навески на результаты оценивания гранулометрического состава и качестве градуировки по размерам прибора Analysette 22 [5].

На кривых распределения частиц по размерам (рис.4) наблюдается несколько максимумов, соответствующих преобладающим количествам близких по твердости фаз. Максимальный выход дает фракция с размером частиц 8–10 мкм для ЗУК-1; 20 мкм – для ЗУА-1 и 2 мкм – для ЗУК-2. Материал образца алюмосиликатного состава ЗУА-1 характеризуется более крупными частицами по сравнению с силикатным составом образца ЗУК-1 и высококарбонатной золой ЗУК-2. Многомодальные распределения наглядно отражают различия в химическом составе макрокомпонентов золы при максимальной вариабельности массовых долей кремния, алюминия, кальция, CO₂ и величины потерь после прокаливании (табл.6, выделены жирным шрифтом). Однако новые измерения гранулометрических составов измельченного техногенного вещества золы углей не могут исказить результаты химического анализа, так как ранее полученные и новые данные свидетельствуют о том, что для всех образцов частицы размером <50 мкм составляют более 95%. Аналогичные

Таблица 6. Массы представительных навесок ГСО золы углей

Элемент	Ед. измерения содержания	ЗУК-1 (ГСО 7125-1994)			ЗУА-1 (ГСО 7177-1995)			ЗУК-2 (ГСО 9237-2008)			
		A ± Δ _A	Представительная навеска, г		A ± Δ _A	Представительная навеска, г		A ± Δ _A	Представительная навеска, г		
			[5]	данная работа		[5]	данная работа		[4]	данная работа	
Si	% мас.	16,72 ± 0,14	0,22	0,10	27,40 ± 0,12	0,24	0,26	7,29 ± 0,14	0,40	0,075	
Al		3,59 ± 0,07	0,14	0,14	14,32 ± 0,17	0,32	0,33	5,13 ± 0,11	0,40	0,05	
Mg		4,02 ± 0,06	0,22	0,23	0,89 ± 0,05	0,53	0,51	3,30 ± 0,12	0,40	0,12	
Ca		14,93 ± 0,15	0,39	0,15	3,48 ± 0,13	0,32	0,38	31,20 ± 0,36	0,40	н/д	
Fe _{общ}		4,40 ± 0,06	0,24	0,15	3,84 ± 0,08	0,32	0,12	3,57 ± 0,07	0,40	0,075	
Na		0,163 ± 0,015	0,14	0,14	0,104 ± 0,007	0,36	0,075	0,497 ± 0,037	0,40	0,05	
K		0,423 ± 0,017	0,22	0,075	0,49 ± 0,025	0,28	0,15	0,104 ± 0,025	0,40	0,05	
Mn		0,728 ± 0,004	0,14	0,10	0,046 ± 0,003	0,32	0,075	0,17 ± 0,01	0,40	0,10	
Ti		0,210 ± 0,006	0,28	0,075	0,36 ± 0,01	0,32	0,10	0,354 ± 0,012	0,40	0,28	
Ba		0,225 ± 0,023	0,31	0,10	0,028 ± 0,004	0,53	0,15	0,86 ± 0,09	0,40	0,05	
Sr		0,33 ± 0,03	0,34	н/д	403 ± 33	0,32	н/д	0,83 ± 0,07	0,40	н/д	
S _{общ}		0,17 ± 0,01	0,39	н/д	0,072	н/д	н/д	3,48 ± 0,03	0,40	н/д	
CO ₂		13,20 ± 0,25	0,53	н/д	0,12	н/д	н/д	2,9 ± 0,5	0,40	н/д	
ППП		21,29	н/д	н/д	0,56	н/д	н/д	8,5 ± 0,2	н/д	н/д	
P		10 ⁻⁴ % мас.	257 ± 13	0,56	0,075	279	н/д	0,075	105 ± 22	0,40	0,075
Ag			0,16 ± 0,03	0,60	0,075	0,15	н/д	0,15	0,2	0,40	0,05
As	10		н/д	0,15	9,3*	н/д	0,15	8	0,40	0,10	
B	97 ± 14		0,60	0,075	440	н/д	0,075	70*	0,40	0,05	
Be	2,9 ± 0,5		0,22	н/д	11 ± 2	0,40	0,10	2,9 ± 0,5	0,40	н/д	
Bi	<0,5*		н/д	0,10	2,1	н/д	0,10	0,53*	0,40	0,05	
Cd	<0,4*		н/д	0,15	0,55*	н/д	н/д	0,2*	0,40	0,15	
Co	16 ± 2		0,24	0,10	25 ± 4	0,24	0,10	26 ± 2	0,40	0,05	
Cr	45 ± 5		0,34	0,075	99 ± 8	0,57	0,075	42 ± 4	0,40	0,05	
Cu	45 ± 7		0,22	0,10	176 ± 18	0,24	0,075	51 ± 7	0,40	0,12	
Ga	9 ± 1		0,43	0,15	21	н/д	0,15	15 ± 3	0,40	0,10	
Ge	2,3 ± 0,4		0,39	0,075	2,7	н/д	0,075	6	0,40	0,05	
La	10 ⁻⁴ % мас.		20 ± 3	0,14	н/д	70 ± 10	0,32	0,10	20 ± 2	0,40	н/д
Li			32 ± 4	0,43	0,15	96 ± 9	0,40	0,15	9	0,40	0,10
Mo		1,4 ± 0,2	0,60	0,10	7,4 ± 1,3	0,57	0,15	3,0 ± 0,9	0,40	0,10	
Nb		8,4 ± 1,5	0,34	0,10	34 ± 6	0,60	0,10	7,8 ± 1,1	0,40	0,10	
Ni		49 ± 6	0,22	0,10	66 ± 10	0,32	0,075	68 ± 8	0,40	0,05	
Pb		13 ± 3	0,53	0,075	35 ± 6	0,57	0,15	22 ± 4	0,40	0,05	

Элемент	Ед. измерения содержания	ЗУК-1 (ГСО 7125-1994)			ЗУА-1 (ГСО 7177-1995)			ЗУК-2 (ГСО 9237-2008)		
		$A \pm \Delta_A$	Представительная навеска, г		$A \pm \Delta_A$	Представительная навеска, г		$A \pm \Delta_A$	Представительная навеска, г	
			[5]	данная работа		[5]	данная работа		[4]	данная работа
Sb	10 ⁻⁴ % мас.	<1*	н/д	0,10	2,8*	н/д	0,075	3,0 ± 0,5	0,40	0,05
Sn		2,7 ± 0,5	0,56	0,075	11 ± 2	0,40	0,10	3,2 ± 0,2	0,40	0,05
Tl		<1*	н/д	0,15	<2*	н/д	0,15	0,4	0,40	0,10
V		61 ± 8	0,53	0,075	145 ± 15	0,40	0,075	63 ± 7	0,40	0,05
W		1,1	н/д	0,10	3,7	н/д	0,10	1,4*	0,40	0,15
Y		29 ± 4	0,22	н/д	87 ± 17	0,28	0,10	15 ± 2	0,40	н/д
Zn		65 ± 7	0,31	0,15	77 ± 13	0,32	0,075	76 ± 6	0,40	0,10
Zr		119 ± 15	0,60	0,075	330 ± 20	0,36	0,075	130 ± 20	0,40	0,05

A – аттестованное (рекомендованное) содержание элемента; $\pm \Delta_A$ – границы абсолютной погрешности аттестованного (рекомендованного) значения; жирным шрифтом отмечены макрокомпоненты золы; курсивом – рекомендованные содержания элементов; * – значение соответствует медиане выборки данных; н/д – нет данных.

выводы получены для вещества природных СО магматических и метаморфических пород и осадков озера Байкал [13].

Дополнительным свидетельством, подтверждающим удовлетворительную однородность порошков, также являются новые массы минимальных представительных навесок материала ГСО состава золы энергетических углей (табл.6). Их значения рассчитаны согласно [6] по данным прямого метода анализа – дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с анализатором МАЭС [12]. Измерения проведены для 32–35 элементов в навесках 0,05; 0,075; 0,10; 0,12 и 0,15 г каждого образца золы углей. Показано, что для большинства аттестованных и рекомендованных элементов представительные навески составили 0,05–0,10 г и оказались существенно меньше, чем рассчитанные по данным химических методов анализа и указанные в паспортах.

ВЫВОДЫ

Применение лазерного дифракционного анализатора HELOS с воздушным диспергированием сыпучих материалов для точного и экспрессного измерения гранулометрических составов порошкового вещества стандартных образцов состава техногенных сред наиболее эффективно по сравнению с другими использованными способами и приборами аналогичного назначения.

Зависимость результатов измерения гранулометрического состава от массы порошка различного минерального состава и плотности установлена для лазерного дифракционного анализатора Analysette 22 COMPACT и не выявлена для лазерного дифракционного анализатора HELOS.

Многомодальные распределения частиц по размерам наглядно отражают различия в минеральном и химическом составе исследованных СО, а также индивидуальные особенности минеральных фаз каждого порошка.

Показано, что гранулометрический состав золы энергетических углей (ЗУК-1 и ЗУА-1) за прошедшие 25 лет с момента приготовления их вещества не изменился.

Однородность вещества изученных стандартных образцов подтверждена малыми величинами представительных навесок (0,050–0,100 г) для широкого круга элементов, которые можно определять из небольших навесок современными инструментальными аналитическими методами.

Представленные данные о гранулометрических составах и представительных массах ГСО золы углей гарантируют правомерность их использования по целевому назначению: для градуирования и аттестации аналитических методик, контроля точности результатов определения элементного и компонентного составов техногенных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Tomczak A.** What to watch in 2014: Policy developments that will shape the coal industry //Cornerstone. The Official Journal of the World Coal Industry. 2014. V. 2. Issue 1. P. 19-25.
2. **Кизельштейн Л.Я., Дубов И.В., Шпицглюз А.Л., Парада С.П.** Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
3. **Лонцих С.В., Петров Л.Л.** Стандартные образцы состава природных сред. – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1988. 277 с.
4. Каталог стандартных образцов [Электронный ресурс] // ИГХ СО РАН [сайт]. URL: www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html (дата обращения 03.06.2014).
5. **Petrov L.L., Kornakov Yu.N., Persikova L.A., Malykh V.V.** Two New Multi-elemental Reference Materials of Coal Ash Composition // Analyst. 1997. V. 122. P. 1275-1281.
6. ГОСТ Р 8.694-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик / ISO Guide 35:2006 Reference materials – General and statistical principles for certification (MOD).
7. ГОСТ Р 8.691-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Содержание паспортов и этикеток / ISO Guide 31:2000 Reference Materials – Contents of Certificates and Labels (MOD).
8. **Roelandts I.** Geological reference materials // Spectrochemical Acta. 1989. V. 44B. № 1. P. 5-29.
9. Fritsch [сайт]. URL: www.fritsch-sizing.ru (дата обращения 03.12.2014).
10. ЗАО "Научные приборы" [сайт]: URL: www.sinstr.ru (дата обращения 03.12.2014).
11. Sympatec [сайт]. URL: www.sympatec.com (дата обращения 08.06.2014).
12. **Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Забанов Ю.А., Бусько А.Е.** Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1(II). С. 22-29.
13. **Васильева И.Е., Таусенев Д.С., Бусько А.Е., Земляноко П.В., Шабанова Е.В., Забанов Ю.А., Манохина С.Н.** Изучение гранулометрического состава порошков стандартных образцов природных сред // Стандартные образцы. 2015. № 1. С. 39-49.